

Н. М. ЭМАНУЭЛЬ
Д. Г. КНОРРЕ

КУРС ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

ИЗДАНИЕ 4-е,
ПЕРЕРАБОТАННОЕ И ДОПОЛНЕННОЕ

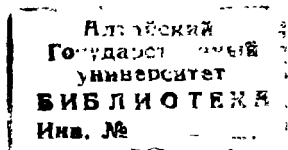
Допущено Министерством
высшего и среднего специального
образования СССР в качестве учебника
для студентов химических факультетов
университетов



МОСКВА
«ВЫСШАЯ ШКОЛА» 1984

ББК 24.5
Э 56
УДК 541.1

Рецензент: чл.-корр. АН СССР И. В. Березин
(Институт биохимии им. А. Н. Баха АН СССР)



Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г.

Э 56 Курс химической кинетики: Учебник для хим. фак. ун-тов. — 4-е изд., перераб. и доп. — М.: Высш. шк., 1984. — 463 с., ил.

В пер.: 1 р. 40 к.

В учебнике изложены основные понятия и методы химической кинетики, теория элементарных химических реакций, кинетические закономерности реакций простых типов, сложных многостадийных реакций, каталитических и цепных процессов. Новое издание учебника (предыдущее вышло в 1974 г.) дополнено современной теорией мономолекулярных реакций, представлениями о динамике бимолекулярных процессов, о роли орбитальной симметрии в элементарных реакциях. Расширено изложение основных экспериментальных методов химической кинетики — физических методов регистрации компонентов реакции, методов изучения кинетики быстро протекающих процессов.

Э $\frac{180500000-220}{001(01)-84}$ 95-84

ББК 24.5
541

© Издательство «Высшая школа», 1974

© Издательство «Высшая школа», 1984, с изменениями

Предисловие

Химическая кинетика — учение о химическом процессе, его механизме и закономерностях развития во времени.

Начало систематических исследований скорости химических превращений положено работами Н. А. Меншуткина в конце 70-х годов XIX в. В 80-х годах Я. Вант-Гофф и С. Аррениус сформулировали основные законы, управляющие протеканием простых химических реакций, и дали трактовку этих законов, исходя из молекулярно-кинетической теории. Дальнейшее развитие этих работ привело к созданию в 30-х годах XX в. Г. Эйрингом и М. Поляни на базе квантовой механики и статистической физики первой теории абсолютных скоростей реакций — метода активированного комплекса. Эта теория впервые открыла перспективы расчета скоростей простых (элементарных) реакций, исходя из свойств реагирующих частиц.

Параллельно с этим в начале XX в. развивались работы по изучению кинетики сложных реакций. Среди первых работ в этой области были исследования А. Н. Баха и Н. А. Шилова по реакциям окисления. Большую роль в разработке общих методов изучения сложных реакций сыграли работы М. Боденштейна. Предложенный им метод квазистационарных концентраций лежит в основе математического анализа большого числа классов сложных реакций, в том числе цепных неразветвленных реакций. Выдающимся достижением теории сложных химических процессов явилась созданная в 30-х годах XX в. Н. Н. Семеновым общая теория цепных реакций. Широкие исследования механизма сложных химических процессов, особенно цепных реакций, были выполнены С. Н. Хиншельвудом.

В последние десятилетия в значительной мере расширились возможности экспериментального исследования кинетики химических процессов в связи с развитием ряда физических методов, в первую очередь спектроскопических и радиоспектроскопических, позволяющих непосредственно, без проведения сложных химических анализов, наблюдать и регистрировать ход химического превращения, в том числе накопление и расходование промежуточных частиц. Стали доступны количественному исследованию быстро протекающие химические процессы, заканчивающиеся за малые доли секунд, вплоть до пикосекундных реакций. Уникальные возможности для исследования сложных химических превращений в многокомпонентных системах открыли новые высокоэффективные методы разделения сложных смесей, в первую очередь газо-жидкостная хроматография, а в последние годы также жидкостная хроматография под высоким давлением.

Огромное значение для современной химической кинетики имеет интенсивное развитие вычислительной техники, появление быстродействующих электронно-вычислительных машин. Благодаря им стало возможно вести статистическую обработку больших мас-

сиров экспериментальных данных по кинетике химических превращений, использовать для нахождения кинетических параметров, характеризующих отдельные стадии превращений, сложные, требующие большого объема вычислительной работы процедуры минимизации функций отклонения, рассчитывать протекание процессов, описываемых системами большого числа дифференциальных и алгебраических уравнений. Появилась возможность расчета процессов, осложненных неравномерным распределением температур и концентраций исходных и промежуточных частиц в химических реакторах, т. е. математического моделирования реакторов. Использование ЭВМ существенно расширило возможности квантовой механики и статистической физики для углубленного понимания природы элементарных реакций, лежащих в основе любого химического превращения.

В предлагаемом курсе изложены теоретические основы кинетики гомогенных химических реакций. Основное внимание уделено возможно более полному и строгому выявлению физического смысла рассматриваемых явлений и закономерностей, строгому изложению основных понятий, определений и выводов. В курсе, как правило, не фигурируют предварительные выводы из научных исследований, не апробированные мировой наукой.

Все основные теоретические положения и не слишком громоздкие расчетные методы химической кинетики, излагаемые в курсе, иллюстрируются конкретными примерами. В основу этих примеров положены экспериментальные данные различных авторов. Однако при обработке этих данных были исключены некоторые специальные, не общепринятые приемы обработки, нетипичные эмпирические поправки, используемые в некоторых оригинальных работах. В связи с этим численные результаты иногда отличаются от приведенных в оригинальных публикациях.

Поскольку курс посвящен изложению теоретических основ химической кинетики, использование данных по кинетике и механизму конкретных химических реакций носит в основном иллюстративный характер. С многочисленными исследованиями кинетики различных классов химических превращений, а также с разнообразными дискуссионными вопросами читатели могут познакомиться, воспользовавшись списком литературы, приведенным в конце книги.

В четвертом издании сохранена общая структура курса, однако ряд глав существенно переработан и дополнен.

Гл. I, посвященная описанию основных типов частиц, участвующих в химическом превращении, дополнена специальным параграфом, в котором излагаются важнейшие спектроскопические методы исследования молекул, ионов, свободных радикалов и комплексов. В § 4 этой главы введены сведения о процессах образования и превращений ионов в газовой фазе, существенных для понимания механизмов радиационно-химических и плазмохимических реакций.

В гл. II, посвященной основным понятиям химической кинетики,

детально рассмотрен вопрос об экспериментальных методах определения скоростей реакций, в том числе об основных методах исследования кинетики быстро протекающих процессов.

Наиболее существенной переработке подвергнута гл. III, в которой рассматриваются элементарные химические реакции. С более общих позиций, чем в предыдущих изданиях, излагается вопрос о расчете абсолютных скоростей реакций. Метод активированного комплекса (теория переходного состояния) приводится лишь как один из существующих подходов к решению этой задачи. Проанализирован вопрос о границах применимости теории переходного состояния. Даны сведения о новых подходах к расчету абсолютных скоростей реакций — теории мономолекулярных реакций Райса, Рамспергера, Кесселя и Маркуса, о методах расчета динамики газовых бимолекулярных реакций. В § 3 гл. III приводятся основы диффузионной теории бимолекулярных реакций в растворе. При описании основных типов элементарных реакций, в том числе фотохимических реакций, использованы подходы, основанные на рассмотрении орбитальной симметрии и граничных орбиталей. Расширено изложение клеточного эффекта в свободнорадикальных реакциях, где обнаружены такие важные эффекты, как химическая поляризация ядер и влияние магнитного поля на направление превращений свободных радикалов.

Существенно расширена гл. V, посвященная кинетике сложных реакций. Более строго, чем в предыдущих изданиях, изложен вопрос о системе кинетических уравнений, описывающих сложный химический процесс. Излагаются подходы к решению обратной задачи, основанные на процедуре минимизации функции отклонений, рассмотрены некоторые проблемы, возникающие в связи с неоднозначностью этой процедуры. На конкретном примере проиллюстрированы вопросы о числе определяемых из кинетического эксперимента параметров и о зависимости числа определяемых параметров от диапазона измерений. Даны общие подходы к анализу систем реакций первого порядка. Параграф, посвященный изложению метода квазистационарных концентраций, дополнен изложением квазиравновесного приближения в химической кинетике и примерами, демонстрирующими общую методологию упрощения систем кинетических уравнений с помощью квазиравновесного и квазистационарного приближения.

Остальные главы подвергнуты в основном некоторой редакционной переработке и дополнены лишь отдельными, как правило, небольшими, вставками. Так, авторы сочли необходимым ввести в § 3 гл. VI представление о нуклеофильном и электрофильном катализе, гл. VII дополнить сведениями о катализе реакций продолжения цепи ионами переменной валентности. В этой же главе при рассмотрении критических явлений в цепных реакциях дается анализ перехода между двумя устойчивыми стационарными режимами в реакции с вырожденным разветвлением цепей в присутствии ингибитора. Гл. VIII дополнена сведениями о катионной и анионной полимеризации. Для всех трех рассматриваемых типов реакций синтеза

полимеров наряду с выводом выражения для распределения по молекулярным массам выводятся выражения для среднечисловой и среднемассовой молекулярной массы и их отношения, которые являются количественной характеристикой полидисперсности полимеров.

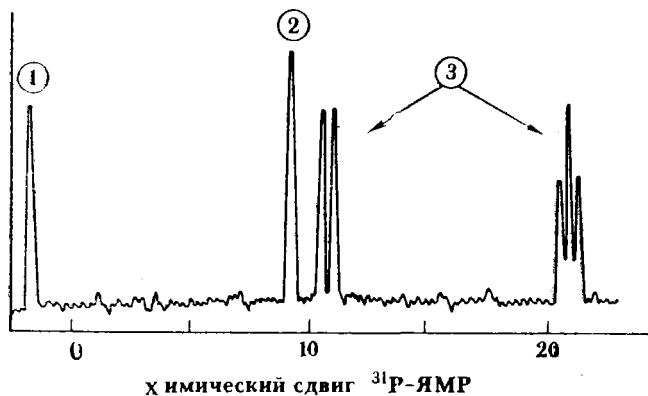
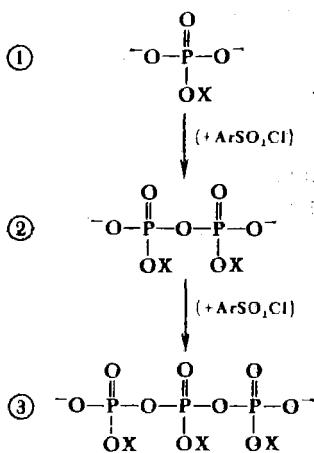
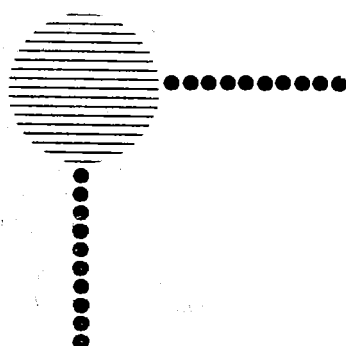
В четвертом издании курса авторы в изложении и в расчетах практически полностью перешли на систему единиц СИ. Лишь в некоторых таблицах энергия активации и некоторые энергетические характеристики химических реакций приведены одновременно в килоджоулях и в килокалориях на моль.

В работе над четвертым изданием большое участие приняли Т. А. Чимитова и И. П. Скибида. Новые материалы, посвященные динамике газовых бимолекулярных реакций, были обсуждены с Л. Ю. Русиным. Ряд вопросов, касающихся теории и возможностей физических методов исследования, обсуждалась с Н. М. Бажинным и Ю. Н. Молиным. С рукописью ознакомились и сделали ряд полезных замечаний И. В. Березин и М. Г. Слинко. Пользуемся возможностью выразить всем им нашу благодарность.

Академик Н. М. Эмануэль
Академик Д. Г. Кнорре

Глава I

Основные типы частиц, участвующих в химическом процессе



Основными участниками химического превращения являются молекулы, свободные атомы и свободные радикалы, ионы и ион-радикалы, различные типы комплексов. Наиболее эффективными методами регистрации их в реакционной смеси в ходе химического превращения являются физические методы, позволяющие регистрировать присутствие этих частиц непосредственно в реакционной смеси. Среди них важное место занимают оптические методы, метод ядерного магнитного резонанса, а для парамагнитных частиц, в том числе свободных атомов и свободных радикалов, — метод электронного парамагнитного резонанса,

§ 1. АТОМ

Любой атом состоит из положительно заряженного ядра и некоторого, определенного для атомов данного элемента, числа электронов. Электронам принадлежит определяющая роль в химических превращениях. Ядра атомов при химических превращениях не претерпевают практически никаких изменений.

Движение электрона не может быть описано в понятиях классической механики, т. е. путем задания функций $q_1(t)$, $q_2(t)$, $q_3(t)$, характеризующих изменение координат q_1 , q_2 , q_3 электрона во времени.

Согласно квантовой механике, можно говорить лишь о вероятности нахождения электрона $d\omega$ в некотором объеме dV пространства с заданными координатами q_1 , q_2 , q_3 . Величина $d\omega/dV = \rho(q_1, q_2, q_3)$ называется *плотностью вероятности*. Функция ρ , определяющая состояние электрона в атоме, заметно отличается от нуля лишь в некоторой ограниченной части пространства вблизи ядра атома. Электрон как бы «размазан» по всей области с плотностью $\rho(q_1, q_2, q_3)$. Эту область часто называют *электронным облаком*.

Электронное облако в атоме может иметь ряд различных, вполне определенных конфигураций, описываемых различными функциями ρ . Возможные конфигурации электронного облака электрона в атоме в принципе могут быть рассчитаны при помощи уравнения Шредингера — основного уравнения квантовой механики. Решение этого уравнения дает набор так называемых *волновых функций* $\Psi(q_1, q_2, q_3)$, связанных с функцией ρ соотношением

$$\rho(q_1, q_2, q_3) = |\Psi(q_1, q_2, q_3)|^2.$$

В соответствии с этим определением волновые функции должны удовлетворять *условию нормировки*

$$\int |\Psi(q_1, q_2, q_3)|^2 dV = 1, \quad (1.1)$$

где интеграл берется по всему пространству, так как вероятность нахождения электрона в какой-либо точке пространства равна единице.

Волновые функции электрона называют часто *атомными орбиталями*.

Орбитали электронов в атоме принято характеризовать тремя квантовыми числами — *главным квантовым числом* n , *азимутальным квантовым числом* l и *магнитным квантовым числом* m . Эти квантовые числа могут иметь только целочисленные значения и удовлетворяют следующим неравенствам:

$$n > 0; \quad 0 \leq l < n; \quad -l \leq m \leq l. \quad (1.2)$$

Каждой комбинации из трех квантовых чисел, удовлетворяющей неравенствам (1.2), соответствует определенная волновая функция Ψ , тем самым, определенная конфигурация электронного облака.

Таблица 1. Волновые функции электрона в атоме водорода (a_0 — так называемый борковский атомный радиус, равный 0,0528 нм)

Квантовые числа			Волновые функции
n	l	m	
1	0	0	$\Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} (a_0)^{-3/2} e^{-r/a_0}$
2	0	0	$\Psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} (a_0)^{-3/2} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0}$
2	1	0	$\Psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} (a_0)^{-5/2} r e^{-r/2a_0} \cos \theta$
2	1	± 1	$\Psi_{2p_x} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} (a_0)^{-5/2} r e^{-r/2a_0} \sin \theta \cos \varphi$
			$\Psi_{2p_y} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} (a_0)^{-5/2} r e^{-r/2a_0} \sin \theta \sin \varphi$
3	0	0	$\Psi_{3s} = \frac{2}{81\sqrt{3\pi}} (a_0)^{-3/2} \left(27 - \frac{18r}{a_0} + \frac{2r^2}{a_0^2}\right) e^{-r/3a_0}$
3	1	0	$\Psi_{3p_z} = \frac{2}{81\sqrt{\pi}} (a_0)^{-5/2} r \left(6 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/3a_0} \cos \theta$
3	1	± 1	$\Psi_{3p_x} = \frac{2}{81\sqrt{\pi}} (a_0)^{-5/2} r \left(6 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/3a_0} \sin \theta \cos \varphi$
			$\Psi_{3p_y} = \frac{2}{81\sqrt{\pi}} (a_0)^{-5/2} r \left(6 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/3a_0} \sin \theta \sin \varphi$
3	2	0	$\Psi_{3d_z^2} = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} (a_0)^{-7/2} r^2 e^{-r/3a_0} (3 \cos^2 \theta - 1)$
3	2	± 1	$\Psi_{3d_{xz}} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} (a_0)^{-7/2} r^2 e^{-r/3a_0} \sin \theta \cos \theta \cos \varphi$
			$\Psi_{3d_{yz}} = \frac{2}{81\sqrt{\pi}} (a_0)^{-7/2} r^2 e^{-r/3a_0} \sin \theta \cos \theta \sin \varphi$
3	2	± 2	$\Psi_{3d_{x^2-y^2}} = \frac{1}{81\sqrt{2\pi}} (a_0)^{-7/2} r^2 e^{-r/3a_0} \sin^2 \theta \cos 2\varphi$
			$\Psi_{3d_{xy}} = \frac{1}{81\sqrt{2\pi}} (a_0)^{-7/2} r^2 e^{-r/3a_0} \sin^2 \theta \sin 2\varphi$

В табл. 1 приведены волновые функции электрона в атоме водорода, соответствующие значениям главного квантового числа $n = 1, 2, 3$ в сферических координатах (рис. 1). Поскольку функции, отвечающие значениям $m \neq 0$, являются комплексными, приведены их линейные комбинации*:

$$\Psi_{\pm m} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_m \pm \Psi_{-m}).$$

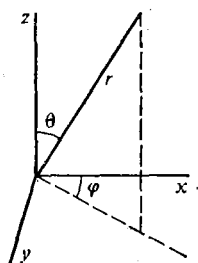


Рис. 1. Связь между сферическими и прямоугольными координатами $x = r \sin \theta \cos \varphi$; $y = r \sin \theta \sin \varphi$; $z = r \cos \theta$

Волновые функции электрона в атоме H представляют собой произведение радиальной (зависящей только от r) и угловой (зависящей только от θ и φ) функций. При $l = 0$ угловая составляющая отсутствует, т. е. волновая функция сферически симметрична. Состояния электрона с $l = 0$ получили название s -состояний. При $l = 1$ угловая составляющая функции легко преобразуется в одну из декартовых координат — x , y или z . Волновые функции в этом случае обладают цилиндрической симметрией относительно одной из координатных осей. Такие состояния называют p -состояниями, причем в виде индекса отмечают ось цилиндрической симметрии. При $l = 2$ (d -состояние) угловые составляющие волновых функций преобразуются в простые комбинации декартовых координат, что также отображается в виде соответствующих индексов. Перед обозначением, характеризующим угловую составляющую волновой функции, обычно ставят номер главного квантового числа, соответствующий рассматриваемой атомной орбитали, и полное обозначение орбитали записывается в виде $1s$ -, $2s$ -, $2p_x$ -орбиталь и т. д.

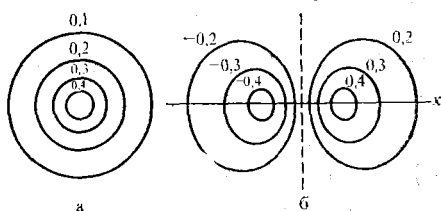


Рис. 2. Контурные $1s$ - (а) и $2p_x$ -орбитали (б)

Для графического изображения волновых функций удобно представить их в виде системы контуров, соответствующих определенным значениям функции. Контурные $1s$ - и $2p_x$ -орбитали представлены на рис. 2.

Другой, более широко употребляемый способ изображения волновых функций — это так называемые полярные диаграммы, на которых изображается угловая часть функции. При этом на исхо-

* Это допустимо, поскольку в атоме водорода энергия электрона в каком-либо состоянии зависит только от главного квантового числа n . Согласно законам квантовой механики если две волновые функции соответствуют одному и тому же значению энергии, то и их линейная комбинация, удовлетворяющая условию нормировки (1.1), является волновой функцией, соответствующей некоторому состоянию электрона.

дцем из ядра радиусе-векторе откладывают точку, соответствующую в определенном масштабе величине угловой части волновой функции. Внутри каждой области, очерчиваемой полярной диаграммой, ставят знак волновой функции. На рис. 3 приведены полярные диаграммы s - и некоторых p - и d -орбиталей.

Для полного описания состояния электрона в атоме помимо атомной орбитали необходимо задать состояние внутреннего момента импульса электрона — *спина*. Спин может иметь две независимые ориентации, которые характеризуются значениями спинового квантового числа $m_s = -1/2$ и $m_s = +1/2$.

При рассмотрении многоэлектронных атомов следует принимать во внимание принцип Паули, согласно которому два электрона в пределах одной системы (в данном случае в одном атоме) не могут находиться в одинаковом состоянии. Поэтому на одной атомной орбитали не может находиться более двух электронов. Два электрона, находящиеся на одной атомной орбитали, должны отличаться ориентацией спина (спины антипараллельны) и называются *спаренными электронами*. Если на какой-либо атомной орбитали находится один электрон, то он называется *неспаренным*.

Каждой комбинации состояний электронов в атомах соответствует определенное значение полной энергии электронов.

Значения энергии, отвечающие различным состояниям атома, называются *энергетическими уровнями* атома. Если несколько различных состояний характеризуются одним и тем же значением энергии, то соответствующий энергетический уровень называется *вырожденным*. Состояние с наименьшей энергией называется *основным*, остальные состояния — *возбужденными*.

Рис. 4. Формирование sp -гибридных орбиталей (полярные диаграммы)

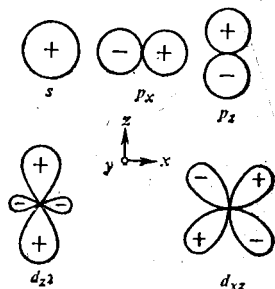
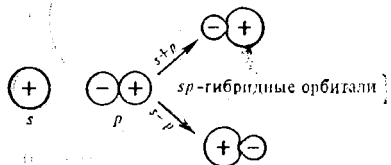


Рис. 3. Полярные диаграммы для s - и некоторых p - и d -орбиталей

Совокупность всех орбиталей, отвечающих одному и тому же главному квантовому числу, называют электронным слоем. На первом электронном слое атома в соответствии с принципом Паули и неравенствами (1.2) может находиться только два электрона в $1s$ -состоянии (два $1s$ -электрона), на втором — по два $2s$ -, $2p_x$ -, $2p_y$ -, $2p_z$ -электрона и т. д. Если электронный слой заполнен, то электроны этого слоя не принимают участия в химических процессах. Поэтому основной интерес с точки зрения химической кинетики представляет строение незаполненного (внешнего) электронного слоя.

Электроны второго и высших электронных слоев могут нахо-

даться не только в s -, p -, d -состояниях, но и в так называемых гибридных состояниях (на *гибридных атомных орбиталях*), которые являются линейными комбинациями исходных атомных орбиталей (см. сноску на с. 10). Простейшим примером гибридных орбиталей могут служить sp -гибридные орбитали, например

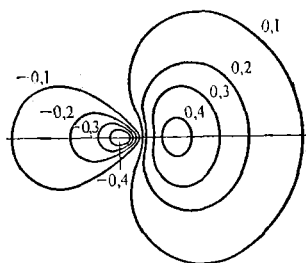


Рис. 5. Контуры sp^3 -гибридных орбиталей

На рис. 4 приведены полярные диаграммы этих орбиталей. Сохраняя цилиндрическую симметрию относительно оси, новые орбитали имеют существенно повышенную электронную плотность в одном из направле-

ний вдоль оси симметрии, т. е. являются ориентированными, в данном случае в двух противоположных направлениях. Аналогично можно записать волновые функции для sp^2 -гибридных орбиталей, образуемых комбинацией одной Ψ_s и двух Ψ_p волновых функций:

$$\Psi_{sp_x p_y}^{(1)} = \sqrt{\frac{1}{3}} \Psi_s + \sqrt{\frac{2}{3}} \Psi_{p_x};$$

$$\Psi_{sp_x p_y}^{(2)} = \sqrt{\frac{1}{3}} \Psi_s - \sqrt{\frac{1}{6}} \Psi_{p_x} + \sqrt{\frac{1}{2}} \Psi_{p_y};$$

$$\Psi_{sp_x p_y}^{(3)} = \sqrt{\frac{1}{3}} \Psi_s - \sqrt{\frac{1}{6}} \Psi_{p_x} - \sqrt{\frac{1}{2}} \Psi_{p_y}.$$

Эти функции ориентированы в плоскости Oxy по трем направлениям под углом 120° друг к другу. Орбитали, полученные гибридизацией одной s - и трех p -орбиталей (sp^3 -гибридные атомные орбитали), направлены от центра к вершинам тетраэдра. Эти орбитали, так же, как и sp -гибридные орбитали, сохраняя цилиндрическую симметрию, имеют преимущественную ориентацию в одном из направлений оси симметрии. В качестве примера на рис. 5 приведена контурная диаграмма одной из гибридных sp^3 -орбиталей. Еще большее разнообразие гибридных орбиталей возможно для состояний с $n = 3$, так как в гибридизации могут принимать участие d -электроны.

§ 2. МОЛЕКУЛЫ. ПРИРОДА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Молекулы представляют собой образования, состоящие из одинаковых или различных атомов, способные к более или менее длительному существованию в виде индивидуального химического вещества. Последнее обстоятельство отличает молекулы от других атомных образований, например ионов, которые хотя и могут быть в ряде случаев вполне устойчивыми, но взятые сами по себе в от-

существование соответствующих противоположно не могут образовать какое-либо вещество.

Атомы в молекуле удерживаются силами химических связей. Образование химической связи происходит в результате взаимодействия электронов внешних электронных слоев атомов.

При сближении двух атомов их электроны оказываются в поле двух ядер и атомные орбитали объединяются в молекулярные орбитали. В первом приближении можно представить молекулярные орбитали в виде линейных комбинаций атомных орбиталей (приближение ЛКАО), из которых они образуются. Например, при сближении двух атомов Н их $1s$ -орбитали (см. табл. I) превращаются в две молекулярные орбитали, которые в приближении ЛКАО записываются в виде

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2+S}} (\Psi_{1s}^{(1)} + \Psi_{1s}^{(2)}) = [\pi a_0^3 (2+S)]^{-1/2} (e^{-r_1/a_0} + e^{-r_2/a_0});$$

$$\Psi^* = \frac{1}{\sqrt{2-S}} (\Psi_{1s}^{(1)} - \Psi_{1s}^{(2)}) = [\pi a_0^3 (2-S)]^{-1/2} (e^{-r_1/a_0} - e^{-r_2/a_0}),$$

где r_1, r_2 — расстояние до первого и второго ядра, а множители $1/\sqrt{2 \pm S}$ вводятся для выполнения условия нормировки (I.1), причём

$$S = \int \Psi_{1s}^{(1)} \Psi_{1s}^{(2)} dV. \quad (I.3)$$

Поскольку r_1 и r_2 в каждой точке пространства являются функциями ее координат и расстояния R между ядрами *, Ψ и Ψ^* являются функциями координат и содержат R в качестве параметра.

Интеграл S , как видно из (I.3), заметно отличается от нуля лишь в случае, если имеется область пространства, где Ψ_1 и Ψ_2 одновременно достаточно велики, т. е. область, где атомные орбитали перекрываются (область перекрывания атомных орбиталей). Интеграл (I.3) в связи с этим называется интегралом перекрывания. Он также является функцией R и может рассматриваться как количественная характеристика перекрывания атомных орбиталей.

Плотность электронного облака для состояний, описываемых функциями Ψ и Ψ^* , равна соответственно

$$\rho = \frac{1}{2+S} [(\Psi_{1s}^{(1)})^2 + (\Psi_{1s}^{(2)})^2 + 2\Psi_{1s}^{(1)}\Psi_{1s}^{(2)}];$$

$$\rho^* = \frac{1}{2-S} [(\Psi_{1s}^{(1)})^2 + (\Psi_{1s}^{(2)})^2 - 2\Psi_{1s}^{(1)}\Psi_{1s}^{(2)}].$$

Слагаемое $2\Psi_{1s}^{(1)}\Psi_{1s}^{(2)}$ характеризует перекрывание атомных орбиталей в каждой точке и имеет в рассматриваемом случае наибольшее значение в середине линии, соединяющей ядра. За счет этого сла-

* Например, в прямоугольных координатах с началом координат в середине отрезка, соединяющего атомы, и осью Ox , направленной вдоль этого отрезка,

$$r_1 = \left[\left(\frac{R}{2} + x \right)^2 + y^2 + z^2 \right]^{1/2}; \quad r_2 = \left[\left(\frac{R}{2} - x \right)^2 + y^2 + z^2 \right]^{1/2}.$$

гаемого в первом случае плотности электронного облака в пространстве между ядрами оказывается повышенной, т. е. электрон как бы втягивается в межъядерное пространство. Энергия электрона, находящегося на молекулярной орбитали Ψ , оказывается ниже, чем на исходной атомной орбитали, где электрон взаимодействует только с одним ядром. Поэтому наличие электрона на такой орбитали приводит к сближению ядер до некоторого расстояния, на котором описанное стягивающее действие электрона уравновешивается возрастающим по мере уменьшения R электростатическим отталкиванием ядер. Молекулярные орбитали такого типа получили название *связывающих*.

В случае молекулярной орбитали Ψ^* , наоборот, плотность электронного облака в межъядерном пространстве падает по мере увеличения перекрытия, электрон как бы выталкивается из межъядерного пространства, что способствует усилению отталкивания ядер. Энергия электрона и всей системы растет с уменьшением расстояния. Такая молекулярная орбиталь называется *разрыхляющей* (антисвязывающей).

Проведенное рассмотрение имеет общий характер — в приближении ЛКАО из двух атомных орбиталей формируются две молекулярные, одна из которых является связывающей, а другая — разрыхляющей. Однако области перекрытия могут существенно отличаться для различных атомных орбиталей. При этом возможны два основных варианта. Максимальное перекрытие может происходить на линии, соединяющей атомы, как при сближении двух атомов Н. Аналогичный тип перекрытия может реализоваться при образовании молекулярных орбиталей из одной s - и одной p -орбитали, а также из двух p -орбиталей, однако при этом p -орбитали должны быть ориентированы по линии, соединяющей ядра (рис. 6). Образующиеся молекулярные орбитали в этом случае называются σ -орбиталями. Для образования σ -орбиталей особенно хорошо приспособлены гибридные орбитали, так как они ориентированы преимущественно в одном из направлений вдоль оси, что обеспечивает более эффективное перекрытие с атомными орбиталями партнеров. Например, для связи N—N интеграл перекрытия $1s$ -орбитали Н с $2s$ -орбиталью N равен 0,54, с $2p$ -орбиталью — 0,41, а с гибридной $2s2p^3$ -орбиталью — 0,63, т. е. существенно выше.

В случае p -орбиталей возможен другой способ перекрытия, который реализуется, если p -орбитали сближающихся атомов ориентированы перпендикулярно линии, соединяющей ядра, и параллельно друг другу (перекрытие двух p_y - или двух p_z -орбиталей, рис. 6). При этом также образуются связывающая и разрыхляющая молекулярные орбитали. Имеется две симметрично расположенные относительно оси молекулы области максимального перекрытия. Такие орбитали называют π -орбиталями. В их образовании могут принимать участие также d -орбитали.

Следует отметить, что возможен и такой способ перекрытия орбиталей, при котором интеграл перекрытия оказывается рав-

ным нулю. Образующиеся в этом случае молекулярные орбитали называют *несвязывающими*. Примеры такого перекрывания также приведены на рис. 6.

Химическая связь образуется, если при сближении атомов большая часть электронов, находящихся на их внешних электронных слоях, попадает на связывающие молекулярные орбитали. По принципу Паули на каждой связывающей молекулярной орбитали может одновременно находиться не более двух электронов. Поэтому наиболее благоприятной для образования химической связи является ситуация, когда у двух сближающихся атомов в сумме на двух атомных орбиталях находится не более двух электронов. Это воз-

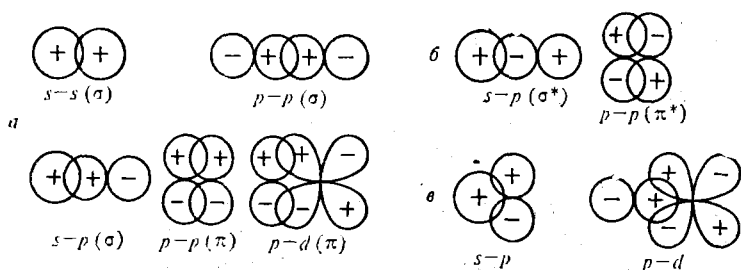
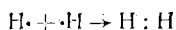


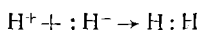
Рис. 6. Перекрывание атомных орбиталей, приводящее к положительному (а), отрицательному (б) и нулевому (в) значениям интеграла перекрывания

можно, если каждый из атомов имеет на исходной атомной орбитали по одному неспаренному электрону, либо если один из атомов имеет на атомной орбитали два электрона, а второй — незаполненную орбиталь. В случае трех электронов один из них окажется на разрыхляющей орбитали и прочной химической связи не образуется.

Например, химическая связь может образоваться между двумя атомами Н, каждый из которых имеет по одному неспаренному 1s-электрону:



(точками обозначены электроны, принимающие участие в образовании химической связи). Такая же химическая связь может образоваться при сближении гидрид-иона H^- , имеющего пару электронов на 1s-орбитали (так называемую *неподеленную пару электронов*), и протона H^+ , имеющего незаполненную 1s-орбиталь:



Таким образом, химическая связь образуется в результате обобществления (перехода на молекулярные орбитали) одного или двух электронов двумя связывающимися атомами. Такая связь получила название *ковалентной*.

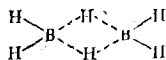
Число ковалентных связей, которые может образовать данный атом (*ковалентность* атома), определяется числом неспаренных электронов. Например, атом углерода в состоянии $2s^2 2p^2$ имеет

четыре неспаренных электрона и может образовать четыре ковалентные связи. Атом азота имеет электронную конфигурацию внешнего слоя $2s2p^3$, у него три неспаренных $2p$ -электрона и, следовательно, он является трехвалентным элементом. Положительный ион азота в состоянии $2s2p^3$ имеет четыре неспаренных электрона и может образовать четыре ковалентные связи (например, в ионе NH_4^+).

Образующаяся молекулярная орбиталь является симметричной лишь в случае связывания одинаковых атомов, находящихся в одинаковом окружении. Так, симметричной будет молекулярная орбиталь для связи $\text{O}-\text{O}$ в молекуле кислорода или для связи $\text{C}-\text{C}$ в молекуле этана. В тех случаях, когда молекула не симметрична относительно данной связи, электронное облако образующих связь электронов оказывается в большей или меньшей мере смещенным в сторону одного из атомов («центр тяжести» отрицательных зарядов оказывается смещенным относительно «центра тяжести» положительных зарядов). Это приводит к появлению у связи дипольного момента. Такая ковалентная связь называется *полярной*.

В предельном случае смещение молекулярной орбитали может оказаться настолько значительным, что фактически она оказывается целиком в поле одного из атомов. В этом случае образуются два разноименно заряженных иона, которые удерживаются друг около друга силами электростатического притяжения. Такая связь называется *ионной* или *гетерополярной*.

Молекулярные орбитали могут образовываться не только из двух, но и из большего числа атомных орбиталей. Например, в молекуле диборана



центральная часть молекулы образована двумя мостиковыми связями $\text{B}\cdots\text{H}\cdots\text{B}$. Каждая из этих связей образуется за счет трехцентровой связывающей молекулярной орбитали, получаемой в результате перекрывания ориентированных в сторону H гибридных орбиталей атомов B и $1s$ -орбитали атома H . На этой орбитали находится два электрона — один от атома H и один от одного из атомов B (два остальных электрона у каждого атома B использованы на двухцентровых молекулярных орбиталях, связывающих атомы B с крайними атомами H). Две другие молекулярные орбитали, образуемые теми же атомными орбиталями, — одна несвязывающая и одна разрыхляющая — не заполнены.

В молекуле бензола шесть атомных p -орбиталей шести атомов C , ориентированные перпендикулярно плоскости молекулы, образуют систему шестичентровых молекулярных орбиталей, причем шесть электронов попарно находятся на трех орбиталях с наименьшей энергией.

§ 3. СВОБОДНЫЕ РАДИКАЛЫ

Реакционная способность свободных радикалов

При химических реакциях происходит перестройка химических связей в молекулах, замена одних связей другими. В большом числе случаев эта перестройка идет за счет разрыва некоторых из существующих и образования новых электронных пар. Такие процессы получили название *гомолитических*. Например, в реакции атома водорода с молекулой хлора



разрывается электронная пара, связывающая атомы хлора, и одновременно, благодаря появлению у атомов хлора неспаренных электронов, один из них получает возможность соединиться с атомом H с образованием новой электронной пары.

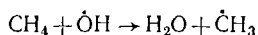
Из самого определения гомолитического процесса и из приведенного примера видно, что для этих процессов должно быть типичным участие частиц, обладающих неспаренными электронами. Такими частицами являются *свободные атомы* ряда элементов, например H, N, O, атомы галогенов, атомы щелочных металлов. Эти атомы имеют один неспаренный *s*-электрон (атом H и атомы щелочных металлов) или *p*-электрон (атомы галогенов), или несколько неспаренных *p*-электронов — два (атом O) или три (атом N).

Неспаренный *p*-электрон может находиться также у атома, входящего в состав многоатомной частицы (такая частица не может иметь неспаренный *s*-электрон, так как атом не может иметь более одного неспаренного *s*-электрона, а он используется при образовании атомом первой же химической связи). Частицы, имеющие неспаренные *p*-электроны, получили название *свободных радикалов* *.

Свободные радикалы, равно как и свободные атомы, имеющие неспаренные электроны, обладают высокой реакционной способностью. При встрече они попарно объединяются в молекулы в результате образования неспаренными электронами электронных пар (рекомбинируют). Поэтому свободные радикалы и свободные атомы не могут, как правило, существовать достаточно длительное время иначе, как в условиях сильного разрежения, и, следовательно, в большинстве случаев не являются частицами какого-либо стабильного вещества. В этом их основное отличие от молекул. В то же время они являются структурными фрагментами молекул, т. е. радикалами. Отсюда и происходит их название — свободные радикалы.

* Неспаренными электронами обладают многие соединения переходных элементов. В этом случае неспаренными являются *d*-электроны, для которых тенденция к образованию электронных пар выражена довольно слабо. Такие частицы, как правило, вполне устойчивы, и их не принято относить к категории свободных радикалов.

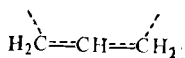
Помимо способности к рекомбинации свободные радикалы легко реагируют с другими молекулами, отрывая у них атомы или группы атомов, например:



Наконец, эти частицы, взаимодействуя с неспаренными электронами, имеющимися, как правило, на стенках сосуда, образуют «захватываемые» стенками.

Следует отметить, что среди частиц с неспаренными p -электронами встречаются и такие, у которых склонность к рекомбинации выражена слабо или практически отсутствует. Такие частицы принято считать молекулами. К ним относятся частицы с нечетным числом электронов: NO (15 электронов), NO₂ (23 электрона), ClO₂ (33 электрона) и молекула O₂, имеющая в основном состоянии два неспаренных p -электрона.

Сравнительно устойчивыми являются также частицы с неспаренными p -электронами у атомов, примыкающих к кратной связи и в особенности к системе сопряженных кратных связей. В этом случае p -орбиталь, на которой находится неспаренный электрон, объединяется с p -орбиталями, формирующими соседнюю π -связь или сопряженные π -связи, в систему многоцентровых молекулярных орбиталей. Неспаренный электрон (свободная валентность) в этом случае не локализован у одного атома, а оказывается в той или иной мере рассредоточенным (делокализованным) по свободному радикалу. Так, в простейшем случае свободного радикала аллила, образующегося при отрыве атома H от метильной группы пропилена, p -орбитали трех атомов C формируют три трехцентровые орбитали — связывающую, несвязывающую и разрыхляющую. Неспаренный электрон находится на несвязывающей орбитали и в равной мере принадлежит обоим крайним атомам C. Структуру свободного аллила можно представить в виде

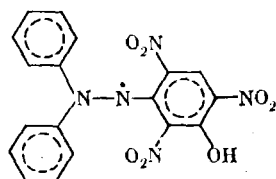


Вследствие делокализации неспаренного электрона свободный аллил оказывается значительно менее реакционноспособным, чем свободный пропилен —CH₂—CH₂—CH₃ с локализованной свободной валентностью.

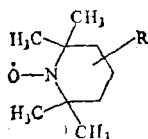
Еще менее реакционноспособны свободные радикалы, в которых неспаренный электрон находится в сопряжении с ароматическими ядрами, например трифенилметил (C₆H₅)₃C \cdot , в котором p -электрон сопряжен с 18 p -электронами трех ароматических ядер.

Свободные радикалы могут оказаться устойчивыми также в результате того, что атом, обладающий неспаренным электроном, сильно экранирован какими-либо заместителями, входящими в состав свободного радикала. В результате этого такие свободные радикалы не могут сблизиться на расстояние, достаточное для

образования между ними ковалентной связи, и их рекомбинация оказывается неосуществимой. Примером такого свободного радикала, существующего в виде стабильного химического вещества, является дифенилпикрилгидразил:

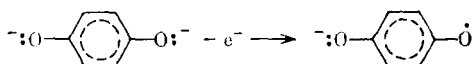


Наиболее широко изученным классом стабильных свободных радикалов являются производные 2,2,6,6-тетраметилпиперидилоксила (азотокисные свободные радикалы):



(здесь R — различные заместители). Взаимодействие атомов O двух свободных радикалов затруднено, так как они экранированы четырьмя метильными группами.

Во всех рассмотренных выше примерах свободные радикалы являются электронейтральными частицами. Однако существуют частицы, имеющие одновременно неспаренный электрон и электрический заряд. Такие частицы получили название *ион-радикалов*. Примером может служить семихинон, образующийся при окислении дважды заряженного аниона гидрохинона



(вследствие сопряжения с ароматическим кольцом свободная валентность в этой частице делокализована).

Даже малые концентрации свободных радикалов могут оказывать существенное влияние на развитие химического процесса. Это связано с тем, что свободная валентность не может исчезнуть в результате взаимодействия свободного радикала с молекулой (*неуничтожимость свободной валентности*).

Действительно, в целом система «молекула + свободный радикал» имеет нечетное число электронов, и какая-либо из частиц, образовавшихся в результате их взаимодействия, неизбежно будет иметь нечетное число электронов, т. е. будет обладать свободной валентностью (речь идет, конечно, о молекулах, атомы которых не имеют незаполненных *d*-оболочек). Поэтому, если в системе образовался свободный радикал, то он может исчезнуть только

при захвате стенками сосуда или при встрече с другим свободным радикалом.

При низких концентрациях свободных радикалов вероятность их взаимодействия друг с другом или со стенкой сосуда может оказаться существенно меньше, чем вероятность взаимодействия с молекулами исходных веществ.

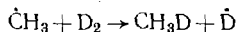
В результате такого взаимодействия снова образуется свободный радикал, который может вступить в реакцию с новой молекулой, и т. д. Иными словами, один свободный радикал может вызвать длинную цепь превращений. В этом случае возникает так называемый цепной процесс.

Химические методы идентификации свободных радикалов

Высокая реакционная способность свободных радикалов была использована при разработке специальных методов химической идентификации свободных радикалов. Среди них наиболее широко применяется *метод акцепторов*. В качестве акцепторов используются специальные вещества, способные вступать во взаимодействие со свободными радикалами с образованием продуктов, которые затем могут быть детектированы обычными методами.

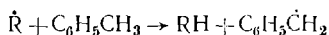
Одним из первых примеров применения этого метода для исследования свободных радикалов является *метод зеркал Панета*, который основан на способности свободных алкильных радикалов реагировать с металлами (Pb, Sb) с образованием металлоорганических соединений. По исчезновению тонких пленок металла (зеркала) в трубке, через которую пропускается исследуемая смесь, можно судить о наличии в этой смеси свободных радикалов, а по строению образующихся металлалкилов — о природе свободных радикалов. Например, исчезновение свинцового зеркала и появление в приемнике $Pb(CH_3)_2$ свидетельствует о том, что пропускаемая над зеркалом смесь содержит свободные радикалы $\dot{C}H_3$.

Для обнаружения свободных радикалов в реакции может быть использован молекулярный дейтерий. Так, известно, что ни ацетон, ни продукты его фотолиза (CH_4 , C_2H_6) при не слишком высоких температурах в присутствии молекулярного дейтерия не могут обменивать свои атомы водорода на дейтерий. В то же время при фотолизе ацетона в присутствии молекулярного дейтерия в продуктах реакции обнаруживается дейтерометан CH_3D . Образование его свидетельствует о том, что в ходе фотолиза в системе образуются свободные радикалы $\dot{C}H_3$, которые могут оторвать атом D от молекулы дейтерия:

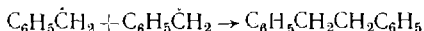


Для определения количества высокореакционных радикалов можно также использовать соединения, которые при взаимодействии со свободными радикалами дают малоактивные свободные радикалы, способные лишь рекомбинировать между собой. Одним из широко используемых акцепторов является толуол. Энергия

связи С—Н в метильной группе толуола сравнительно невелика, и он легко отдает атом Н более реакционноспособному свободному радикалу:



Поэтому если в системе, в которой образуются свободные радикалы \dot{R} , присутствует толуол, будут возникать свободные радикалы $C_6H_5\dot{C}H_2$, рекомбинирующие с образованием молекулы дибензила:

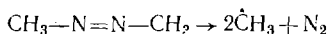


Образование дибензила в присутствии толуола указывает на присутствие в реакционной смеси реакционноспособных свободных радикалов. По количеству образовавшегося дибензила можно судить о количестве свободных радикалов. Этот метод известен как *толуольный метод Шварца*.

Образование свободных радикалов

Свободные радикалы могут образовываться из молекул путем разрыва электронной пары (гомолитического разрыва связей). В табл. 2 приведены значения энергии разрыва связей в некоторых молекулах*. Эти энергии лежат, как правило, в диапазоне 200—500 кДж/моль. Распад молекул на свободные радикалы проходит с заметной скоростью только при достаточно высокой температуре. Как видно из табл. 2, некоторые типы связей (I—I, F—F, O—O) сравнительно менее прочны. Например, образование свободного радикала $\dot{O}H$ из воды с разрывом связи Н—ОН требует затраты энергии 485 кДж/моль, образование того же свободного радикала из перекиси водорода с разрывом связи HO—ОН требует 208 кДж/моль, а из *трет*-бутилгидроперекиси с разрывом связи $(CH_3)_3CO—OH$ — 163 кДж/моль.

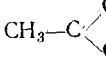
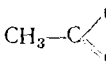
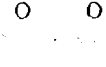
В некоторых случаях затрата энергии на разрыв химической связи может частично компенсироваться выигрышем энергии в результате одновременного образования новой связи в одном из продуктов распада. Например, азометан сравнительно легко распадается с образованием двух свободных радикалов $\dot{C}H_3$:



так как затрата энергии на разрыв двух связей С—N частично компенсируется за счет одновременного образования дополнитель-

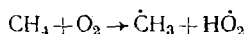
* В химии обычно расчет энергии ведется не на одну частицу, а на один моль вещества. В уравнениях химической кинетики энергия всегда входит в показатель экспоненты в виде отношения E/R , где R — универсальная газовая постоянная. Поэтому важно, чтобы E и R изменялись в одних единицах. В основном в настоящем учебнике используется килоджоуль на моль. При этом $R = 8,31 \cdot 10^{-3}$ кДж/моль. В таблицах в целях преемственности данных наряду с этими величинами приводятся значения энергии в килокалориях на моль, до сих пор еще широко используемые в научной и справочной литературе по химической кинетике.

Таблица 2. Энергия разрыва связей в молекулах

Молекула	Связь	Энергия разрыва связи		Молекула	Связь	Энергия разрыва связи	
		кДж/моль	ккал/моль			кДж/моль	ккал/моль
H ₂	H—H	431	103	C ₃ H ₈	H—CH ₂ CH ₂ CH ₃	418	100
N ₂	N≡N	941	225	C ₃ H ₆	H—C(CH ₃) ₂	393	94
O ₂	O=O	493	117,9	<i>изо</i> -C ₄ H ₁₀	H—C(CH ₃) ₃	389	93
F ₂	F—F	155	37	C ₃ H ₄	H—CH ₂ CH=CH ₂	322	77
Cl ₂	Cl—Cl	238	57	C ₆ H ₆	H—C ₆ H ₅	427	102
Br ₂	Br—Br	190	45,4	C ₆ H ₅ CH ₃	H—CH ₂ C ₆ H ₅	347	83
I ₂	I—I	148	35,5	CH ₃ NH ₂	H ₃ C—NH ₂	335	80
HF	H—F	565	135	H ₂ O ₂	H—OOH	400	95,5
HCl	H—Cl	428	102,2	H ₂ O ₂	HO—OH	208	49,6
HBr	H—Br	363	86,7	(CH ₃) ₃ COOH	(CH ₃) ₂ CO—OH	163	39
HI	H—I	294	70,4		CH ₃ CO—OCCH ₃	125	30
H ₂ O	H—OH	485	116				
NH ₃	H—NH ₂	427	102				
CH ₄	H—CH ₃	423	101				
C ₂ H ₆	H—C ₂ H ₅	410	98				
C ₂ H ₆	CH ₃ —CH ₃	347	83				

ной связи N—N. В результате этого на образование двух свободных радикалов $\dot{C}H_3$ требуется всего 192 кДж/моль, в то время как для образования $\dot{C}H_3$ из метиламина требуется энергия 335 кДж/моль.

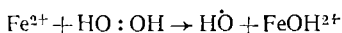
Свободные радикалы могут образоваться и в реакциях между двумя молекулами. Этот процесс иногда оказывается энергетически более выгодным, чем прямой разрыв связи в молекулах, так как затрата энергии на разрыв одной или двух химических связей частично компенсируется выигрышем энергии в результате образования новой химической связи. Например, образование метильных радикалов по реакции



требует энергии 226 кДж/моль, т. е. на 197 кДж/моль меньше, чем прямой распад молекулы метана по связи C—H. Это объясняется тем, что одновременно с разрывом связи C—H, требующим затраты энергии 423 кДж/моль, образуется связь H—O₂, энергия которой составляет 197 кДж/моль.

Свободные радикалы легко образуются в процессах с участием соединений переходных металлов, которые, как правило, уже имеют неспаренные электроны. Например, распад перекиси водорода по связи O—O с образованием двух свободных радикалов требует затраты энергии 208 кДж/моль. В присутствии ионов Fe²⁺ этот процесс может сопровождаться одновременной передачей од-

ного из *d*-электронов от иона Fe²⁺ одному из возникающих свободных гидроксидов с образованием валентно-насыщенного иона OH⁻. В результате этого возникает новая электронная пара, что сопровождается выделением энергии около 209 кДж/моль. Тем самым, затраты энергии на разрыв связи O—O полностью компенсируются. Поэтому реакция

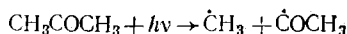


бурно протекает уже при 0 °С в условиях, когда растворы перекиси водорода вполне устойчивы.

Наконец, если распад молекулы идет на поверхности реакционного сосуда, затрата энергии на разрыв химической связи может быть частично скомпенсирована освобождением энергии в результате связывания одного из образовавшихся свободных радикалов свободной валентностью твердой поверхности.

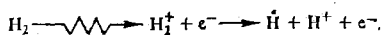
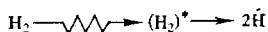
Все перечисленные пути образования свободных радикалов относятся к категории термических процессов, т. е. процессов, которые осуществляются за счет энергии теплового движения. Помимо этого, свободные радикалы могут образоваться в системе при действии на нее света и проникающих (ионизирующих) излучений.

При действии света определенной длины волны молекулы переходят в возбужденное состояние. Поскольку энергия квантов видимого и ультрафиолетового света соизмерима с энергией связи, при этом может произойти распад молекулы. Так, ацетон при действии света с длиной волны 200 нм распадается с образованием свободных радикалов $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ и $\dot{\text{C}}\text{OCH}_3$:



При поглощении веществом кванта рентгеновского излучения (длина волны 0,01—2,0 нм) или γ -кванта (длина волны 10^{-6} — 10^{-2} нм) образуются частицы с огромным избытком энергии, превосходящим энергию химических связей в сотни и тысячи раз. Эта энергия расходуется в основном на ионизацию молекул вещества и на возбуждение их внешних электронных оболочек. В результате поглощения одного такого кванта образуется большое число пар ионов и возбужденных молекул. Как те, так и другие претерпевают разнообразные превращения, в частности приводящие к разрыву химических связей и образованию свободных радикалов и атомов.

Подобные процессы происходят также при прохождении через вещество α - и β -частиц. В треке такой частицы в веществе образуется большое число ионов и возбужденных молекул, дающих затем свободные радикалы. Например, при действии ионизирующего излучения на водород происходят следующие процессы:



(стрелкой \rightarrow обозначается процесс, идущий под действием проникающей радиации).

Свободные атомы и свободные радикалы могут образовываться в значительных количествах при действии на некоторые вещества электрического разряда. Например, при разряде в парах воды образуются атомы \dot{H} , \dot{O} и в меньшей степени свободные радикалы \dot{OH} . Таким образом, в целом ряде химических систем уже при не очень высоких температурах возможно образование значительных количеств свободных радикалов.

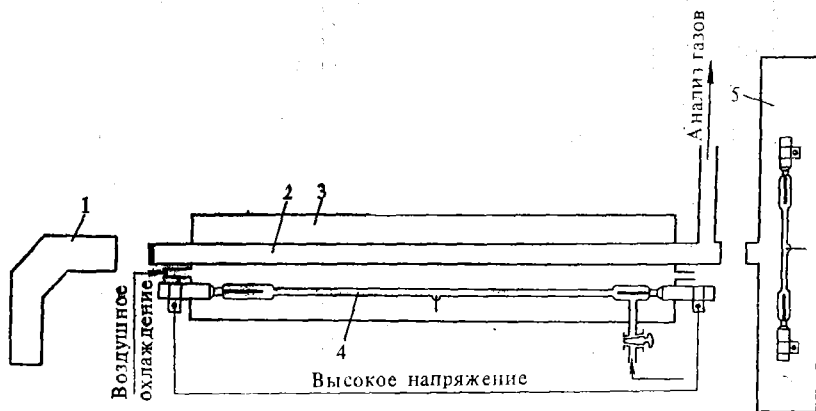


Рис. 7. Установка для флеш-фотолиза:

1 — спектрограф; 2 — реакционный сосуд; 3 — цилиндрический рефлектор; 4 — импульсная лампа; 5 — импульсная лампа для снятия спектров

С повышением температуры образование свободных радикалов облегчается, поэтому в процессах, идущих при высоких температурах, особенно в процессах горения газов, приходится иногда иметь дело с большими концентрациями свободных радикалов. В пламенах концентрация свободных радикалов может составлять несколько процентов и даже десятки процентов от общей массы вещества. Поэтому некоторые пламена можно использовать как источники свободных радикалов.

Поскольку свободные радикалы, как правило, высокореакционноспособны, для изучения их свойств необходимо создать достаточно большую концентрацию свободных радикалов, доступную изучению физическими методами, за время, малое по сравнению со временем последующего их превращения в другие частицы. Поэтому для изучения свойств и превращений свободных радикалов нашли широкое применение импульсные методы воздействия на систему, способную к образованию свободных радикалов. Для получения свободных радикалов за счет возбуждения молекул светом используется *импульсный фотолиз (флеш-фотолиз)*. В установке для флеш-фотолиза (рис. 7) при помощи электрического разряда боль-

шой силы создается мощный световой импульс, который приводит за короткое время к распаду большого числа молекул. Используя мощные ускорители элементарных частиц, можно создать короткий импульс богатых энергией электронов и провести *импульсный радиолиз* вещества, приводящий к накоплению высоких концентраций свободных радикалов. Можно, наконец, создать короткий тепловой импульс — разогрев за малые доли секунды (до 10^{-8} с) реакционной смеси до высокой температуры, при которой происходит

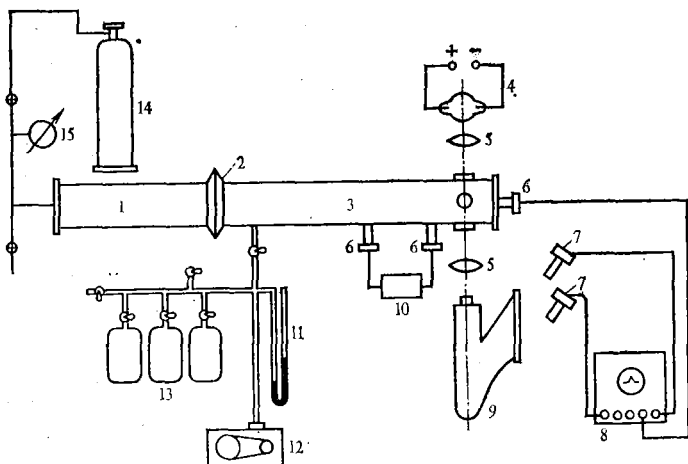


Рис. 8. Установка для изучения реакции методом ударной трубы:

1 — секция высокого давления; 2 — мембрана; 3 — секция низкого давления; 4 — источник света для абсорбционных измерений; 5 — линзы; 6 — датчики давления; 7 — фотоэлектронные умножители; 8 — осциллограф; 9 — спектрограф; 10 — частотомер для измерения скорости ударной волны; 11 — система измерения давления; 12 — откачка; 13 — система составления смесей газов; 14 — система напуска газа в секцию высокого давления; 15 — манометр

быстрый распад молекул на свободные радикалы. С этой целью реакцию проводят в *ударной трубе*, где за счет резкого сжатия газа перед фронтом ударной волны, возникающей при разрыве мембраны, происходит быстрый контролируемый разогрев тонкого слоя газа до температур в несколько тысяч градусов. Принципиальная схема установки для изучения реакции в ударной трубе приведена на рис. 8.

§ 4. ИОНЫ

Образование и превращения ионов в газовой фазе

Разрыв химических связей с образованием ионов (гетеролитическая диссоциация), как правило, требует существенно большей энергии, чем гомолитический разрыв тех же связей. Как видно

из некоторых примеров, приведенных в табл. 3, в большинстве случаев энергия гетеролитического разрыва превышает энергию гомолитического разрыва на величину порядка 10 эВ (порядка 1000 кДж/моль) и лишь у молекул с ионной связью, например галогенидов щелочных металлов, обе величины оказываются близкими и в случае таких молекул, как CsCl, практически совпадают.

Поэтому основным путем образования ионов в газовой фазе в отсутствие внешних воздействий является распад атомов на положительно заряженные ионы и электроны. Энергия, необходимая для такого разрыва (*потенциал ионизации*), тоже достаточно высока, и, как видно из данных, приведенных в табл. 4, составляет

Таблица 3. Энергии гомолитического и гетеролитического разрыва некоторых связей в газовой фазе

Молекула	Продукты гомолитического разрыва связи	Энергия разрыва связи, эВ	Продукты гетеролитического разрыва связи	Энергия разрыва связи, эВ
H ₂	$\dot{H} + \dot{H}$	4,45	$H^+ + H^-$	17,3
F ₂	$\dot{F} + \dot{F}$	1,6	$F^+ + F^-$	15,4
HF	$\dot{H} + \dot{F}$	5,8	$H^+ + F^-$	15,8
H ₂ O	$\dot{H} + \dot{OH}$	5,0	$H^+ + OH^-$	15,95
CH ₄	$\dot{H} + \dot{CH}_3$	4,35	$H^+ + CH_3^-$	16,85
CsCl	$\dot{Cs} + \dot{Cl}$	4,38	$H^- + CH_3^+$	13,45
			$Cs^+ + Cl^-$	4,5

Таблица 4. Потенциалы ионизации и средство к электрону некоторых атомов, свободных радикалов и молекул в газовой фазе

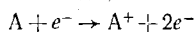
Атом, (радикал, молекула)	Потенциал ионизации, эВ	Средство к электрону, эВ
H	13,6	0,75
He	24,6	0,08
Li	5,4	0,6
Be	9,3	Be ⁻ не существует
N	14,5	N ⁻ не существует
O	13,6	1,46
F	17,4	3,6
Ne	21,6	Ne ⁻ не существует
S	10,4	2,1
Cl	13,0	3,76
CH ₃	9,86	1,08
C ₂ H ₅	8,8	1,4
OH	13,2	2,65
NO	9,25	0,1
F ₂	15,8	3,1
Этилен C ₂ H ₄	10,5	C ₂ H ₄ ⁻ не существует
Бензол C ₆ H ₆	9,2	C ₆ H ₆ ⁻ не существует
Нафталин C ₁₀ H ₈	8,2	0,65

величину порядка 10 эВ или даже выше. Поэтому термическим путем в газовой фазе ионы образуются лишь при очень высоких температурах — несколько тысяч градусов. С образованием и последующими превращениями ионов в газовой фазе приходится иметь дело при высокотемпературном горении, в ударной волне, плазме, при движении тел с космическими скоростями в плотных слоях атмосферы.

При умеренных температурах ионы могут образовываться из молекул газа под действием частиц высоких энергий или жесткого электромагнитного излучения. Это происходит, например, при прохождении через газ α - и β -частиц и γ -излучения при радиоактивном распаде, при облучении рентгеновскими лучами, при действии пучка электронов или других частиц, полученного в ускорителях элементарных частиц, при действии нейтронов в ядерных реакторах, при прохождении через газ электрического разряда. В частности, ионизацией газа сопровождается действие жесткой солнечной радиации и космических лучей на верхние слои атмосферы и действие газовых разрядов на нижние слои атмосферы.

Из сказанного видно, что изучение реакций образования и превращений ионов в газовой фазе имеет значение для ряда интенсивно развивающихся новых областей науки — химии плазмы, радиационной химии, физики атмосферы.

В большинстве случаев независимо от типа воздействия основная масса положительно заряженных ионов образуется в результате электронного удара по реакции



Энергия первично образующихся электронов, как правило, на несколько порядков превышает потенциалы ионизации атомов, и на каждый такой электрон образуется большое число ионов.

Большинство атомов и ряд молекул обладают способностью присоединять электроны — обладают *средством к электрону*. Величиной, характеризующей это средство, является энергия связи электрона в образующемся отрицательно заряженном ионе. Значения средства к электрону некоторых атомов, свободных радикалов и молекул приведены в табл. 4. Из атомов наибольшим средством к электрону порядка 3,5 эВ обладают атомы галогенов. Некоторые атомы, в первую очередь имеющие заполненные высшие *s*- и *p*-орбитали, т. е. атомы инертных газов и щелочноземельных металлов, не способны присоединять электрон.

Ионы в газовой фазе часто являются высокорекреационноспособными частицами. Они легко вступают в различные ион-молекулярные реакции с электронейтральными частицами — молекулами и свободными радикалами. В такого рода реакциях заряд не исчезает, подобно тому как не исчезает свободная валентность в реакциях свободных радикалов с валентно-насыщенными молекулами. При этом нередко образуются ионы, не имеющие аналогов в жидкой фазе. Например, протон в газе легко присоединяется не только к молекулам, известным как акцептор протона в растворе (основа-

ния), таким, как H_2O и NH_3 , с образованием ионов H_3O^+ и NH_4^+ . В газе зарегистрированы частицы HeH^+ и NeH^+ , т. е. обнаружено средство к протону атомов инертных газов. Образование таких частиц вполне естественно, так как они являются изоэлектронными аналогами таких устойчивых молекул, как H_2 и HF . Образование HeH^+ можно легко представить как процесс, аналогичный описанному в § 2 образованию H_2 из H^- и H^+ .

Наряду с ионами, в которых связь между атомами осуществляется за счет двухэлектронных связей, описано образование частиц с числом связей, превышающим число пар электронов, принимающих участие в их образовании, т. е. частиц с дефицитными по числу электронов структурами. Примерами таких частиц являются ионы CH_5 и H_3 , образующиеся при присоединении протона к молекулам метана и H_2 . Зарегистрированы также такие частицы, как He_2^+ и Ne_2^+ , в которых на σ -орбиталях находится три электрона, т. е. один из электронов попадает на разрыхляющую σ^* -орбиталь. Описаны не имеющие молекулярных аналогий комплексные ионы, например комплексы ионов N^+ и N_2^+ с одной и даже с несколькими молекулами азота. Таким образом, при изучении реакций ионов в газовой фазе исследователь, по существу, сталкивается с новой, очень своеобразной химией.

Образование ионов в растворе

Трудность образования ионов из незаряженных частиц в газовой фазе в значительной степени связана с необходимостью преодолеть сильное электростатическое притяжение между разноименно заряженными частицами. Как известно, в растворе это притяжение существенно ослабевает в результате поляризации растворителя. Если молекулы растворителя обладают постоянным электрическим (дипольным) моментом p_a , то поляризация в значительной мере обусловлена ориентацией диполей в поле, создаваемом ионом. Кроме того, под действием этого поля у всех молекул возникают наведенные дипольные моменты $p_{\text{нав}}$, ориентированные по направлению поля и пропорциональные напряженности электрического поля E . Коэффициент пропорциональности называют поляризуемостью молекулы α^* . Поляризация растворителя вокруг иона экранирует его заряд и тем самым ослабляет его взаимодействие с другими электрическими зарядами. Формально это ослабление учитывается введением в знаменатель уравнения для закона Кулона множителя ϵ , называемого относительной диэлектрической постоянной или просто диэлектрической постоянной. Она связана с величинами p_a и α уравнением Клаузиуса — Мосотти:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{3} \left(4\pi\alpha + \frac{p_a^2}{3\epsilon_0 kT} \right),$$

* В системе СГС поляризуемость α имеет размерность объема. Чтобы сохранить эту простую размерность в системе СИ, целесообразно в этой системе единиц определять поляризуемость с помощью соотношения $p_{\text{нав}} = 4\pi\epsilon_0\alpha E$.

где M и ρ — соответственно молекулярная масса и плотность растворителя, а ϵ_0 — электрическая постоянная, равная $8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м. Как следует из этого уравнения, значение ϵ тем выше, чем выше значения ρ , и α .

Оболочка из молекул растворителя, примыкающих к иону и ориентированных своими постоянными и наведенными электрическими диполями по направлению поля центрального иона, называется *сольватной оболочкой*, а само явление называется *неспецифической сольватацией* или просто сольватацией иона*. Способность растворителей к неспецифической сольватации ионов, как и диэлектрическая постоянная, тем выше, чем больше значения ρ , и α . Поэтому сольватирующая способность растет в ряду растворителей с возрастающей диэлектрической постоянной.

Сольватные оболочки, окружающие ионы, ослабляя электростатические взаимодействия между ионами, препятствуют, в частности, взаимной нейтрализации разноименно заряженных ионов и делают возможным в растворителях с достаточно высокими значениями ϵ существование ионов в качестве независимых устойчивых частиц. При высоких концентрациях и в растворителях с умеренными значениями диэлектрической постоянной разноименно заряженные ионы в основном объединены в электрически нейтральные ионные пары.

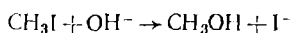
Таблица 5. Диэлектрическая постоянная ϵ для некоторых жидкостей (при 20 °С)

Растворитель	ϵ	Растворитель	ϵ
Ацетон	21,5	Серная кислота	84
Бензол	2,23	Сероуглерод	2,65
Вода	81,0	Толуол	2,29
n-Гексан	1,89	Уксусная кислота	6,4
Глицерин	36,2 (15°)	Уксусный ангидрид	20,5
Диоксан	2	Хлорбензол	10,3
Метиловый спирт	33,7	Хлороформ	5,1
Муравьиная кислота	58,5	Циклогексан	2,05
Нитробензол	36,4	Четыреххлористый углерод	2,23
Пиридин	12,5	Этиловый спирт	25,8

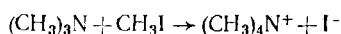
В табл. 5 приведены значения диэлектрической постоянной для ряда жидкостей, часто используемых для проведения химических реакций в качестве растворителей. В соответствии с приведенными значениями легче всего ионы образуются в воде и серной кислоте. Наоборот, в таких неполярных растворителях, как бензол, гексан, диоксан, толуол, четыреххлористый углерод, ионы в измеримых концентрациях существовать не могут.

* Наряду с этим возможно образование различных специфических комплексов между ионами и молекулами растворителя, например в результате возникновения координационных связей (см. § 5 этой главы). Образование таких комплексов называют *специфической сольватацией*.

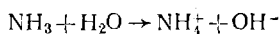
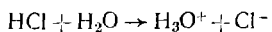
В растворах, в особенности в растворителях с достаточно высокими значениями диэлектрической постоянной, могут протекать *гетеролитические реакции*, в ходе которых разрыв одних и (или) образование других химических связей происходит без разрыва или образования электронных пар. При гетеролитическом разрыве двухэлектронной ковалентной связи тот фрагмент молекулы, к которому отходит пара электронов, приобретает лишний электрон, а второй фрагмент, соответственно, лишается одного электрона. Поэтому гетеролитические процессы, как правило, сопровождаются перераспределением электрического заряда между частицами, и компонентами этих процессов наряду с незаряженными частицами являются ионы. Перераспределение может сводиться к передаче уже имеющегося заряда с одной частицы на другую, как это имеет место, например, при щелочном гидролизе нодистого метила:



Оно может также приводить к возникновению двух разноименно заряженных ионов, например при образовании нодистого тетраметиламмония из триметиламина и нодистого метила:



Важным классом гетеролитических процессов являются протолитические процессы, которые представляют собой перенос протона между частицами. Они сопровождают, в частности, растворение кислот и слабых оснований в воде и приводят к их ионизации, например:



Многие реакции с участием ионов, в том числе протолитические процессы, являются обратимыми, причем равновесие устанавливается за очень малое время. Поэтому при изучении реакций с участием ионов часто приходится иметь дело с определением термодинамически равновесных концентраций тех или иных ионов. В то же время в результате сильных электростатических взаимодействий между ионами уже при малых концентрациях перестают быть применимы законы бесконечно разбавленных растворов, в частности закон действия масс в его простейшей формулировке (хотя электростатические взаимодействия в растворе ослаблены по сравнению с газом, они остаются значительно более сильными, чем взаимодействие между незаряженными частицами). Поэтому при расчете равновесных концентраций ионов необходимо, как правило, пользоваться термодинамической константой равновесия, выраженной через активности ионов.

Как известно из химической термодинамики, активность заменяет концентрацию или мольную долю компонента раствора в выражении для химического потенциала этого компонента при переходе от бесконечно разбавленного раствора к реальному, когда становится необходимым учитывать не только взаимодействие

между молекулами растворителя и сольватацию растворенного вещества, но и взаимодействие частиц растворенного вещества между собой. Для компонента реального раствора

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a = \mu^0 + RT \ln C + RT \ln \gamma,$$

где a — активность; C — концентрация (в случае растворителя — молярная доля); γ — коэффициент активности. Член $RT \ln \gamma$ учитывает вклад в значение химического потенциала взаимодействий между частицами растворенного вещества. Коэффициент активности компонента бесконечно разбавленного раствора равен единице, и отклонение его от единицы является мерой отклонения поведения раствора от бесконечно разбавленного.

В растворах ионов при невысоких концентрациях единственной причиной таких отклонений является взаимодействие ионов с полем, создаваемым другими ионами. Это поле принято характеризовать значением ионной силы раствора

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2, \quad (1.4)$$

где C_i — молярная концентрация i -го вида ионов; z_i — его заряд, выраженный числом зарядов электрона.

В разбавленных растворах коэффициент активности иона зависит только от его заряда и от ионной силы раствора. Согласно теории растворов сильных электролитов Дебая — Гюккеля, коэффициент активности γ иона с зарядом z определяется уравнением

$$\lg \gamma = -1,82 \cdot 10^6 \epsilon^{-3/2} T^{-3/2} z^2 \sqrt{I}. \quad (1.5)$$

Это уравнение применимо лишь при ионной силе раствора, не превышающей 0,01—0,02 моль/л. Для более концентрированных растворов существуют лишь полуэмпирические формулы.

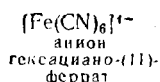
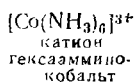
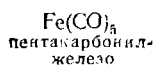
§ 5. КОМПЛЕКСЫ

Во многих химических превращениях важную роль играет образование реагирующими молекулами, ионами, свободными радикалами различного типа комплексов. «Комплексами» принято называть сложные частицы, образовавшиеся в результате такого соединения нескольких частиц, при котором последние в известной степени сохраняют свою индивидуальность.

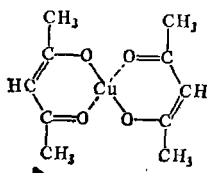
Одним из важнейших классов комплексов являются комплексные соединения металлов с другими частицами, которые в этом случае называются лигандами. Связь между центральным ионом и лигандом называют *координационной связью*. Число координационных связей, образуемых центральным ионом, называется *координационным числом*. Наиболее широко представлены комплексные соединения у переходных металлов, имеющих в нейтральных атомах частично заполненные d - и f -оболочки.

Комплексные соединения могут быть нейтральными частицами или могут нести положительный или отрицательный заряд, напри-

мер:



Сложные лиганды могут образовывать с одним центральным ионом несколько координационных связей. В качестве примера такого соединения можно привести ацетилацетонат меди:

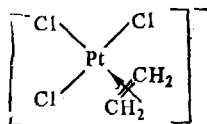


Такие комплексы называют хелатными комплексами или просто хелатами.

Большое число известных лигандов являются ионами или донорами неподеленных пар электронов. В этом случае связь между центральным ионом и лигандами имеет характер σ -связи.

В случае октаэдрических комплексов с координационным числом 6 лиганды располагаются по трем взаимно перпендикулярным направлениям. У центрального иона в образовании связей с лигандами принимают участие шесть орбиталей, наиболее пригодных для этой цели. Это орбитали s , p_x , p_y , p_z , d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$. Остальные три d -орбитали ориентированы под углом 45° к направлению связей и в образовании σ -связей не участвуют. В октаэдрических комплексах этим трем орбиталям отвечает более низкая энергия электронов и на них могут располагаться неподеленные пары электронов центрального иона. Таким образом, d -орбитали разбиваются на две группы. Их часто обозначают как e_g -орбитали ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) и t_{2g} -орбитали (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) в соответствии с их свойствами симметрии. К комплексам этого типа относятся приведенные выше катион гексаамминкобальт и гексациано-(II)феррат-анион. Например, кобальт в катионе $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ имеет шесть электронов, не участвующих в образовании координационных связей, которые занимают три t_{2g} -орбитали.

Наряду с этим широко известны комплексы, образуемые с участием π -орбиталей лигандов. Такие комплексы называют π -комплексами. Наиболее давно известным примером такого комплекса является анион соли Цейзе:



В этом случае все четыре связи, образуемые ионом Pt^{2+} , находятся в одной плоскости. В ней расположены две $5d$ -орбитали платины —

заполненная орбиталь $5d_{xy}$ и вакантная орбиталь $5d_{x^2-y^2}$. Связь с олефином осуществляется за счет перекрывания вакантной орбитали центрального иона с занятой молекулярной π -орбиталью олефина. Однако вместе с этим осуществляется еще один тип взаимодействия — так называемое дативное взаимодействие. Оно обусловлено перекрыванием заполненной орбитали $5d_{xy}$ центрального иона с вакантной разрыхляющей π^* -орбиталью олефина (см. рис. 9).

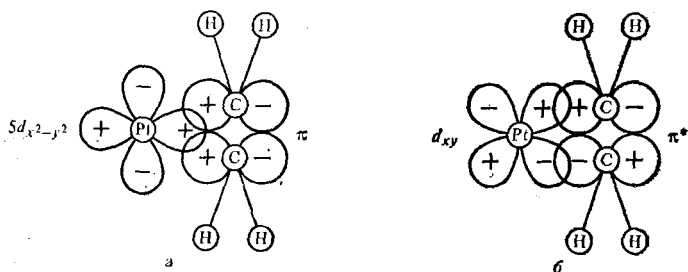
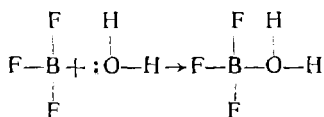
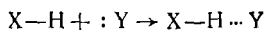


Рис. 9. Схема перекрывания орбиталей при донорно-акцепторном (а) и дативном (б) взаимодействии платины с этиленом

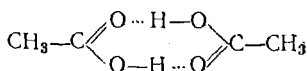
Образование комплексов характерно для элементов третьей группы периодической системы — бора и алюминия, имеющих одну незаполненную p -орбиталь. Широкое применение в химии нашли, например, комплексы фторида бора и хлорида алюминия. Одним из простейших соединений этого типа является гидрат фторида бора:



Широко распространено комплексообразование за счет *водородных связей*. Водородная связь — это слабая связь (энергия ее на порядок ниже энергии ковалентных связей), образующаяся между атомом H, связанным ковалентно с каким-либо электроотрицательным элементом второго (N, O, F) или третьего периода (S, Cl), и донором неподеленной пары электронов:



Примером комплекса, образовавшегося за счет водородных связей, являются димеры карбоновых кислот:



Образование комплексов между реагирующими молекулами может значительно облегчить взаимодействие между ними, ориентируя их в удобном для протекания химической реакции положении. Кроме того, в ряде случаев комплексообразование сильно изменяет

химические свойства молекул. Так, гидрат фторида бора является значительно более сильной кислотой, чем входящая в его состав молекула воды. Оттягивание одной пары электронов атома кислорода к атому бора приводит к появлению у атома кислорода положительного заряда, что значительно облегчает отщепление протона.

Исключительно важную роль играют процессы комплексообразования в биологических системах. Образование комплексов реагирующих веществ с биологическими катализаторами — ферментами — является необходимой стадией практически всех химических реакций, протекающих в живых клетках.

§ 6. ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РЕГИСТРАЦИИ ЧАСТИЦ, УЧАСТВУЮЩИХ В ХИМИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ

Поскольку химическая кинетика изучает механизм химических процессов и закономерности их протекания во времени, важнейшим элементом кинетических исследований является наблюдение за превращениями веществ в ходе химических реакций. Для этого необходимо иметь возможность наблюдать по ходу реакции за исчезновением или появлением в исследуемой системе частиц, участвующих в химическом превращении, — молекул, свободных радикалов, ионов, комплексов. С этой целью используется широкий арсенал химических методов. Наряду с этим все более широкое применение находят различные физические методы, в особенности такие, которые позволяют непосредственно, без дополнительных химических операций, регистрировать присутствие в системе тех или иных частиц и измерять их количество в ходе химического превращения. В настоящем параграфе излагаются основные принципы некоторых, наиболее широко используемых в химической кинетике спектральных методов.

Электронная и колебательная спектроскопия

При прохождении через вещество потока электромагнитного излучения последнее может поглощаться частицами вещества. По закону Ламберта — Бера это поглощение, приводящее к уменьшению интенсивности I потока излучения, пропорционально интенсивности потока, концентрации C поглощающих частиц и толщине поглощающего слоя dx . Следовательно,

$$-dI = kCI dx,$$

где k — коэффициент пропорциональности. Отсюда интенсивность излучения, прошедшего через слой вещества толщиной x , равна

$$I = I_0 e^{-kCx}, \quad (16)$$

где I_0 — интенсивность падающего излучения. Поглощение принято характеризовать величиной *оптической плотности* D :

$$D = \lg \frac{I_0}{I}.$$

Из (1.6) следует, что

$$D = \epsilon C x, \quad (1.7)$$

где ϵ — молярный коэффициент экстинкции поглощающих частиц, отличающийся от k множителем $\lg e$. Эта величина является функцией частоты ν или длины волны λ излучения. Функция $\epsilon(\lambda)$ или $\epsilon(\nu)$ является количественной характеристикой спектра поглощения.

Поглощение частицами электромагнитного излучения происходит квантами и сопровождается переходом их в возбужденное состояние, отличающееся от исходного на величину $h\nu$. Поэтому поглощение может произойти лишь в том случае, если у частицы существует состояние с энергией, отличающейся на величину $h\nu$ от исходного (как правило, основного) состояния. Поглощение электромагнитного излучения в ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной области спектра ($\lambda = 100 \div 1000$ нм) сопровождается возбуждением электронов, т. е. переходом одного из них на вакантную молекулярную или атомную орбиталь. Поглощение излучения в средней инфракрасной области ($\lambda = 3000 \div 30\,000$ нм) сопровождается переходом молекул на более высокие колебательные уровни энергии. В соответствии с этим спектры поглощения в ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной областях являются электронными спектрами, а спектры в средней инфракрасной области — колебательными спектрами.

У атомов колебательные степени отсутствуют, и они имеют только электронно-возбужденные состояния. Соответствующие энергетические уровни достаточно далеко отстоят друг от друга, и поглощаемые атомами частоты разделены большими промежутками, в пределах которых поглощение отсутствует. Спектры поглощения атомов в газе имеют вид серии узких линий, за пределами которых $\epsilon = 0$.

В случае многоатомных частиц возбуждение электрона может сопровождаться разнообразными изменениями энергии колебаний и вращения. Поэтому каждому электронному переходу в спектре соответствует скопление большого числа близко расположенных линий. Зарегистрировать эти линии удастся лишь в газе, где ширина линий невелика, причем только для частиц с не очень большим числом атомов. В случае сложных молекул и в растворах, где ширина линий увеличивается в результате взаимодействия с молекулами растворителя, линии сливаются в одну или несколько довольно широких полос поглощения.

Приборы для записи электронных спектров — спектрофотометры — непосредственно измеряют оптическую плотность исследуемой реакционной смеси. Поэтому чем выше коэффициент экстинкции, тем ниже, согласно уравнению (1.7), минимальная концентрация вещества, доступная измерению с достаточной степенью точности. В связи с этим измерения стремятся проводить в максимумах функции $\epsilon(\lambda)$, т. е. в максимумах поглощения. Тем самым возможность регистрации того или иного вещества по спектрам поглощения

в видимой и ультрафиолетовой областях в значительной степени определяется положением максимумов поглощения. Наиболее удобны для исследования этим методом вещества, длинноволновый максимум поглощения которых находится при $\lambda > 200$ нм. Положение длинноволнового максимума (или максимумов) неодинаково для разных веществ. Можно высказать некоторые общие соображения о положении этого максимума в зависимости от структуры вещества.

Наиболее длинноволновый максимум должен соответствовать переходу электрона с высшей заполненной атомной или молекулярной орбитали на низшую незаполненную орбиталь. В случае соединений с двухэлектронными связями электроны могут находиться на σ - или π -орбиталях или в виде неподеленных пар электронов (n -орбитали). При этом наименьшей энергией обладают электроны на σ -орбиталях, затем электроны на π -орбиталях (см. рис. 10). Вакантная разрыхляющая π^* -орбиталь находится ниже вакантной разрыхляющей σ^* орбитали. Поэтому можно ожидать, что соедине-



Рис. 10. Схема переходов между энергетическими уровнями электронов в молекуле при электронном возбуждении

ния, у которых все электроны внешнего электронного слоя участвуют в образовании σ -связей, например насыщенные углеводороды, будут поглощать в дальней ультрафиолетовой области (так называемая вакуумная ультрафиолетовая область, где существенно поглощают кислород и азот, в связи с чем вся оптическая схема прибора должна находиться в вакууме).

По сравнению с такими соединениями существенно сдвинуты в длинноволновую область максимумы поглощения веществ, молекулы которых содержат кратные связи (олефины, ацетиленовые углеводороды) или атомы с неподеленными парами электронов. В первом случае длинноволновый максимум поглощения соответствует $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу, во втором — $n \rightarrow \sigma^*$ -переходу. У таких соединений, как правило, максимумы поглощения находятся вне области вакуумного ультрафиолетового диапазона. Например, максимум поглощения углеводорода $C_2H_5CH=CH_2$ находится при 225 нм, метиламина CH_3NH_2 — при 215 нм, иодистого метила CH_3I — при 259 нм. Наиболее длинноволновыми максимумами поглощения среди соединений с двухэлектронными связями обладают соединения, в которых имеется двойная связь с участием какого-либо гетероатома с неподеленной парой электронов, например $C=O$, $N=O$, $N=N$. Так, максимум поглощения ацетальдегида CH_3CHO находится при 24 нм, азометана $CH_3N=NCH_3$ — при 340 нм, нитрозо-*трет*-бутила C_4H_9NO — при 665 нм. В последнем случае соединение поглощает в видимой области, т. е. окрашено. Поглощение в этих случаях обусловлено $n \rightarrow \pi^*$ -переходом.

Как правило, разница в энергиях высшей заполненной и нижней незаполненной молекулярных орбиталей для многоцентровых орбиталей невелика. Поэтому длинноволновыми максимумами поглощения в близкой ультрафиолетовой и видимой области спектра обладают соединения с сопряженными связями. Сравнительно небольшой является разность энергий e_g и t_{2u} уровней в октаэдрических комплексах, образуемых ионами переходных металлов. Такие соединения зачастую окрашены, так как поглощают свет в видимой области или, по крайней мере, имеют одну или несколько полос поглощения в ближней ультрафиолетовой области.

Колебательные спектры свойственны только двух- и многоатомным частицам. Частица, состоящая из n атомов, имеет $3n-6$ колебательных степеней свободы ($3n-5$ для двухатомных и линейных многоатомных частиц, т. е. частиц, у которых все атомы расположены на одной прямой). Колебания разделяются на валентные, которые искажают длины связей, и деформационные, которые искажают углы между связями. Валентные колебания характеризуются большими частотами по сравнению с деформационными. Каждому колебанию соответствует набор колебательных состояний, энергия которых в первом приближении (приближение гармонического осциллятора) описывается формулой

$$E_i = h\nu \left(v_i + \frac{1}{2} \right), \quad (1.8)$$

где v_i — колебательное квантовое число, принимающее целочисленные значения $v_i \geq 0$. Значению $v_i = 0$ соответствует основное состояние с минимальной энергией колебаний (нулевая энергия колебаний), равной $\frac{1}{2} h\nu$.

Поглощение инфракрасного (ИК) излучения происходит, если энергия квантов равна

$$\Delta E = h\nu v_i + \Delta E_{вр},$$

где $\Delta E_{вр}$ — разность энергий вращения, соответствующих основному и возбужденному колебательным состояниям, а $v_i \geq 1$.

Поскольку и основному, и возбужденному колебательным состояниям соответствует значительное число различных вращательных состояний, то поглощение проявляется в виде серии близко расположенных линий, которые удается зарегистрировать лишь в случае достаточно простых молекул в газовой фазе. В спектрах сложных молекул и в спектрах частиц, находящихся в конденсированной фазе, эти линии сливаются в одну полосу поглощения. Каждому колебанию отвечает одна полоса, соответствующая переходу на первый возбужденный колебательный уровень, с максимумом поглощения при частоте ν_i и полосы, отвечающие переходам на более высокие колебательные уровни — обертоны.

Вследствие большого числа колебательных степеней свободы и сложной структуры полос колебаний только для сравнительно простых частиц или частиц с высокой степенью симметрии, у которых многие частоты колебаний совпадают, удается из ИК-спектров

выявить весь набор частот колебаний. Обычно ИК-спектр имеет вид серии налагающихся полос, среди которых выделяются так называемые характеристические полосы поглощения, соответствующие отдельным связям или определенным комбинациям связей. Если в ходе химического превращения затрагиваются связи, достаточно резко проявляющиеся в ИК-спектре, то ИК-спектроскопия оказывается удобным методом наблюдения за ходом химического превращения.

Колебательные спектры могут быть получены также с помощью *спектроскопии комбинационного рассеяния* (КР- или Раман-спектроскопии). При прохождении через вещество луча видимого или ультрафиолетового света часть электромагнитного излучения рассеивается и может быть зарегистрирована под различными направлениями к падающему лучу, в частности в направлении, перпендикулярном к нему. Рассеивается обычно незначительная часть падающего электромагнитного излучения. Однако при использовании в качестве источника излучения мощных лазеров рассеиваемое излучение может быть надежно зарегистрировано, а следовательно, может быть записан спектр рассеянного излучения. Основная часть рассеянного излучения имеет ту же частоту, что и падающее излучение (релеевское рассеяние). Одновременно в результате взаимодействия частиц вещества с излучением происходит возбуждение колебательных уровней рассеивающих частиц. В этом случае частота рассеянного излучения оказывается меньше частоты падающего излучения на величину частоты возбужденного колебания. Такое рассеяние получило название комбинационного в отличие от релеевского рассеяния, не сопровождающегося изменением частоты. В спектре комбинационного рассеяния можно наблюдать серию полос, расстояние которых в шкале частот от интенсивной линии релеевского рассеяния соответствует частотам колебаний рассеивающих частиц.

Методы ИК- и КР-спектроскопии не просто дублируют друг друга. В ряде случаев колебания, слабо проявляющиеся в ИК-спектрах, отчетливо видимы в КР-спектре и наоборот.

Спектроскопия магнитного резонанса

Свободные атомы и свободные радикалы, а также большое число ионов переходных элементов и их комплексов обладают не равным нулю электронным спином. Не равный нулю спин имеют и ядра ряда элементов, в этом случае независимо от того, в какую частицу входит атомное ядро. Например, ядра ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P имеют спин, характеризующийся спиновым квантовым числом $S = 1/2$; для ядер ^2H , ^{14}N $S = 1$.

Одновременно наличие у частицы (электрон, ядро) электрического заряда и не равного нулю момента импульса означает, что частица обладает магнитным моментом и в постоянном магнитном поле с магнитной индукцией B в зависимости от ориентации спина будет обладать различной энергией. Связанная с нахождением

в магнитном поле энергия может принимать значения

$$E_i = (\rho_m)_i B, \quad (1.9)$$

где $(\rho_m)_i$ — допустимые значения проекции магнитного момента на направление поля. Последние непосредственно связаны с допустимыми значениями проекции момента импульса, которые характеризуются квантовым числом m_s , пробегающим все отличающиеся на единицу друг от друга значения от S до $-S$:

$$(\rho_m)_i = g m_s \beta, \quad (1.10)$$

где g — фактор спектроскопического расщепления, зависящий от природы частицы; β — единица магнитного момента, называемая *магнетоном*. Для электрона в качестве такой единицы принят магнетон Бора, равный

$$\beta_z = \frac{he}{4\pi m_e} = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ Дж/Тл},$$

где e — заряд электрона; m_e — его масса.

Для ядер вводится ядерный магнетон, равный

$$\beta_n = \frac{he}{4\pi m_p} = 5,05 \cdot 10^{-27} \text{ Дж/Тл}$$

(m_p — масса протона).

Фактор спектроскопического расщепления (g -фактор) является величиной порядка единицы, но может, особенно для разных ядер, варьировать в довольно широких пределах. Для свободного электрона $g = 2,0023$, для протона $g = 5,584$, для ядра хлора ^{35}Cl $g = 0,4556$.

Из (1.9) и (1.10) следует, что в магнитном поле с индукцией B у частиц с $S \neq 0$ возникает $2S + 1$ энергетических уровней, отличающихся на величину

$$\Delta E = g\beta B.$$

Поэтому вещество, содержащее такие частицы и помещенное в постоянное магнитное поле с магнитной индукцией B , поглощает электромагнитное излучение с частотой, удовлетворяющей соотношению

$$h\nu = g\beta B. \quad (1.11)$$

Это поглощение получило название *магнитного резонанса*.

В приборах для изучения магнитного резонанса (спектрометрах магнитного резонанса), как правило, используют источник электромагнитного излучения с фиксированной частотой излучения и магнит, позволяющий в известных пределах изменять магнитную индукцию внешнего магнитного поля, в которое помещен исследуемый образец.

Чувствительность и некоторые другие существенные характеристики прибора растут с увеличением B , поэтому в спектрометрах магнитного резонанса стремятся использовать по возможности магнитные поля с высоким значением B . Таким образом, диапазон значений B задается техническими возможностями создания соот-

ветствующих магнитов и относительно неширок. В связи с этим для изучения магнитного резонанса электронов и ядер, значения β которых отличаются на три порядка, приходится использовать совершенно различные диапазоны частот. Для ядер этот диапазон соответствует ультракоротким радиоволнам (для протонов 60—400 МГц), для электронов — микроволновому излучению. Поэтому при изучении магнитного резонанса электронов и ядер приходится использовать совершенно различную технику. Это обстоятельство, а также разный характер информации, получаемой при применении магнитного резонанса к изучению электронов и ядер, привели

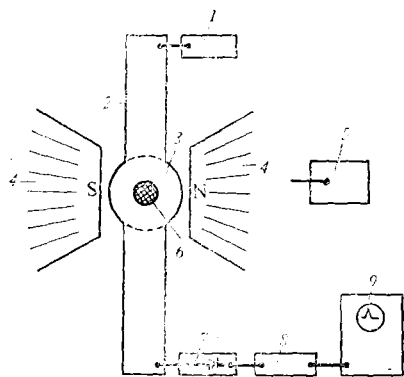


Рис. 11. Принципиальная схема ЭПР-спектрометра:

1 — генератор радиоволн; 2 — волновод; 3 — резонатор; 4 — магнит; 5 — блок питания магнита; 6 — пробирка с исследуемым веществом; 7 — детектор; 8 — усилитель; 9 — регистрирующий прибор (самописец или осциллограф)

поглощаемой мощности излучения — как функции B . В ЭПР-спектрометрах принято записывать производную dW/dB как функцию B . Принципиальная схема ЭПР-спектрометра приведена на рис. 11. Примеры спектров ЭПР приведены на рис. 12, примеры спектров ЯПР — на рис. 13.

Согласно (I.11) поглощение должно происходить при строго определенном значении B . Однако практически линии в спектрах магнитного резонанса имеют конечную ширину, могут для одних и тех же резонирующих частиц, например для одних и тех же ядер, соответствовать различным значениям B и в некоторых случаях расщепляются на несколько линий.

Важнейшим фактором, приводящим в зависимости от ситуации к расщеплению, смещению или уширению линий, является существование локальных магнитных полей вблизи резонирующих частиц. Проще всего начать рассмотрение этого вопроса с действия спинов соседних ядер, приводящего к так называемому *сверхтонкому расщеплению линий* в спектрах ЭПР и ЯМР. Эти поля создаются

к тому, что обычно речь идет о двух различных методах, имеющих общую физическую природу. Магнитный резонанс на электронах обычно называют *электронным парамагнитным резонансом* (ЭПР), так как наличие у частиц неспаренных электронов приводит к появлению парамагнитных свойств у образуемого ими вещества. В иностранной литературе часто встречается термин *электронный спиновый резонанс* (ESR). Магнитный резонанс на ядрах называют *ядерным магнитным резонансом* (ЯМР) и в зависимости от того, на каких ядрах происходит резонанс, обозначают его как ^1H -ЯМР (ПМР), ^{13}C -ЯМР, ^{31}P -ЯМР и т. д. Спектры ЯМР записывают в виде величины W —

парамагнитными частицами — неспаренными электронами или ядрами с не равным нулю спином, находящимися вблизи резонирующей частицы. Магнитное поле, создаваемое этими частицами, накладывается на внешнее магнитное поле с магнитной индукцией B ,

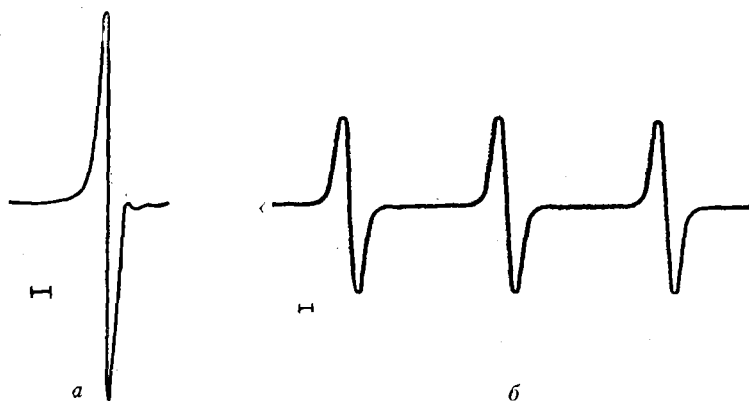


Рис. 12. Спектры электронного парамагнитного резонанса ион-радикала тетрахлорсемихинона (а) и 4-амино-2,2,6,6-тетраметилпиперидилоксила (б). Масштабный отрезок соответствует 10^{-4} Тл

задаваемое магнитом спектрометра, в результате чего резонирующая частица окажется в измененном поле с магнитной индукцией $B + \Delta B$, где ΔB — магнитная индукция, создаваемая источниками локального поля. Естественно, что резонанс наступает тогда,

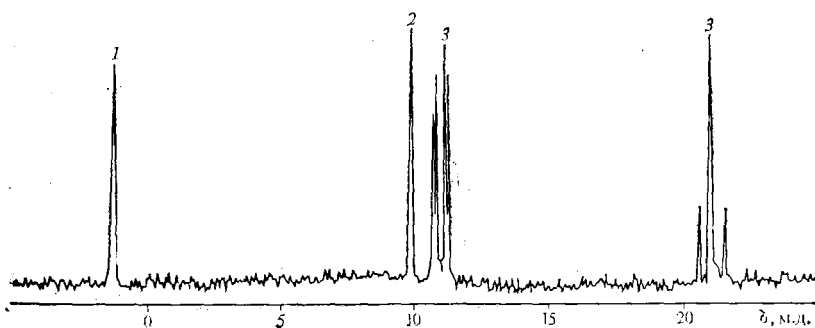


Рис. 13. ^{31}P -ЯМР-спектры мономера и простейших олигомеров 3'-ацетилтимидин-5'-фосфата:

1 — мономер; 2 — димер (бис-3'-ацетилтимидин-5'-пирофосфат); 3 — тример (трис-3'-ацетилтимидин-5'-трифосфат). Химические сдвиги приведены относительно 85%-ной H_3PO_4

когда соотношению (I.11) удовлетворяет магнитная индукция в точке нахождения резонирующей частицы, т. е. величина $B + \Delta B$. Поэтому для частиц, находящихся в разных локальных полях, резонанс будет регистрироваться при разных значениях индукции B

магнитного поля, задаваемого экспериментатором, а именно при значениях

$$B = \frac{h\nu}{g\beta} - \Delta B.$$

Так, если вблизи резонирующей частицы в составе той же молекулы или свободного радикала находится ядро с $S \neq 0$, то в зависимости от ориентации спина этого ядра локальное поле может принимать $2S + 1$ различных значений, соответствующих возможным ориентациям спина. В таком случае вместо одной линии в спектре магнитного резонанса будет наблюдаться $2S + 1$ линий. Такое расщепление сигнала магнитного резонанса в результате действия магнитного поля соседнего ядра получило название сверхтонкого расщепления (*сверхтонкой структуры, СТС*).

В ЯМР-спектрах существенное значение имеют локальные поля, возникающие вследствие взаимодействия внешнего магнитного поля с электронами, находящимися на прилегающих к резонирующему ядру молекулярных орбиталях. Под действием внешнего магнитного поля изменяется характер движения этих электронов, что проявляется в возникновении экранирующего магнитного поля, пропорционального приложенному внешнему полю. Если обозначить это экранирующее поле δB , где δ — коэффициент пропорциональности, то магнитная индукция поля, в котором оказывается резонирующее ядро, становится равной

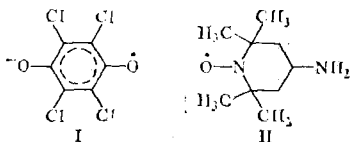
$$B - \delta B = B(1 - \delta).$$

Следовательно, резонанс будет наблюдаться при

$$B = \frac{h\nu}{g\beta} + \delta B.$$

Величина δ , характеризующая степень экранирования внешнего поля локальным полем, зависит от природы химической связи, образуемой резонирующим ядром, и получила название *химического сдвига*. Эта величина безразмерна и обычно выражается в миллионных долях от единицы. Практически определяют не абсолютное значение δ , а относительное, принимая за нуль химический сдвиг соответствующего ядра в некотором стандартном химическом соединении.

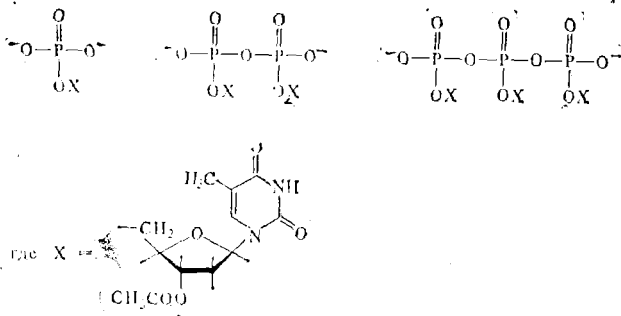
На рис. 12 приведены спектры ЭПР двух свободных радикалов: ион-радикала тетрахлорсемихинона (I) и стабильного свободного радикала 4-амино-2,2,6,6-тетраметилпиперидилоксила (II):



В свободном радикале (I) рядом с атомом кислорода, на котором в основном локализован неспаренный электрон, находится атом углерода, спин которого равен нулю. Поэтому сверхтонкое расщепление отсутствует и спектр представляет собой

начную линию. В свободном радикале 11 неспаренный электрон, находящийся в атоме кислорода, оказывается вблизи атома азота с $S = 1$ и сигнал расщеплен три в соответствии с существованием трех независимых ориентаций спина ядра ^{14}N .

На рис. 13 приведены спектры ЯМР ^{31}P поглощения мономера и простейших олигомеров эфира фосфорной кислоты (нуклеотида 3'-ацетилтимидин-5'-фосфата):



Спектры мономера и димера, имеющего два эквивалентных атома ^{31}P , представлены одной линией. Химический сдвиг для мономера равен $-1,3$, т. е. введение в молекулу фосфорной кислоты одного алкила несколько смещает сигнал ЯМР в сторону более слабого поля (что означает, что экранирующее поле ослабевает). Для димера, в котором атомы Р участвуют в образовании ангидридной связи, наблюдается сильное экранирование, приводящее к химическому сдвигу $10,3$ м. д. В спектре тримера видны две группы линий. Одна из них, с химическим сдвигом $11,6$ м. д., соответствует крайним атомам фосфора, образующим одну ангидридную связь. Сигнал среднего атома, образующего две ангидридные связи, дополнительно смещен в сильное поле еще на 10 м. д. и находится при $\delta = 21,6$ м. д. В случае тримера отчетливо проявляется сверхтонкая структура спектра. Сигнал каждого из крайних атомов Р, взаимодействующих с соседним атомом Р, расщеплен на два. Сигнал среднего атома Р, взаимодействующего с двумя ядрами Р, т. е. с системой с суммарным спином 1, расщеплен на три в соответствии с тремя возможными ориентациями.

Локальные магнитные поля могут создаваться парамагнитными частицами, окружающими резонирующую молекулу или свободный радикал. Однако в этом случае ориентация парамагнитных частиц относительно резонирующей частицы не имеет дискретного характера. Следовательно, поглощение может наблюдаться в некотором диапазоне значений B , близких к величине $h\nu/g\beta$, что будет проявляться в уширении линии магнитного резонанса. Это уширение называют *диполь-дипольным уширением*, так как оно связано с взаимодействием резонирующего магнитного диполя с окружающими диполями. При этом локальные поля проявляют себя лишь в случае, если время пребывания резонирующей частицы в каждом локальном поле соизмеримо или больше $1/\nu$. Если же это время существенно меньше из-за быстрого движения, например вращения, резонирующей частицы, то за время одного периода колебания падающего электромагнитного излучения локальные поля усредняются и не будут искажать внешнее магнитное поле B . Таким образом, диполь-дипольное уширение характерно для относительно малоподвижных частиц, например для частиц твердого тела, для

вязких растворов, для макромолекул или частиц, адсорбированных на поверхности или на малоподвижной макромолекуле.

В отсутствие диполь-дипольного уширения линии магнитного резонанса имеют все же некоторую конечную ширину в результате процессов релаксации. Под релаксацией в данном случае понимается переход энергии возбужденного спинового состояния без испускания электромагнитного излучения на другие спиновые или неспиновые степени свободы. Эти два типа релаксации называют соответственно *спин-спиновой* и *спин-решеточной релаксацией*. В результате время жизни возбужденного спинового состояния является конечным, а это должно в силу квантово-механического принципа неопределенности для энергий приводить к некоторой неопределенности в значении энергии спиновых состояний и, тем самым, к некоторому уширению линий поглощения в спектрах магнитного резонанса.

Средние времена жизни спиновых состояний, характеризующие эти два типа релаксации: T_1 — время спин-решеточной релаксации и T_2 — время спин-спиновой релаксации — определяют с помощью специальных импульсных методов, описание которых можно найти в специализированных руководствах по магнитному резонансу.

Масс-спектрометрия

Широкое применение в химической кинетике находит масс-спектрометрический метод. Непосредственным объектом регистрации в масс-спектрометрах являются ионы в высоком вакууме. Молекулярный пучок ионов, ускоренный полем в несколько киловольт, попадает далее в магнитное поле, где ионы с различным отношением массы к заряду (m/e) в различной степени отклоняются от прямолинейной траектории и регистрируются в виде отдельных узких пиков, интенсивность которых пропорциональна содержанию соответствующих ионов в исходном пучке. Набор этих пиков и представляет собой масс-спектр.

Масс-спектрометрия является важнейшим методом регистрации образования и превращений ионов в газовой фазе. В этом случае молекулярный пучок ионов непосредственно вытягивается высоким вакуумом из реактора, в котором происходят исследуемые процессы. Наряду с этим метод нашел широкое применение для исследования незаряженных частиц — молекул и свободных радикалов. В этом случае анализируемая проба предварительно поступает в ионный источник, где частицы подвергаются ионизации, чаще всего с помощью пучка ускоренных электронов. Проба может вытягиваться высоким вакуумом из реактора, в котором протекает изучаемая газовая реакция, из баллона напуска, в котором испаряется исследуемый образец жидкости или твердого тела, из газо-жидкостного хроматографа, в котором проходит предварительное разделение компонентов исследуемой реакционной смеси. Метод обладает высокой чувствительностью и позволяет анализировать вещества с упругостью пара до 10^{-4} Па.

На рис. 14 приведена принципиальная схема масс-спектрометра высокого разрешения. Молекулярный пучок ионов, выходящий из щели ионного источника, проходит через ускоряющее поле с напряжением в несколько киловольт и затем подвергается двойной фокусировке в электростатическом и магнитном анализаторах. Цель первой фокусировки — выровнять одинаковые ионы по скоростям, поскольку скорости ионов в исходном пучке не одинаковы. Электростатический анализатор представляет собой пару изогнутых гладких пластин, между которыми существует разность потенциа-

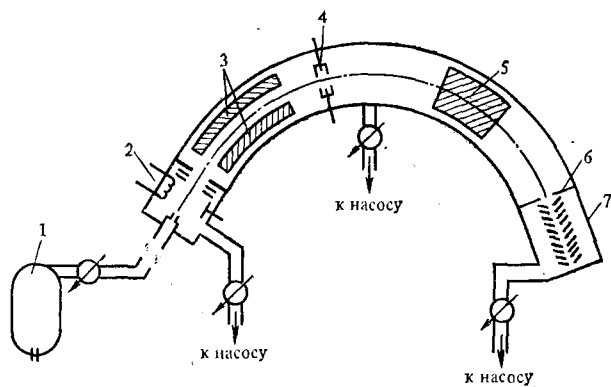


Рис. 14. Принципиальная схема масс-спектрометра:

1 — система напуска; 2 — катод; 3 — пластины электростатического анализатора; 4 — монитор; 5 — магнитный анализатор; 6 — коллектор ионов; 7 — вторичный электронный умножитель

лов, т. е. в пространстве между ними имеется электрическое поле, перпендикулярное направлению пучка с напряженностью E . В этом поле траектория пучка искривляется, причем радиус кривизны r определяется равенством электростатической силы eE и центробежной силы

$$eE = mv^2/r,$$

где m — масса иона; v — скорость иона.

Из этого соотношения видно, что радиус кривизны для ионов с определенным значением m/e определяется только скоростью. Поскольку на находящуюся на выходе из анализатора щель монитора попадают ионы, двигающиеся по траектории со строго определенным радиусом r , задаваемым геометрией прибора, то все однотипные ионы, выходящие из щели, имеют одинаковую скорость.

После этого пучок попадает в магнитный анализатор, где на него действует магнитное поле с индукцией B , также перпендикулярное направлению пучка. Под действием силы Лоренца $e\mathbf{v}B$ пучок снова искривляется, причем радиус кривизны определяется равенством силы Лоренца и центробежной силы:

$$e\mathbf{v}B = mv^2/R.$$

Поскольку скорость ионов задается ускоряющим напряжением

$$mv^2/2 = eU,$$

то исключение из этих двух соотношений величины v приводит к выражению для радиуса кривизны траектории R в виде

$$R = \frac{1}{B} \sqrt{2Um/e}.$$

Таким образом, пучок снова расходится на несколько пучков в соответствии со значениями m/e . При определенном радиусе кривизны R , задаваемом геометрией прибора, пучок попадает на коллектор ионов, на котором регистрируется его интенсивность. Меняя индукцию магнитного поля B , можно выводить последовательно на коллектор ионов пучки с различными значениями m/e и, следовательно, записать весь масс-спектр. В случае однозарядных ионов это означает получение спектра масс, которые обычно выражают в атомных единицах массы.

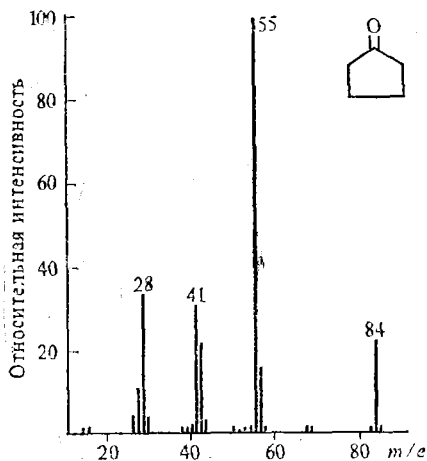
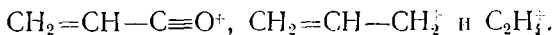


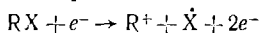
Рис. 15. Масс-спектр циклопентанона

Сведения о незаряженных частицах, присутствующих в исследуемых образцах, получают в виде спектра ионов, образующихся из этих веществ в ионном источнике.

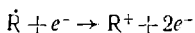
Обычно этот спектр представлен так называемым молекулярным ионом, т. е. ионом с молекулярной массой, равной массе исходной частицы, и набором осколочных ионов, образующихся из нее при электронном ударе. В качестве примера на рис. 15 приведен масс-спектр циклопентанона. Отчетливо виден пик молекулярного иона с массовым числом 84, а также несколько интенсивных линий, в первую очередь с массовыми числами 55, 41 и 28, которые соответствуют ионам



Если подобрать энергию электронов, осуществляющих ионизацию в ионном источнике масс-спектрометра, так, чтобы ее было недостаточно для осуществления реакции



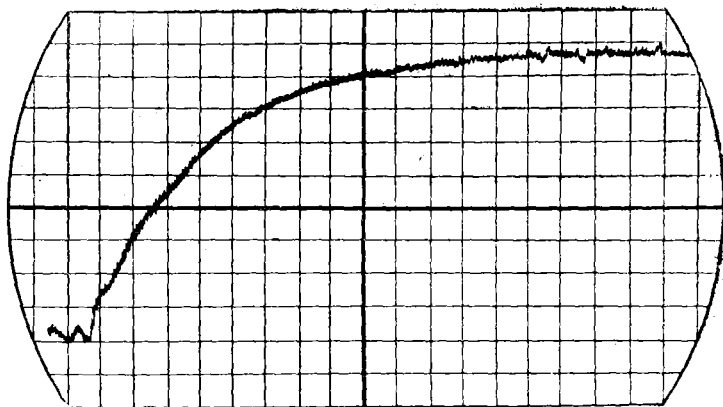
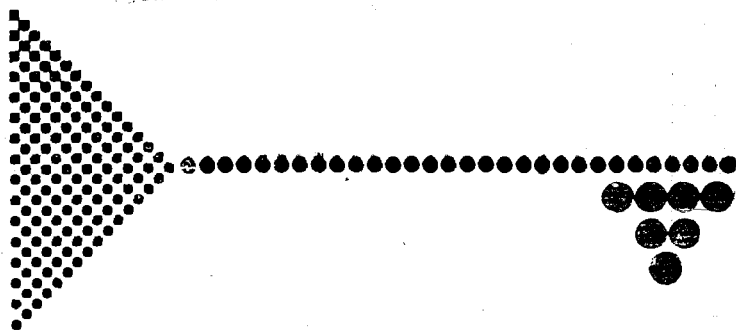
по достаточно для ионизации свободного радикала $\dot{\text{R}}$



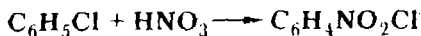
то по появлению в масс-спектре иона R^+ можно судить о наличии в анализируемой реакционной смеси свободных радикалов $\dot{\text{R}}$. Этот принцип положен в основу работы *радикальных масс-спектрометров*, которые позволяют регистрировать концентрации свободных радикалов в газовых смесях, не доступные измерению оптическими методами и методом ЭПР.

Глава II

Основные понятия химической кинетики



20 мс



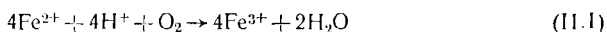
Основным понятием химической кинетики является скорость химической реакции v — производная от концентрации C по времени, dC/dt . Она может быть определена по кинетической кривой — зависимости концентрации от времени. Основным уравнением химической кинетики является кинетическое уравнение, отражающее зависимость v от концентраций компонентов реакционной смеси C_i . Параметрами кинетического уравнения являются константы скорости химической реакции k_i . Часто кинетическое уравнение представляет собой степенную функцию концентраций. Показатель степени при концентрации какого-либо компонента есть порядок реакции по этому компоненту. Зависимость k от температуры описывается уравнением $k = k_0 \exp(-E/RT)$, где k_0 — предэкспоненциальный множитель; E — энергия активации,

§ 1. МЕХАНИЗМ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

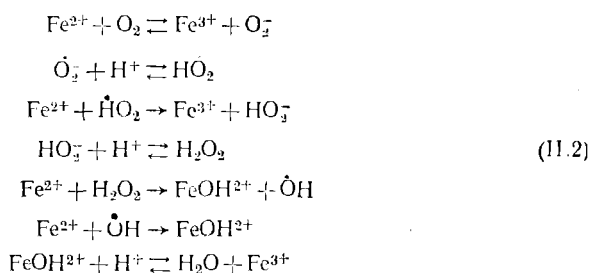
Химический процесс и его стадии

Химическая реакция (химический процесс) состоит в превращении одного или нескольких химических веществ, называемых *исходными веществами*, в одно или несколько других химических веществ, называемых *продуктами реакции*.

В большинстве случаев химический процесс осуществляется не просто путем прямого перехода молекул исходных веществ в молекулы продуктов реакции, а состоит из нескольких стадий. В качестве примера можно рассмотреть окисление ионов Fe^{2+} молекулярным кислородом в кислом растворе. Стехиометрическое уравнение этой реакции записывается в виде



Для того, чтобы этот процесс проходил путем прямого взаимодействия всех исходных молекул и ионов, необходимо соударение одновременно девяти частиц, восемь из которых имеют положительный заряд. Такое событие крайне маловероятно. Неизмеримо более вероятным является протекание приводимой ниже последовательности стадий:



Ни на одной из этих приведенных семи стадий не требуется взаимодействия более чем двух частиц или (за исключением последней стадии) взаимодействия одноименно заряженных частиц.

Совокупность стадий, из которых складывается химическая реакция, называется *механизмом* или *схемой химической реакции*.

Количественные характеристики и закономерности протекания химических реакций во времени неразрывно связаны с их механизмом. В этом состоит важнейшее отличие временных (кинетических) характеристик химической реакции от термодинамических характеристик — изменения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса, константы химического равновесия, — не зависящих от пути, по которому протекает химическая реакция. В силу этой неразрывной связи в предисловии к настоящему курсу химическая кинетика определена как учение о механизме химического процесса и закономерностях его протекания во времени.

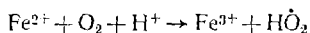
Характерной особенностью большого числа сложных химических реакций, состоящих из нескольких стадий, является образование

некоторых стадиях частиц, расходующихся затем в других стадиях. Частицы, образующиеся в одних стадиях химического процесса и расходующиеся в других стадиях, называются *промежуточными частицами*.

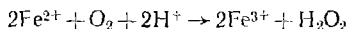
Промежуточные частицы могут быть реакционноспособными валентно-насыщенными молекулами (в рассмотренном выше примере H_2O_2) ионами (HO_2^-), свободными радикалами (HO_2^\cdot , OH^\cdot), ионами-дикалами ($\text{O}_2^{\cdot-}$).

Различают лабильные промежуточные частицы, количество которых в реакционной смеси на протяжении всей реакции на несколько порядков ниже, чем количество исходных веществ и продуктов реакции, и стабильные промежуточные частицы, содержание которых на некоторых этапах реакции может составлять проценты или даже десятки процентов от взятого количества исходных веществ. Если стабильные промежуточные частицы могут существовать в виде индивидуального химического вещества, то говорят об образовании *промежуточного вещества*. Например, при окислении метана наряду с конечными продуктами окисления — CO , CO_2 и водой — в системе может накапливаться формальдегид в количестве, составляющем несколько процентов от взятого метана. В этой реакции формальдегид является стабильным промежуточным веществом.

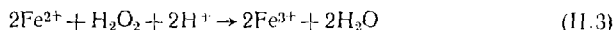
Лабильные промежуточные частицы вследствие малого количества, как правило, не оказывают влияния на количественную взаимосвязь между расходом исходных веществ и накоплением продуктов реакции. Поэтому удобно при решении некоторых задач объединять несколько стадий реакции в одну, из которой исключены лабильные промежуточные частицы. Если такая частица образуется в одной стадии и расходуется в другой, то уравнения этих стадий можно сложить, получив в результате уравнение итогового процесса. Например, складывая два первых уравнения схемы (II.2), можно получить итоговое уравнение для образования свободного радикала HO_2^\cdot :



Складывая первые четыре стадии, можно получить итоговое уравнение для образования перекиси водорода:



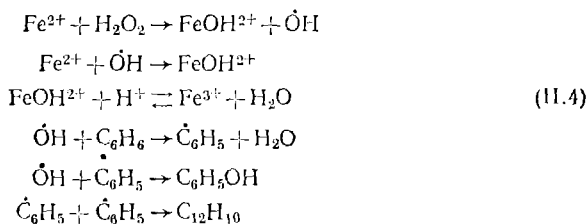
а сложение трех последних стадий с учетом того, что последняя должна быть повторена дважды, дает итоговое уравнение для реакции



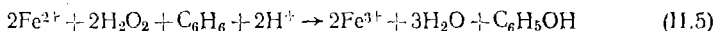
При сложении всех семи стадий (последняя стадия повторяется дважды) получается полное стехиометрическое уравнение реакции (II.1).

Следует подчеркнуть, что прийти к одному стехиометрическому уравнению удастся именно благодаря тому, что каждая промежуточная частица превращается по единственному пути.

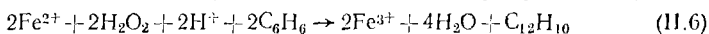
Так получается далеко не всегда. В качестве примера можно рассмотреть окисление бензола смесью H_2O_2 и соли железа (II). Первые три стадии этого процесса совпадают с последними стадиями схемы (II.2) и некоторая часть ионов Fe^{2+} и молекул H_2O_2 превращается по итоговому уравнению (II.3). Однако часть свободных гидроксидов может прореагировать не с Fe^{2+} , а с бензолом, образуя молекулу H_2O и свободный фенил $\dot{\text{C}}_6\text{H}_5$. Последний может либо вступить в реакцию с еще одним $\dot{\text{O}}\text{H}$ с образованием фенола, либо с другим свободным фенилом с образованием дифенила. В итоге полная схема реакции запишется в виде



В этой схеме лабильная промежуточная частица $\dot{\text{O}}\text{H}$ может расходоваться по трем путям — в реакциях с Fe^{2+} , C_6H_6 и $\dot{\text{C}}_6\text{H}_5$. Возникает два новых маршрута реакции (строгое определение и подробный анализ понятия маршрута реакции см. гл. V, § 5). По одному из этих маршрутов, который может быть получен сложением первой и третьей (по два раза), четвертой и пятой стадий, образуется фенол:



по другому, который получается сложением первой, третьей, четвертой (каждая по два раза) и шестой стадий, образуется дифенил:



Ни одно из итоговых уравнений (II.3), (II.5) и (II.6) не описывает в целом химический процесс. Соотношения между превращениями по этим трем маршрутам зависят от условий протекания реакции и могут варьировать в широких пределах. Процесс, протекающий по нескольким маршрутам, не может быть в принципе описан единым стехиометрическим уравнением с не зависящими от условий реакции целочисленными стехиометрическими коэффициентами.

Для полного качественного и количественного описания химического процесса наряду со схемой процесса нужно иметь сведения о той системе, в которой протекает изучаемый процесс. Ниже приводятся основные понятия, необходимые для описания этой системы.

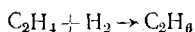
Гомогенные и гетерогенные реакции

Химическая реакция, протекающая в пределах одной фазы, называется *гомогенной химической реакцией*. Химическая реакция, протекающая на границе раздела фаз, называется *гетерогенной хими-*

ской реакцией. Сложная химическая реакция, в которой одни стадии являются гомогенными, а другие гетерогенными, называется *гомогенно-гетерогенной*.

Примером гомогенных реакций может служить любая реакция в растворе, примером гетерогенной реакции — любая реакция, идущая на поверхности твердого катализатора (гетерогенная каталитическая реакция), примерами гомогенно-гетерогенных реакций — некоторые реакции между газами, отдельные стадии которых протекают на стенках реакционного сосуда. Понятия «гомогенный» и «гетерогенный» применимы как к реакции в целом, так и к любой ее отдельной стадии. Гомогенно-гетерогенным может быть только сложный процесс, включающий несколько стадий.

Следует отметить, что в гетерогенном процессе исходные вещества и продукты реакции могут находиться в одной фазе. Так, гидрирование этилена в присутствии металлического никеля



идет на поверхности металла, но оба исходных вещества — этилен и молекулярный водород — и продукт реакции этан образуют одну фазу.

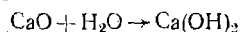
Возможны и такие случаи, когда реагирующие вещества находятся в разных фазах, но реакция между ними является гомогенной. В качестве примера можно привести окисление углеводов в жидкой фазе молекулярным кислородом. Исходные вещества — кислород и углеводород — находятся в разных фазах, но реакция между ними является гомогенной, так как в химическую реакцию вступает растворенный в углеводороде кислород. Гетерогенной в рассматриваемом случае является не химическая реакция, а предшествующая ей нехимическая стадия растворения кислорода.

В зависимости от того, одну или несколько фаз образуют исходные вещества и продукты реакции, химические процессы могут быть гомофазными и гетерофазными.

Гомофазным в дальнейшем будет называться процесс, в котором исходные вещества, стабильные промежуточные вещества и продукты реакции находятся в пределах одной фазы.

Гетерофазным будет называться процесс, в котором исходные вещества, стабильные промежуточные вещества и продукты реакции образуют более чем одну фазу.

Понятия гомо- и гетерофазности совершенно независимы от понятия гомо- и гетерогенности. Так, нейтрализация кислоты щелочью является гомогенным гомофазным процессом, рассмотренное выше гидрирование этилена — гомофазным гетерогенным процессом. Окисление углеводорода в жидкой фазе газообразным кислородом представляет собой гомогенный гетерофазный процесс. Наконец, гашение извести



когда все три компонента образуют отдельные фазы и процесс идет на границе раздела воды и CaO , является гетерогенным гетерофазным процессом.

Замкнутые и открытые системы

Системы, в которых происходит химическое превращение, могут быть замкнутыми или открытыми.

Замкнутой называется система, в которой отсутствует материальный обмен с окружающей средой. В замкнутую систему в начале процесса вводится некоторое количество исходных веществ, которые далее претерпевают ряд химических превращений — переходят в промежуточные вещества и продукты реакции, но все эти вещества до окончания процесса остаются в пределах рассматриваемой системы, т. е. не выводятся из реакционного сосуда.

С некоторой степенью точности замкнутой системой можно считать каждый элемент объема в ламинарном потоке. Если струя газа или жидкости проходит через реакционный сосуд, в котором созданы условия, необходимые для протекания химической реакции (например, достаточно высокая температура или присутствие необходимого катализатора), то при отсутствии конвекции и достаточно малой скорости диффузии вещества в направлении потока каждый объем реакционной смеси можно рассматривать как независимый от остальных, т. е. как перемещающуюся в пространстве замкнутую систему. Такой способ проведения химических реакций широко используется в научно-исследовательской работе и в промышленности. Соответствующие реакторы получили название *реакторов идеального вытеснения*.

С точки зрения химической кинетики важнейшей особенностью замкнутых систем является то обстоятельство, что изменение количества какого-либо химического соединения в таких системах происходит только в результате химического превращения. Поэтому суммарное число молей каждого из элементов, присутствующих в системе, остается неизменным на протяжении всего химического процесса.

Наряду с этим в природе, технике и в научных исследованиях встречаются системы с непрерывным поступлением исходных веществ и выводом продуктов реакции за счет диффузии или других видов массопередачи. Системы, в которых имеет место материальный обмен с окружающей средой, называются *открытыми системами*.

Важнейшим примером открытых систем являются живые организмы, для которых непрерывный материальный обмен с внешней средой является необходимым условием их существования.

Наиболее простым типом открытой системы является *реактор идеального смешения*, в который с определенной скоростью подаются исходные вещества и одновременно выводится такое же по объему количество реакционной смеси. При этом в пределах реактора за счет интенсивного перемешивания или энергичной циркуляции смеси через реактор (при проведении гетерогенно-каталитических реакций) обеспечивается однородный состав реакционной смеси.

Следует отметить, что понятия замкнутая и открытая система носят несколько условный характер, так как зависят от того,

в том или ином рассматриваемом случае понимается как система и как окружающая среда. Например, при окислении жидкого водорода газообразным кислородом можно рассматривать обе фазы как единую замкнутую систему, в которой протекает гомогенный гетерофазный химический процесс. Можно, однако, рассмотреть водород как открытую систему, а газовую фазу — как внешнюю среду, из которой в открытую систему поступает кислород и в которую выводятся газообразные продукты реакции. Реактор идеального смешения является открытой системой. Но вместе с резервуаром, из которого в него поступают исходные вещества, с резервуаром, в который выводится реакционная смесь, они образуют замкнутую систему, в которой происходит гетерофазный химический процесс.

§ 2. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Скорость реакции в замкнутой системе

Важнейшей количественной характеристикой протекания химической реакции во времени является *скорость реакции*. Понятие скорости реакции должно характеризовать количество вещества, вступающего в реакцию или образующегося в результате реакции в единицу времени. Так как в сложных реакциях между расходуемым исходных веществ, накоплением промежуточных веществ и продуктов реакции может не существовать простых стехиометрических соотношений, в общем случае следует говорить не о скорости химического процесса в целом, а о скорости по некоторому определенному компоненту.

В замкнутой системе, где изменение количества вещества происходит только в результате химической реакции, это изменение может быть определено как dn/dt , где n — число молей рассматриваемого вещества в момент времени t . Численное значение этой производной в некоторой выбранной системе единиц зависит от природы процесса (т. е. от того, какая именно реакция рассматривается), условий его протекания (концентрации компонентов, температуры и др.) и от взятого количества исходных веществ.

Влияние последнего фактора на скорость процесса можно исключить, если производную dn/dt относить к какой-либо величине, характеризующей начальные количества реагентов. Для гомофазных процессов в качестве такой величины обычно используется объем системы V .

Таким образом, в замкнутой системе скоростью гомофазного химического процесса по некоторому компоненту называется изменение количества этого компонента в единицу времени в единице объема:

$$v = \frac{1}{V} \frac{dn}{dt}. \quad (11.7)$$

Применительно к исходным веществам принято говорить о скорости расходования вещества.

Скоростью расходования исходного вещества в гомофазном химическом процессе в замкнутой системе называется уменьшение количества вещества в единицу времени в единице объема.

Если процесс гомогенен, то изменение в несколько раз объема системы при сохранении всех условий протекания реакции, включая концентрацию реагентов, приведет к пропорциональному изменению числа актов химического превращения. Следовательно, число актов химического превращения в единице объема и, тем самым, скорость реакции v не изменятся. Таким образом, скорость гомофазного гомогенного химического процесса не зависит от объема реакционной смеси.

В случае гетерогенного гомофазного процесса, идущего на поверхности раздела фаз, изменение объема реагентов само по себе не изменяет числа актов химического превращения. В этом случае скорость реакции обратно пропорциональна объему системы. В то же время увеличение поверхности S раздела фаз должно привести к увеличению числа актов химического превращения, т. е. к увеличению скорости реакции. Если в системе обеспечено достаточно интенсивное перемешивание и не создается градиента концентрации в пределах реактора, то скорость должна быть пропорциональна S . Следовательно, в такой системе $v \sim S/V$.

Если в результате недостаточно интенсивного перемешивания или недостаточной скорости диффузии реагентов к поверхности раздела фаз и продуктов реакции от поверхности раздела фаз в системе возникает градиент концентрации реагентов или продуктов, то скорость может оказаться и не пропорциональной S/V . Поэтому строго можно утверждать лишь, что скорость гетерогенного гомофазного процесса зависит от отношения поверхности раздела фаз, на которой проходит химическое превращение, к объему реакционной смеси, не оговаривая при этом вид зависимости.

Скорость гомогенно-гетерогенного гомофазного процесса тоже, как правило, зависит от отношения S/V , однако в некоторых случаях эта зависимость может оказаться весьма слабой.

Исходя из сказанного выше, можно утверждать, что любой гомофазный процесс, скорость которого зависит от отношения S/V , имеет хотя бы одну гетерогенную стадию.

Однако утверждать, что процесс, скорость которого в пределах точности эксперимента не зависит от S/V , является полностью гомогенным, нельзя. Такой процесс может оказаться гомогенно-гетерогенным.

Если гомофазный процесс протекает при постоянном объеме, то величина V в (II.7) может быть внесена под знак дифференциала

$$v = \frac{1}{V} \frac{dn}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{n}{V} \right) = \frac{dC}{dt}, \quad (\text{II.8})$$

где C — концентрация вещества.

Таким образом, для гомофазного химического процесса, идущего при постоянном объеме, скоростью процесса по некоторому компо-

ниту называется изменение концентрации этого компонента в единицу времени.

Следует подчеркнуть, что это определение, широко распространенное в научной литературе, не может служить в качестве общего определения понятия скорости. Действительно, если величина V изменяется по ходу процесса, то

$$\frac{dC}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dn}{dt} - \frac{n}{V^2} \frac{dV}{dt} \neq \frac{1}{V} \frac{dn}{dt}. \quad (11.9)$$

Величина dC/dt оказывается связанной в этом случае не только с числом актов химического превращения, но и с тем, по какому закону изменяется объем системы. В то же время это изменение может осуществляться произвольным образом. Например, при проведении реакции в цилиндре с подвижной стенкой (поршнем) объем системы можно произвольно изменять вне всякой связи с происходящими в системе химическими превращениями.

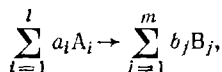
На практике с протеканием газовых реакций при переменном объеме приходится сталкиваться в тех случаях, когда в реакции изменяется число молекул, а давление в системе поддерживается постоянным. Такие условия существуют, например, в струевых установках, когда химический процесс происходит в потоке газа, пропускаемого через реактор, а перепад давлений между входом и выходом реактора невелик.

Универсального определения понятия скорости гетерофазного химического процесса не существует. Для гомогенных гетерофазных процессов обычно пользуются определением (11.7), понимая под V объем той фазы, в которой проходит химическое превращение. Например, при разложении перекиси водорода в растворе под скоростью реакции по перекиси водорода понимают изменение концентрации перекиси водорода в единицу времени, а под скоростью реакции по кислороду — изменение количества кислорода в газовой фазе (предполагается, что количеством растворенного кислорода можно пренебречь), отнесенное к единице объема раствора. Использовать в качестве меры скорости реакции изменение концентрации кислорода в газовой фазе нельзя, поскольку объем газовой фазы может изменяться вне всякой связи с разложением перекиси водорода. Можно, например, проводить реакцию в системе, в которой давление поддерживается постоянным. При этом производная от концентрации кислорода в газовой фазе будет равна нулю, с какой бы скоростью ни проходила реакция в растворе. В равной степени нельзя использовать в качестве меры скорости этой реакции изменение концентрации кислорода в растворе, поскольку она изменяется не только в результате образования его из перекиси водорода, но и в результате выделения его в газовую фазу.

Из (11.8) следует, что размерность скорости реакции есть размерность концентрации, деленной на время. Количество вещества можно представить либо числом частиц, либо числом молей или, в системе СИ, числом киломолей (кмоль). В первом случае единицей измерения концентрации является число частиц (молекул) в

1 м³ : молекула/м³ или просто м⁻³. Во втором случае единицей измерения концентрации является киломоль на метр кубический (кмоль/м³), что практически эквивалентно наиболее употребительной в химии единице моль на литр (моль/л), т. е. молярности M . Следовательно, скорость реакции должна измеряться в м⁻³·с⁻¹ или М·с⁻¹, причем последняя единица в N_A число раз, т. е. в $6,02 \cdot 10^{26}$ раз больше первой.

Если процесс описывается одним стехиометрическим уравнением



где a_i , b_j — стехиометрические коэффициенты, A_i — реагенты, B_j — продукты реакции, то изменения числа молей отдельных компонентов реакции связаны между собой соотношениями

$$-\frac{dn_{A_1}}{a_1} = -\frac{dn_{A_2}}{a_2} = \dots = -\frac{dn_{A_l}}{a_l} = \frac{dn_{B_1}}{b_1} = \dots = \frac{dn_{B_m}}{b_m}.$$

Величины $-\frac{dn_{A_i}}{a_i}$ и $\frac{dn_{B_j}}{b_j}$ можно рассматривать, как изменение dn некоторой химической переменной n , характеризующей глубину протекания реакции. В начальный момент времени $n = 0$. Если начальные числа молей компонентов равнялись $(n_{A_i})_0$, $(n_{B_j})_0$, то

$$n_{A_i} = (n_{A_i})_0 - a_i n, \quad n_{B_j} = (n_{B_j})_0 + b_j n.$$

При постоянном объеме реакционной смеси это приводит к соотношениям, связывающим между собой концентрации всех компонентов:

$$\frac{[A_i]_0 - [A_i]}{a_i} = \frac{[B_j] - [B_j]_0}{b_j} = x \quad (i=1, 2, \dots, l; j=1, 2, \dots, m). \quad (\text{II.10})$$

Величина x , *удельная химическая переменная*, равная n/V , характеризует, как и n , глубину протекания реакции и равна нулю в начальный момент времени. Таким образом, концентрации всех компонентов реакционной смеси могут быть выражены через x в виде

$$[A_i] = [A_i]_0 - a_i x; \quad [B_j] = [B_j]_0 + b_j x. \quad (\text{II.11})$$

Производная dx/dt может рассматриваться, как скорость реакции в целом v . Скорости по отдельным компонентам при этом выражаются как

$$v^{(A_i)} = -a_i v, \quad v^{(B_j)} = b_j v.$$

В свете сказанного, например, скорость реакции (II.1) можно записать так:

$$v = -\frac{1}{4} \frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = -\frac{1}{4} \frac{d[\text{H}^+]}{dt} = -\frac{1}{V} \frac{dn_{\text{O}_2}}{dt} = \frac{1}{4} \frac{d[\text{Fe}^{3+}]}{dt},$$

где V — объем раствора, в котором проходит окисление.

Из определения понятия скорости следует, что в замкнутой системе скорость реакции по некоторому компоненту X_i (а для реакций, описываемых на протяжении всего процесса одним стехиометрическим уравнением, тем самым и скоростью реакции в целом) можно определить, если известны зависимости $n_i(t)$ и $V(t)$. В случае процесса, проходящего при постоянном объеме, достаточно знать зависимость $[X_i](t)$ для этого компонента. Определение скорости в момент времени t сводится к определению производной dn_i/dt или производной $d[X_i]/dt$ в момент времени t . Если аналитический вид функции $n_i(t)$ или $[X_i](t)$ заранее не известен, то необходимо аппроксимировать экспериментальную зависимость в окрестности t какой-либо аналитической функцией, например степенной, с эмпирически подобранными параметрами, а затем вычислить производную от этой функции.

В химической кинетике широко используется графическое представление функциональных зависимостей. Кривая, изображающая изменение концентрации какого-либо компонента от времени, называется *кинетической кривой*. Зависимость $[X_i](t)$ поэтому часто называют *уравнением кинетической кривой* для компонента X_i . Скорость реакции в некоторый момент времени может быть оценена графически как тангенс угла наклона касательной к кинетической кривой в точке, соответствующей времени t .

Скорость реакции в открытой системе

В открытой системе изменение количества вещества X_i в единицу времени, т. е. производная dn_i/dt , складывается из изменения его в результате реакции $(\Delta n_i)_p$ и в результате массопередачи, т. е. поступления вещества извне и увода его из системы. Мерой массопередачи может служить величина $(\Delta n_i)_m$, равная изменению числа молей вещества в единицу времени в результате массопередачи. Следовательно, скорость химической реакции в открытой системе запишется в виде

$$v^{(i)} = \frac{1}{V} (\Delta n_i)_p = \frac{1}{V} \left[\frac{dn_i}{dt} - (\Delta n_i)_m \right]. \quad (\text{II.12})$$

Поэтому для определения скорости реакции по компоненту X_i в открытой системе помимо значения производной dn_i/dt нужно знать величину $(\Delta n_i)_m$.

Например, в случае реактора идеального смешения, в который подается раствор или газ, содержащий компонент X_i в концентрации $[X_i]^0$, со скоростью u единицы объема в единицу времени и из которого с той же скоростью отводится реакционная смесь, содержащая этот реагент в концентрации $[X_i]$,

$$(\Delta n_i)_m = u ([X_i]^0 - [X_i]).$$

Следовательно,

$$v^{(i)} = \frac{d[X_i]}{dt} - \frac{u}{V} ([X_i]^0 - [X_i]). \quad (\text{II.13})$$

При постоянной скорости подачи реагентов u в реакторе идеального смешения, как будет показано ниже (см. гл. IV, § 3), через некоторое время установится так называемый стационарный режим, при котором концентрация $[X_i]$ становится практически постоянной (стационарной), т. е. $d[X_i]/dt = 0$. В этом случае (II.13) преобразуется в выражение

$$v^{(i)} = -\frac{u}{V} ([X_i]^0 - \overline{[X_i]}), \quad (\text{II.14})$$

где $\overline{[X_i]}$ — стационарная концентрация X_i . Поэтому скорость реакции можно определить из стационарной концентрации компонента $\overline{[X_i]}$, его концентрации в подаваемом в реактор растворе или газе $[X_i]^0$ и величин u и V . Если речь идет о промежуточном соединении или продукте реакции, которые во вводимой в реактор смеси отсутствуют, то $[X_i]^0 = 0$ и (II.14) преобразуется в

$$v^{(i)} = \frac{u}{V} \overline{[X_i]}. \quad (\text{II.15})$$

Эти соотношения позволяют определить скорость реакции, не прибегая к дифференцированию экспериментальных зависимостей, точность которого, как правило, невелика.

Например, при окислении циклогексанона кислородом при 110°C в реакторе идеального смешения объемом $V = 25,5$ мл и скорости подачи циклогексанона $u = 6$ мл/ч через несколько часов устанавливается постоянная (стационарная) концентрация адипиновой кислоты $C = 0,48$ М. В системе СИ $V = 2,55 \cdot 10^{-5}$ м³, $u = 1,67 \cdot 10^{-9}$ м³ с⁻¹. Следовательно, по (II.15) скорость образования адипиновой кислоты равна

$$v = \frac{1,67 \cdot 10^{-9} \cdot 0,48}{2,55 \cdot 10^{-5}} = 3,14 \cdot 10^{-5} \text{ М} \cdot \text{с}^{-1}.$$

На первый взгляд может показаться, что два рассмотренных метода определения скорости реакции неадекватны. В первом случае скорость определяется для определенного момента времени с начала протекания реакции, во втором случае после выхода процесса на стационарный режим, когда его дальнейшее протекание не зависит от времени, т. е. получается значение скорости безотносительно времени протекания реакции.

На самом деле эта неадекватность только кажущаяся. При заданных внешних условиях (температура, давление, среда, в которой проходит процесс) скорость реакции является функцией только концентраций компонентов реакционной смеси. При неизменных внешних условиях скорость неодинакова в разных точках кинетической кривой, т. е. при разных значениях t , только потому, что изменяются концентрации компонентов. Измерение значения скорости реакции V для момента времени t связывает скорость с концентрациями в тот же момент времени t . Та же зависимость получается и при определении скорости из стационарной концентрации компонента в реакторе идеального смешения. Определяемая по (II.14) величина соответствует определенному составу реакционной смеси в реакторе. Этот состав можно изменить, меняя состав пода-

емой в реактор смеси и скорость ее подачи u . При этом через некоторое время установится новый стационарный режим с другим составом реакционной смеси и с другой, соответствующей этому новому составу скоростью.

Будучи более точным, чем методы, основанные на дифференцировании экспериментальных зависимостей, метод, основанный на применении реактора идеального смешения, существенно менее экономичен, так как для определения одной точки на зависимости скорости реакции от состава требуется проведение отдельного эксперимента с непрерывной подачей в реактор исходной смеси. То же время из одной кинетической кривой можно получить большое число точек для той же зависимости.

Экспериментальные методы получения кинетических кривых (медленные реакции)

Кинетические кривые получают, измеряя концентрации компонентов реакционной смеси в определенные моменты времени.

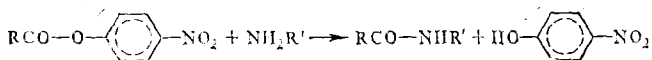
Если время протекания реакции измеряется минутами или еще большими периодами времени, универсальным приемом является метод, заключающийся в отборе в определенные моменты времени небольших проб (аликвот) реакционной смеси и проведении химического анализа их состава (метод отбора проб). Выбор конкретного метода анализа зависит от химической природы компонентов смеси и является задачей аналитической химии. Адекватным методом отбора проб является проведение реакции в нескольких реакторах, в каждом из которых реакция прекращается для проведения химического анализа через свое определенное время t . В этом случае каждый реактор эквивалентен отдельной пробе.

Методом отбора проб целесообразно пользоваться, если существует удобный метод количественного определения исследуемого компонента реакции, требующий какого-либо химического воздействия на реакционную смесь. Например, при изучении кинетики гидролиза какого-либо хлорида



можно следить за ходом реакции по накоплению ионов Cl^- . Концентрация ионов Cl^- легко определяется в отбираемых пробах титрованием AgNO_3 .

За ходом реакции n -нитрофенилового эфира кислоты с амином



удобно наблюдать по накоплению n -нитрофенола, который дает характерное желтое окрашивание в щелочной среде (n -нитрофенолят имеет максимум поглощения света при длине волны 420 нм). Отбирая пробы и добавляя к ним щелочь, можно спектрофотометрически

определять концентрацию нитрофенола в реакционной смеси в определенные промежутки времени.

Общим в обоих примерах является добавление в ходе анализа к реакционной смеси дополнительных компонентов — в первом случае титрующего раствора (AgNO_3), во втором — щелочи для перевода нитрофенола в нитрофенолят. Эти процедуры невыполнимы в самом реакторе, так как нарушили бы состав реакционной смеси и, тем самым, течение изучаемой реакции.

Метод отбора проб приходится применять во всех случаях, когда для проведения количественного определения каких-либо компонентов необходимо предварительно разделить реакционную смесь. Наиболее эффективными методами разделения являются различные виды хроматографии. Если все анализируемые компоненты обладают достаточной летучестью, их разделяют с помощью газожидкостной хроматографии. Современные газожидкостные хроматографы являются высокоавтоматизированными приборами, которые позволяют разделить за короткое время достаточно сложные смеси, идентифицировать компоненты по времени удерживания и измерить количество каждого из них с помощью высокочувствительных детекторов.

Наиболее удобными для кинетических исследований являются такие реакционные смеси, в которых за ходом превращения можно наблюдать по изменению какого-либо физического свойства системы непосредственно в реакторе. Если процесс описывается с помощью одного стехиометрического уравнения, для этой цели пригодны любое аддитивное свойство, которое достаточно сильно изменяется в исследуемой реакции. Такими величинами являются: давление газовой смеси, электропроводность в случае растворов электролитов, оптическая плотность при какой-либо определенной длине волны. Если молярные величины, характеризующие компоненты A_i и B_j , равны соответственно G_{A_i} , G_{B_j} , то для реакции, описываемой стехиометрическим уравнением (II.9), суммарная величина G по ходу реакции равна

$$G = \sum_i G_{A_i} [A_i] + \sum_j G_{B_j} [B_j].$$

С помощью (II.11) это свойство можно выразить в виде линейной функции удельной химической переменной

$$G = \sum_i G_{A_i} [A_i]_0 + \sum_j G_{B_j} [B_j]_0 + \left(\sum_j b_j G_{B_j} - \sum_i a_i G_{A_i} \right) x. \quad (\text{II } 16)$$

Измерение зависимости $G(t)$ при $\sum_j b_j G_{B_j} - \sum_i a_i G_{A_i} \neq 0$ позволяет определить скорость реакции

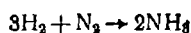
$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{dG/dt}{\sum_j b_j G_{B_j} - \sum_i a_i G_{A_i}}. \quad (\text{II } 17)$$

Так, если реакция в газовой фазе, протекающая при постоянном объеме, сопровождается изменением числа молей, то за ее хо-

можно следить по изменению давления. Для газовой смеси, подчиняющейся уравнению состояния идеального газа, парциальное давление любого компонента равно $p_i = C_i RT$, т. е. $G_{A_i} = V_i = RT$. Следовательно в соответствии с (II.17)

$$v = \frac{dp/dt}{\left(\sum_i b_i - \sum_i a_i\right) RT}$$

например, для синтеза аммиака



$$\sum_i b_i - \sum_i a_i = 2 - 3 - 1 = -2$$

следовательно,

$$v = -\frac{dp/dt}{2RT}$$

Для многомаршрутных реакций простой зависимости между изменением суммарного свойства системы и изменением концентрации отдельных компонентов не существует. В качестве примера на рис. 16 приведены кинетические кривые расходования этилена и кислорода при окислении этилена и кривая изменения давления смеси. Видно, что характер последней (наличие максимума) качественно отличается от кинетических кривых для C_2H_4 и O_2 .

Высокоэффективны для наблюдения за ходом реакции спектральные методы, особенно методы инфракрасной спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния, ЯМР-спектроскопии. Запись спектра реакционной смеси позволяет провести количественное определение состава реакционной смеси, если спектральные характеристики отдельных компонентов достаточно сильно отличаются.

В качестве примера на рис. 17 приведены результаты исследования многостадийной реакции эфира фосфорной кислоты $ROPO_3$ с арилсульфохлоридом в пиридине. Конечным продуктом реакции является фосфорилпиридиновое производное (В), которое является активным фосфорилирующим реагентом, широко используемым для получения различных органических производных фосфорной кислоты. В этой реакции идет последовательное превращение $ROPO_3$

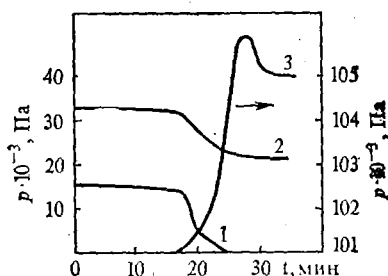
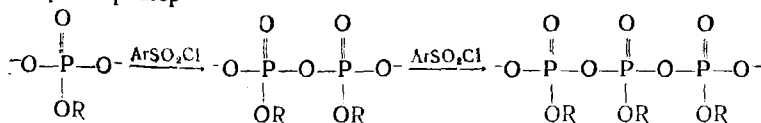
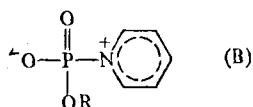


Рис. 16. Кинетические кривые изменения парциального давления кислорода (1), этилена (2) и общего давления в системе (3) при окислении этилена при $300^\circ C$ (по данным Бона)

в димер и тример



которые далее переходят в соединение



В процессе участвуют четыре различных фосфорсодержащих соединения.

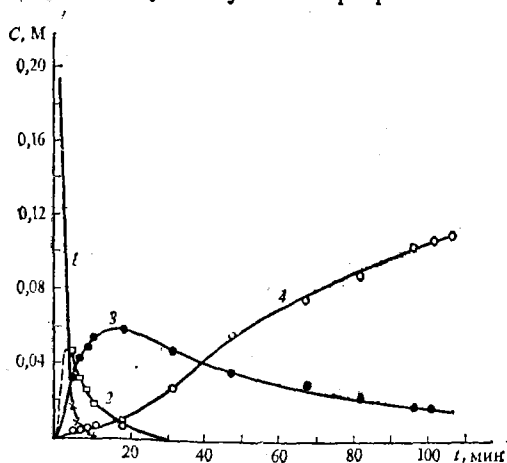


Рис. 17. Кинетические кривые реакции 3'-ацетилтиmidин-5'-фосфата с триизопропилбензолсульфохлоридом в пиридине при 5 °С по данным ³¹P-ЯМР-спектроскопии (по данным В. Ф. Зарытовой, Д. Г. Кнорре, Л. М. Халимской):

1 — исходный эфир; 2 — димер; 3 — тример; 4 — активное производное В

³¹P-ЯМР-спектры исходного эфира, его димера и тримера приводились на рис. 13. Спектр соединения В представляет собой сигнал с химическим сдвигом δ = 5,1 м. д. Таким образом, все четыре компонента имеют свои характерные спектральные характеристики в спектре ³¹P-ЯМР — различные химические сдвиги и формы сигналов. Интегральные интенсивности этих сигналов позволяют измерить соотношение между компонентами в любой момент времени и, зная полное содержание ядер фосфора в системе, определить концентрации этих

компонентов. На рис. 17 приведены кинетические кривые накопления отдельных компонентов этой реакции, полученные с помощью ³¹P-ЯМР-спектроскопии.

Экспериментальные методы изучения кинетики быстрых реакций

При определении скоростей реакций, протекающих в течение нескольких секунд или за доли секунды, возникают специфические затруднения. Для изучения кинетики некоторой химической реакции нужно приготовить соответствующую реакционную смесь и поместить ее в определенные внешние условия, прежде всего создать

пределенную температуру, поскольку скорость реакции, как правило, существенно изменяется с изменением температуры. Иными словами, нужно запустить исследуемую реакцию. Время, затрачиваемое на подготовку реакционной смеси (время запуска реакции), должно быть мало по сравнению со временем протекания реакции, поскольку в противном случае уже в период запуска в реакционной смеси пройдут значительные, зачастую неконтролируемые изменения состава смеси. Поэтому для исследования кинетики быстрых реакций необходимы специальные методы запуска реакции, позволяющие осуществить его за малые доли секунды. Кроме того, для регистрации изменений, происходящих в реакционной смеси, нужно располагать быстрыми методами регистрации этих изменений. Таковыми в первую очередь являются УФ-спектроскопия и измерение флуоресценции. Если этими методами для исследуемой реакции воспользоваться невозможно (отсутствуют поглощающие в удобной для измерения области УФ-спектра компоненты или флуоресцирующие соединения, или соответствующие спектральные характеристики реакционной смеси не изменяются в результате изучаемого превращения), то нужно располагать методом быстрой остановки реакции, опять-таки за время, малое по сравнению со временем протекания реакции. После остановки реакции реакционную смесь можно подвергнуть анализу обычными методами.

Если время протекания реакции измеряется несколькими миллисекундами или выше, то и для запуска и для остановки реакции можно воспользоваться приемами, основанными на смешении двух растворов или двух газовых смесей. Использование специальных устройств позволяет осуществить смешение за время порядка миллисекунды. Запустить реакцию методом смешивания можно, если в реакции участвуют по крайней мере два соединения, которые, взятые отдельно, не претерпевают быстрых превращений в используемых условиях. Можно запустить таким же способом каталитическую реакцию: быстро смешивая раствор, содержащий реагенты с раствором катализатора.

Остановить реакцию между веществами А и В можно, добавив к ним вещество С, которое реагирует с А или В существенно быстрее, чем они между собой. Например, реакцию щелочного гидролиза какого-либо соединения можно остановить добавлением к реакционной смеси раствора кислоты, так как ионы H_3O^+ реагируют с ионами OH^- существенно быстрее, чем любые другие соединения. Каталитическую реакцию можно быстро остановить, добавив к реакционной смеси какое-либо вещество, мгновенно повреждающее катализатор. Для быстрой остановки реакции можно также применить резкое охлаждение смеси (закалку), так как скорость реакции в большинстве случаев резко падает с понижением температуры. Если в реакции участвует несколько соединений, то часто можно существенно замедлить реакцию резким разбавлением реакционной смеси.

Быстрое смешивание можно осуществить, если смешивать два перемещающихся с большой скоростью потока. В зависимости от

конкретной задачи это могут быть два потока реагентов, поток реагента и поток катализатора, поток реакционной смеси и останавливающий раствор. Группа методов, основанная на использовании этого приема, получила название струевых методов.

В настоящее время для изучения быстрых реакций в жидкой фазе из струевых методов наиболее широко используются *метод остановленного потока* и *метод погашенного потока*. Основные отличия этих методов связаны с последующей регистрацией изменений, произошедших в реакционной смеси.

Принципиальная схема установки для изучения кинетики реакции методом остановленного потока* приведена на рис. 18. В шприц

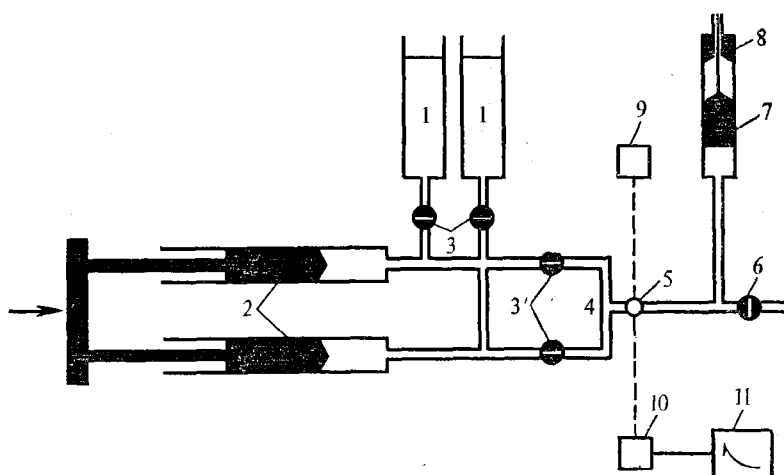


Рис. 18. Схема установки для исследования реакций методом остановленного потока:

1 — резервуары с раствором реагентов; 2 — шприцы; 3—3' — краны; 4 — смешивательная камера; 5 — окно для регистрации; 6 — край для выпуска реакционной смеси; 7 — останавливающий поршень; 8 — седло поршня; 9 — источник света; 10 — фотоумножитель; 11 — осциллограф

2 при закрытых кранах 3' и открытых кранах 3 из резервуара 1 засасывают смешиваемые растворы. Затем быстрым перемещением шприца в обратном направлении при открытых кранах 3' и закрытых кранах 3 создается поток реагентов, которые смешиваются в смешивательной камере 4. Движение растворов создает давление на останавливающий поршень 7. Этот поршень перемещается, пока не достигнет седла 8, которое прекращает его дальнейшее движение, а следовательно, и движение потока жидкости. В этот момент начинается регистрация процесса в окне 5 (за смешивательной камерой) по УФ-поглощению или флуоресценции. Возможно применение и других физических методов, обладающих достаточным быстродействием.

* Этот метод иногда называют методом «стоп-флоу» (stopped flow).

Метод погашенного потока применяется в тех случаях, когда отсутствует удобный прямой метод регистрации изменений, происходящих в реакционной смеси после смешения реагентов. В этом случае на определенном расстоянии от смесительной камеры поток реакционной смеси смешивается с останавливающим раствором, после чего проводится химический анализ конечной смеси. В зависимости от скорости потока реакционная смесь будет проходить от смесительной камеры до точки остановки реакции в разное время, которое и фиксируется как время реакции. В отличие от метода остановленного потока, когда каждый отдельный эксперимент дает кинетическую кривую, в методе погашенного потока каждый эксперимент дает только одну точку на кинетической кривой.

Использующие процедуру смешения струевые методы позволяют изучать кинетику реакций в миллисекундном диапазоне. Для процессов, протекающих за еще более короткое время, эти методы неприменимы, так как осуществить образование гомогенного раствора путем смешивания за более короткое время не удастся. Поэтому для проведения кинетических измерений в микросекундном диапазоне пользуются импульсными методами, при которых запуск реакции осуществляется коротким (измеряемым микросекундами) воздействием на заранее приготовленную неподвижную реакционную смесь.

Об импульсных методах уже говорилось при обсуждении методов исследования свободных радикалов (см. § 3 гл. III). Создание путем светового импульса (флеш-фотолиз) или импульса быстрых электронов (импульсный радиолиз) высокой концентрации свободных радикалов и последующая регистрация их каким-либо быстродействующим спектральным методом позволяет получать кинетические кривые распада свободных радикалов и, тем самым, определять скорость их превращений. В этом варианте импульсных методов реакционная смесь фактически формируется под воздействием приложенного импульса. До этого в смеси свободных радикалов практически не было и какие-либо превращения отсутствовали. В принципе импульсные методы могут быть применены и для исследований в еще более коротких временных интервалах: в нано- и даже пикосекундном диапазоне. Лимитирующим фактором в этом случае становится метод регистрации происходящего химического процесса. Для этих диапазонов сегодня доминирующее значение имеют флуоресцентные методы, что, естественно, ограничивает круг процессов, доступных изучению в этих диапазонах.

Вторая группа импульсных методов, так называемые *релаксационные методы*, применяется для изучения кинетики быстро устанавливающихся равновесий. Если изменить коротким воздействием какое-либо свойство смеси, находящейся в химическом равновесии (например, коротким тепловым импульсом поднять температуру), так, чтобы при этом изменилась константа равновесия, то после воздействия реакционная смесь окажется неравновесной и в ней пойдет химический процесс в сторону, соответ-

вующую новому положению равновесия (релаксация). Если реакция сопровождается изменением какого-либо физического свойства, доступного быстрой регистрации, то можно регистрировать процесс релаксации и, в частности, определить время релаксации. В сочетании с известным значением константы равновесия, которая может быть определена анализом равновесной смеси, знание времени релаксации позволяет легко определить скорости прямой и обратной реакций, приводящих к установлению равновесия. Необходимые для этого формулы приведены в гл. IV на с. 209—210. Если

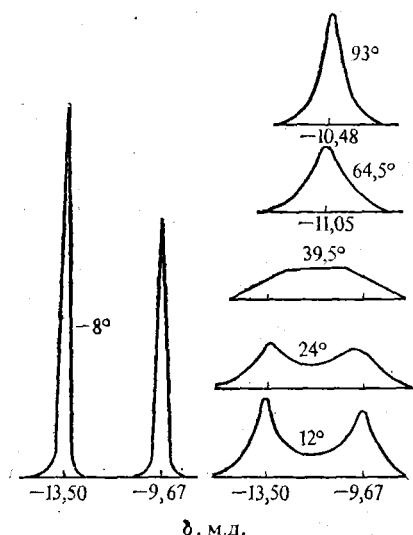
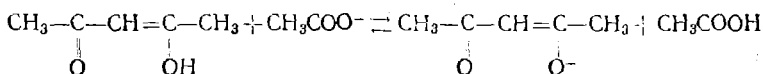


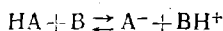
Рис. 19. Сигналы протонов OH-группы в спектре ^1H -ЯМР-смеси ацетилацетона и уксусной кислоты при различных температурах (в $^{\circ}\text{C}$) (по данным Шнейдера и Ривса)

), то спектр ЯМР соответствующего раствора будет содержать два различных сигнала с химическими сдвигами, соответствующими подвижному протону в HA и в BH^+ . Наоборот, при достаточно высокой температуре, когда время жизни протона в одном определенном состоянии очень мало, будет наблюдаться один узкий сигнал с промежуточным значением химического сдвига. В промежуточном диапазоне температур будет наблюдаться плавный переход от одного предельного случая к другому. Характер этих изменений проиллюстрирован на рис. 19 на примере сигнала протона OH-группы, мигрирующего между енольной формой ацетилацетона и уксусной кислотой:



в качестве воздействия используют тепловой импульс, метод называют *методом скачка температуры*.

Интересные возможности для исследования кинетики быстро протекающих реакций в равновесии оказывают методы магнитного резонанса. Пояснить смысл этого подхода проще всего на конкретном примере, например на миграции протона между двумя основаниями:



В этом случае протон может находиться в двух различных состояниях, которые должны отличаться своими физическими характеристиками, в частности положением, а возможно и формой сигнала ЯМР. Если переход протона осуществляется достаточно медленно (этого можно добиться снижением температу-

но, что по мере повышения температуры два узких сигнала, соответствующие двум возможным состояниям протона, начинают сливаться. Затем они сливаются в один широкий сигнал, который при дальнейшем повышении температуры, при повышении скорости миграции протона между двумя состояниями, сужается и превращается в узкую линию поглощения. Существует строгая теория, которая позволяет связать средние времена жизни частицы в каждом из состояний, положение сигналов в отсутствие миграции и форму линии в спектре магнитного резонанса. Таким образом, из формулы можно рассчитать времена жизни и, следовательно, оценить скорость перехода. Как сама теория, так и конечные уравнения (уравнения Мак-Коннела) достаточно сложны и приводятся в специальных руководствах по магнитному резонансу.

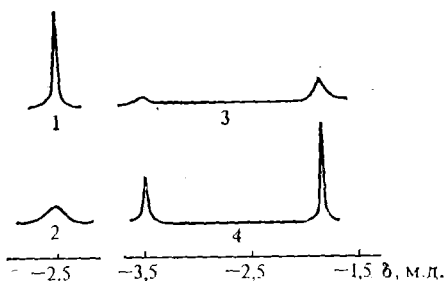


Рис. 20. Сигналы протонов метильных групп в ^1H -ЯМР-спектре триметилфенантрониевого иона в CH_2Cl_2 (по данным В. Г. Шубина, Д. В. Корчагиной, А. И. Резвухина, В. А. Коптюга):

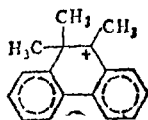
T, °C...	1	2	3	4
t, с...	$4.0 \cdot 10^{-3}$	$3.4 \cdot 10^{-4}$	$21 \cdot 10^{-2}$	$3.4 \cdot 10^{-1}$

Для приближенных оценок возможности метода полезно помнить, что в случае одинаковых времен жизни обоих состояний сливание двух линий в одну широкую линию происходит, когда среднее время жизни частицы в каждом из состояний равно

$$t = \frac{1}{\pi \sqrt{2} \nu (\delta_1 - \delta_2)}$$

где ν — частота, на которой проводится измерение резонанса, а δ_1 и δ_2 — химические сдвиги частицы в двух состояниях в отсутствие миграции.

Описанный метод в равной мере может быть основан на применении ядерного и электронного парамагнитного резонанса. В отличие от релаксационных методов, в нем полностью отсутствуют какие-либо воздействия на реакционную смесь, т. е. метод регистрирует процессы, происходящие без каких-либо изменений химического состава смеси. В связи с этим метод позволяет исследовать так называемые выроджденные процессы, не сопровождающиеся какими-либо химическими изменениями. В качестве примера такого процесса можно привести миграцию метильного радикала в триметилфенантрониевом ионе:



В этом ионе миграция одной из метильных групп между положениями 9 и 10 не сопровождается вследствие симметрии молекулы изменением структуры. Тем не менее каждая группа в результате такой миграции оказывается в одном из двух резко различающихся положений — в составе *гем*-диметильной группы или у карбокатионного центра. На рис. 20 приведены сигналы протонов метильных групп в спектре ^1H -ЯМР-триметилфенантроениевого иона при нескольких значениях температуры. Записанные спектры полностью совпадают с рассчитанными при должным образом подобранных значениях времени жизни метильной группы в одном из состояний (приведены в подписи под рис. 20).

Раздельное определение скоростей образования и расходования вещества

Если вещество В является промежуточным соединением на пути превращения некоторого вещества А в вещество С или если В образуется из А в результате обратимой реакции, то изменение концентрации В во времени (скорость накопления) в замкнутой системе определяется наложением процессов образования и расходования В.

Скоростью образования вещества v^+ называют увеличение его количества в единицу времени в единице объема в результате всех реакций, приводящих к образованию этого вещества.

Скоростью расходования вещества v^- называют уменьшение его количества в единицу времени в единице объема в результате всех реакций, приводящих к расходованию этого вещества.

При постоянном объеме реактора скорость накопления вещества В равна

$$v = \frac{d[B]}{dt} = v^+ - v^- \quad (11.18)$$

Естественно, в этом случае нельзя из кинетической кривой для В раздельно определить величины v^+ и v^- . Это, однако, можно сделать, используя вещество В или А, меченное изотопом. Метод раздельного определения скоростей образования и расходования некоторого вещества В, основанный на использовании меченного изотопом вещества В или его предшественника вещества А, известен как *изотопный кинетический метод*.

Кинетический изотопный метод в принципе допускает использование как радиоактивных, так и стабильных изотопов. Последние должны использоваться в количестве, существенно превышающем природное содержание их в веществах А и В. Однако вследствие высокой чувствительности радиохимических методов предпочтительно там, где это возможно, использовать радиоактивные изотопы.

Если считать, что меченые и немеченые молекулы А и В реагируют с одинаковыми скоростями (т. е. пренебречь кинетическим изотопным эффектом, см. § 10 гл. III), то скорость любого превраще-

ия меченого соединения можно представить как произведение полной скорости превращения на долю меченых молекул. Поэтому скорость накопления меченого вещества В можно записать в виде

$$\frac{d[B^*]}{dt} = v^+ \alpha - v^- \beta, \quad (11.19)$$

где α и β — доли меченых А и В. Поскольку в то же время $[B^*] = [B]\beta$, то

$$\frac{d[B^*]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} \beta + [B] \frac{d\beta}{dt} = (v^+ - v^-) \beta + [B] \frac{d\beta}{dt}. \quad (11.20)$$

Из (11.19) и (11.20) следует, что

$$v^+ = \frac{[B]}{\alpha - \beta} \frac{d\beta}{dt}. \quad (11.21)$$

Следовательно, если измерять по ходу реакции наряду с концентрацией В долю меченых молекул А и В, то можно по (11.21) определить скорость образования В, а отсюда с помощью уравнения (11.18) — скорость расходования В. Для этого через определенные промежутки времени из реакционной смеси отбирают пробы, выделяют из них вещества А и В и проводят изотопный анализ. Параллельно в этих пробах определяют концентрацию В.

Расчет по (11.21) возможен только при условии, что $\alpha \neq \beta$. Поэтому если В является промежуточным соединением, то нельзя вводить меченое соединение А в исходную реакционную смесь, в которой В отсутствует. В этом случае В будет образовываться с тем же содержанием изотопа, что и в исходном А, т. е. α и β будут равны и постоянны, $d\beta/dt = 0$ и расчет v^+ по (11.21) окажется неосуществимым. Поэтому кинетический изотопный метод предполагает введение меченого соединения А или В через некоторое время после начала реакции. Чтобы не изменить течение реакции, эту добавку делают достаточно малой (индикаторной) по сравнению с количеством немеченого компонента, уже присутствующего в реакционной смеси. Если исследуется обратимая реакция, то меченый компонент можно вводить в реакционную смесь, содержащую оба компонента, в частности, в заранее приготовленную равновесную смесь.

Если В является промежуточным соединением и его превращение в А не происходит, то при введении в реакционную смесь инди-

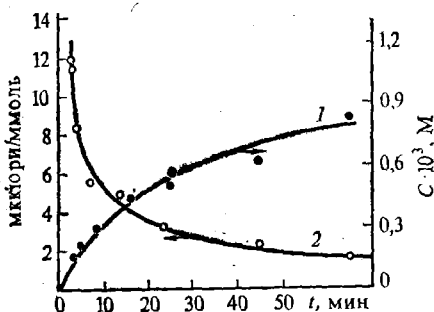


Рис. 21. Кинетическая кривая накопления этилена (1) и изменения молярной радиоактивности этилена (2) при крекинге радиоактивного пропана при 532 °С (по данным М. Б. Неймана, Н. И. Медведевой, Е. С. Торсуевой)

каторной добавки меченого вещества В вещество А остается немеченым ($\alpha = 0$) и формула (II.21) превращается в

$$v^+ = - \frac{[B]}{\beta} \frac{d\beta}{dt}. \quad (II.22)$$

В таком виде кинетический изотопный метод был впервые предложен М. Б. Нейманом.

Поскольку в уравнения (II.19) и (II.21) входят не абсолютные

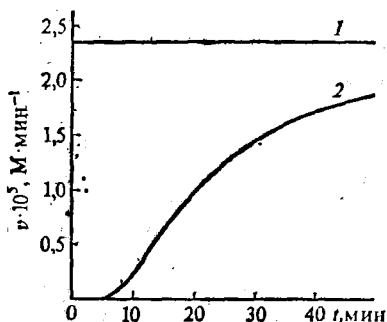


Рис. 22. Скорости образования (1) и расхода (2) этилена при крекинге пропана

величины α и β , а только их отношения, то вместо этих величин можно пользоваться любыми пропорциональными им величинами. В случае применения радиоактивных изотопов удобно использовать величины молярных радиоактивностей, выраженные числом радиоактивных распадов в единицу времени (система СИ) или в кюри на моль вещества.

В качестве иллюстрации на рис. 21 приведены кинетическая кривая накопления этилена и кривая изменения его молярной радиоактивности в реакции крекинга пропана.

На рис. 22 приведены вычисленные по этим данным скорости образования и расхода этилена как функции времени.

§ 3. КИНЕТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА. ПОРЯДОК ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

При заданных внешних условиях (температура, давление, среда, в которой происходит процесс) скорость химического превращения является функцией только концентраций компонентов реакционной смеси. Уравнение, описывающее зависимость скорости химического процесса от концентрации компонентов реакционной смеси, называется *кинетическим уравнением химического процесса*.

Очень часто в химической кинетике приходится иметь дело с процессами, скорость которых оказывается пропорциональной произведению концентраций реагирующих веществ в соответствующих степенях.

Если зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ записывается в виде

$$v = k [A_1]^{n_1} [A_2]^{n_2} \dots [A_l]^{n_l}, \quad (II.23)$$

то величины n_i ($i = 1, 2, \dots, l$) принято называть порядком реакции по веществу A_i .

Сумму порядков реакции по всем реагирующим веществам называют *порядком реакции*.

Зависимость вида (II.23) практически всегда выполняется для реакций, протекающих в одну стадию. В гл. III показано, что кинетическое уравнение, описывающее зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ для такой одностадийной (элементарной) реакции, протекающей по стехиометрическому уравнению

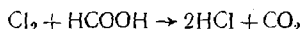


имеет вид

$$v = k \prod_{i=1}^l [A_i]^{a_i}.$$

Показатели степени при концентрациях реагирующих частиц равны стехиометрическим коэффициентам этих частиц в (II.24), а порядок реакции равен сумме стехиометрических коэффициентов для реагирующих частиц в том же уравнении.

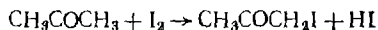
Если показатели степени в кинетическом уравнении вида (II.23) совпадают со стехиометрическими коэффициентами соответствующих частиц, то принято говорить, что имеет место соответствие между кинетическим и стехиометрическим уравнениями реакции. Такое соответствие в отдельных случаях может иметь место и для сложных реакций. Например, реакция Cl_2 с муравьиной кислотой



является сложной (цепной). Тем не менее, как показано в гл. VII (см. с. 373), ее скорость достаточно хорошо описывается уравнением

$$v = k [\text{Cl}_2] [\text{HCOOH}].$$

Однако часто такого соответствия не наблюдается. Например, при взаимодействии ацетона с иодом

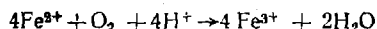


процесс идет со скоростью

$$v = k [\text{CH}_3\text{COCH}_3], \quad (\text{II.25})$$

не зависящей от концентрации иода, т. е. имеет первый порядок по ацетону и нулевой по I_2 . Это связано с тем, что реакция является сложной и скорость ее равна скорости первой стадии — превращения ацетона в енольную форму $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})=\text{CH}_2$. Вторая стадия — реакция енольной формы ацетона с I_2 — идет столь легко, что никакого влияния на скорость суммарной реакции не оказывает.

Реакция окисления иона Fe^{2+} кислородом



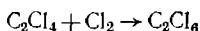
при постоянном pH и в присутствии комплексообразователей, связывающих Fe^{3+} и тем самым подавляющих обратимость первой

стадии этого многостадийного процесса, идет со скоростью

$$v = k [\text{Fe}^{2+}] [\text{O}_2],$$

т. е. $[\text{Fe}^{2+}]$ входит в кинетическое уравнение с показателем степени, резко отличающимся от стехиометрического коэффициента $[\text{Fe}^{2+}]$.

Показатели n_i в (II.23) не обязательно являются целыми числами. Например, в гл. VII (см. с. 373) показано, что скорость фотохимического (вызываемого действием света) хлорирования тетра-хлорэтилена



равна $v = k [\text{Cl}_2]^{3/2}$.

В отличие от одностадийных реакций, для которых кинетическое уравнение (II.23) является строгим, для сложных реакций такая форма уравнения является приближенной и применима лишь в определенном диапазоне условий. Так, в рассмотренной выше реакции ацетона с I_2 при очень низких концентрациях I_2 скорость его взаимодействия с енольной формой ацетона становится малой. В этом случае скорость реакции становится функцией не только концентрации ацетона, но и концентрации иода.

Выражение (II.23) отнюдь не является общей формой кинетического уравнения для любой реакции. В большом числе случаев зависимость скорости накопления продукта сложной реакции от концентраций реагирующих частиц вообще не описывается степенной функцией. Например, в § 3 гл. VI показано, что скорость катализированного ферментом превращения некоторого субстрата S равна

$$v = \frac{k_2 s e_0}{s + K_m},$$

где s — концентрация субстрата, e_0 — концентрация фермента, k_2 и K_m — постоянные величины. Эта реакция имеет первый порядок по концентрации фермента, но говорить о порядке реакции по концентрации субстрата не имеет смысла, поскольку зависимость не степенная.

Кинетическое уравнение имеет две важные особенности, отличающие его от уравнений кинетических кривых для компонентов реакции. Во-первых, вид кинетического уравнения не зависит от того, протекает процесс в замкнутой или открытой системе. Поэтому зависимости скорости реакции от концентраций компонентов реакционной смеси и значения кинетических параметров, входящих в эти зависимости, установленные в экспериментах, проведенных в открытой системе, могут непосредственно использоваться для обработки и трактовки данных, получаемых для той же реакции в замкнутой системе. Это весьма существенно, поскольку, как уже указывалось, скорость реакции в открытой системе может, как правило, быть измерена со значительно большей точностью, чем в замкнутой системе.

Во-вторых, в отличие от уравнений кинетических кривых, которые, как будет показано ниже [см. уравнения (IV.8) и (V.21)],

держат в качестве параметров начальные концентрации компонентов реакции, кинетическое уравнение не зависит от начальных условий, а следовательно, применимо для описания более широкого набора экспериментальных данных и может рассматриваться как более универсальное.

§ 4. КОНСТАНТА СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ. ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ

Множитель k в кинетическом уравнении (II.23), показывающий, какой скоростью идет химический процесс при концентрациях реагирующих веществ, равных единице, называется *константой скорости химического процесса*.

Наряду со скоростью константа скорости химического процесса является основной величиной в химической кинетике.

Как будет показано в следующей главе, степенная зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ (II.23) практически всегда выполняется для скорости отдельных стадий химического процесса. При этом как порядок по отдельному компоненту, так и суммарный порядок реакции являются целыми положительными числами. Для отдельной стадии порядок реакции никогда не превышает трех. Поэтому особо важное значение в химической кинетике имеют реакции первого, второго и третьего порядка.

Константы скорости реакций различного порядка имеют разную размерность. Поскольку размерность скорости реакции независимо от кинетического уравнения этой реакции есть $[C] [t]^{-1}$, то из (II.23) следует, что размерность константы скорости для реакции первого порядка $[t]^{-1}$, второго порядка $[C]^{-1}[t]^{-1}$, третьего порядка $[C]^{-2}[t]^{-1}$.

В соответствии с этим единицами измерения констант скорости являются:

для реакции первого порядка: c^{-1}

для реакции второго порядка: $m^3/\text{молекула} \cdot c$ ($m^3 \cdot c^{-1}$) или $M^{-1} \cdot c^{-1}$ [л/(моль \cdot с)]

для реакции третьего порядка: $m^6/\text{молекула}^2 \cdot c$ ($m^6 \cdot c^{-1}$) или $M^{-2} \cdot c^{-1}$ [л²/(моль² \cdot с)]

При использовании молярных единиц для выражения концентрации при расчетах в системе единиц СИ следует помнить, что это эквивалентно использованию единиц кмоль/м³, и поэтому все остальные величины, относимые к определенному количеству вещества (универсальная газовая постоянная, число Авогадро), должны также браться в расчете на 1 киломоль.

Следует подчеркнуть, что константы скорости реакций разных порядков являются разными физическими величинами и сопоставление их абсолютных значений лишено какого бы то ни было смысла. При переходе от одной единицы измерения концентрации к другой константа скорости реакции первого порядка не изменяется, константа скорости реакции второго порядка изменяется в $6,02 \cdot 10^{26}$ раз, а константа скорости реакции третьего порядка — в $3,6 \times 10^{53}$ раз.

Константа скорости химической реакции, как правило, резко растет с повышением температуры. Зависимость константы скорости реакции от температуры в большом числе случаев может быть описана уравнением Аррениуса

$$k = k_0 e^{-E/RT}, \quad (\text{II.26})$$

где T — абсолютная температура; k_0 и E — постоянные параметры.

Поскольку концентрация реагирующих веществ практически не зависит от температуры, то такое же соотношение получается и для скорости процесса

$$v = v_0 e^{-E/RT}, \quad (\text{II.27})$$

где $v_0 = k_0 [A_1]^{n_1} [A_2]^{n_2} \dots$

Относительное увеличение скорости реакции с температурой характеризуется логарифмической производной v по T :

$$\frac{dv}{v dT} = \frac{d \ln v}{dT} = \frac{E}{RT^2}. \quad (\text{II.28})$$

Таким образом, чем больше E , тем быстрее растет скорость реакции с температурой. Для простых реакций параметр E показывает, какой минимальной энергией (в расчете на один моль) должны обладать реагирующие частицы, чтобы они могли вступить в химическую реакцию. Частицы, энергия которых больше или равна E , называются активными, а параметр E в связи с этим называют энергией активации.

Для сложных реакций, состоящих из нескольких стадий, параметр E в уравнении (II.26), как правило, не имеет такого простого физического смысла и является некоторой функцией энергии активации отдельных стадий. Тем не менее и в этом случае параметр E принято называть энергией активации, хотя правильнее было бы называть его *эффективной* или *эмпирической энергией активации*.

Параметр k_0 называется *предэкспоненциальным множителем*. Физический смысл этого параметра для простых реакций рассматривается в следующей главе (§3—5).

Параметры E и k_0 могут быть определены из зависимости константы скорости реакции от температуры с помощью уравнения (II.26), записанного в виде

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{R} \frac{1}{T}. \quad (\text{II.29})$$

Из линейной зависимости $\ln k$ от $1/T$ методом наименьших квадратов находятся $\ln k_0$ и E , равные соответственно

$$\ln k_0 = \frac{\sum_i \frac{1}{T_i^2} \sum_i \ln k_i - \sum_i \frac{1}{T_i} \sum_i \frac{1}{T_i} \ln k_i}{n \sum_i \frac{1}{T_i^2} - \left(\sum_i \frac{1}{T_i} \right)^2}, \quad (\text{II.30})$$

$$E = -R \frac{n \sum_i \frac{1}{T_i} \ln k_i - \sum_i \frac{1}{T_i} \sum_i \ln k_i}{n \sum_i \frac{1}{T_i^2} - \left(\sum_i \frac{1}{T_i} \right)^2}, \quad (\text{II.31})$$

де k_i — константы скорости, соответствующие температурам T_i ; n — общее число значений констант скорости, вводимых в расчет.

Обычно не принято определять энергию активации реакции, располагая менее чем четырьмя значениями констант скорости при четырех различных температурах. Это минимальное число, при котором можно убедиться, что уравнение Аррениуса достаточно надежно выполняется. При этом экспериментальные точки в координатах $\ln k - 1/T$ (эти координаты иногда называют аррениусовыми) должны согласно (II.29) в пределах точности эксперимента укладываться на одну прямую.

Для грубых оценок энергии активации можно ограничиться значениями k_1 и k_2 при двух температурах T_1 и T_2 .

В этом случае

$$E = \frac{R \ln (k_2/k_1)}{1/T_1 - 1/T_2}.$$

На рис. 23 приведена в аррениусовых координатах зависимость константы скорости от температуры для реакции распада CCl_4 .

Точки хорошо ложатся на прямую линию, описываемую уравнением

$$\ln k = 28,5 - \frac{230}{RT},$$

т. е. уравнение Аррениуса выполняется.

Для сложных реакций уравнение Аррениуса может оказаться неприменимым. Более того, оно оказывается не вполне строгим и для простых реакций, хотя отклонения от него в этом случае удается заметить лишь при очень прецизионных измерениях. Тем не менее при наличии отчетливых отклонений от уравнения Аррениуса нередко пользуются соотношениями (II.26) и (II.27) для выражения зависимости константы скорости или скорости реакции от температуры, полагая величины k_0 или v_0 и E переменными, т. е. функциями температуры. Функцию E при этом также называют энергией активации. Эта функция находится с помощью дифференциальной формы уравнения Аррениуса (II.28)

$$E = -R \frac{d \ln k}{d(1/T)} = -R \frac{d \ln v}{d(1/T)}$$

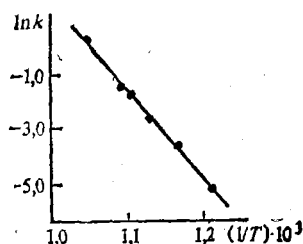


Рис. 23. Зависимость $\ln k$ от $1/T$ в реакции распада CCl_4 в газовой фазе (по данным А. Е. Шилова)

констант скорости k_1 и

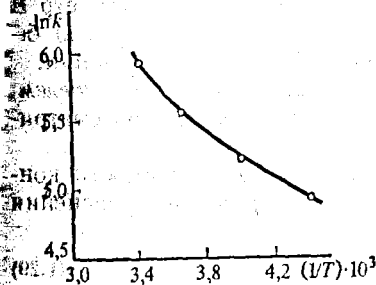


Рис. 24. Зависимость $\ln k$ от $1/T$ для реакции низкотемпературной полимеризации метилметакрилата (по данным О. Плечевой)

Аррениуса нередко пользуются соотношениями (II.26) и (II.27) для выражения зависимости константы скорости или скорости реакции от температуры, полагая величины k_0 или v_0 и E переменными, т. е. функциями температуры. Функцию E при этом также называют энергией активации. Эта функция находится с помощью дифференциальной формы уравнения Аррениуса (II.28)

дифференцированием найденной из эксперимента зависимости $\ln k$ от $1/T$.

На рис. 24 приведена в аррениусовых координатах зависимость константы скорости полимеризации метилметакрилата от температуры. Зависимость не является линейной, наклон кривой уменьшается с ростом $1/T$, т. е. энергия активации увеличивается с повышением температуры.

Иногда зависимость скорости реакции от температуры характеризуют *температурным коэффициентом*, который определяют как возрастание скорости при повышении температуры на 10° :

$$a(T) = \frac{v(T+10)}{v(T)}. \quad (11.32)$$

Температурный коэффициент реакции связан с энергией активации соотношением

$$a(T) = e^{\frac{10E}{RT(T+10)}},$$

которое легко получается при подстановке (11.27) в (11.32).

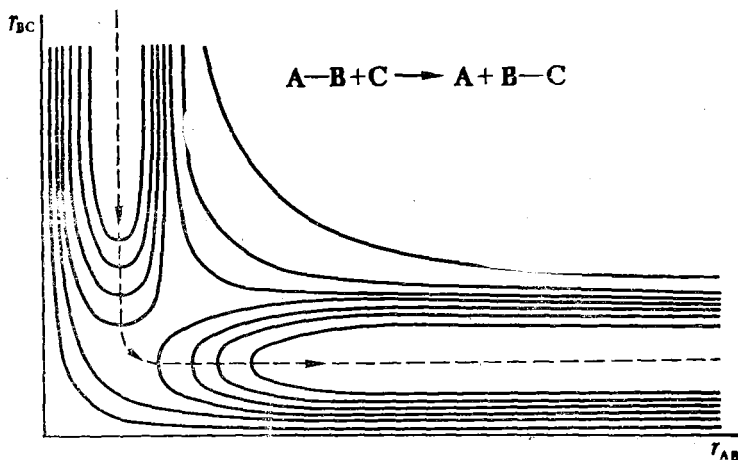
Глава III

Элементарные химические реакции



$$k = \alpha \frac{kT}{h} \frac{z^\ddagger}{z_1 z_2 \dots} e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

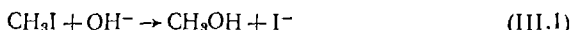
$$k = \alpha \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta G_0^\ddagger}{RT}} = \alpha \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}}$$



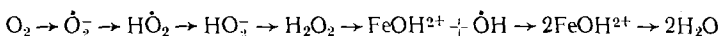
В ходе элементарного акта исходные частицы, находящиеся в минимуме потенциальной энергии U (долина реагентов), переходят в частицы-продукты, которым соответствует новый минимум энергии (долина продуктов). Процесс можно рассматривать как перемещение точки по гиперповерхности многомерного пространства, образуемого координатами взаимодействующих атомов и величиной U . Во многих случаях путь реакции проходит через самую низкую точку барьера, разделяющего долины реагентов и продуктов, — активированный комплекс или переходное состояние. Строение активированного комплекса определяет значения констант скорости элементарных химических реакций и чувствительность к внешним факторам (диэлектрическая постоянная, ионная сила среды и т. п.).

§ 1. ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ АКТ ХИМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ

Результатом любого химического процесса является перестройка частиц исходных веществ в частицы продуктов реакции. Каждое превращение исходной или промежуточной частицы или нескольких частиц при их непосредственном взаимодействии друг с другом, приводящее к изменению их химического строения, является *элементарным актом химического превращения*. Совокупность всех химически однотипных элементарных актов составляет *элементарную реакцию*, или *элементарную стадию химического превращения*. Перестройка частиц реагентов в частицы продуктов может происходить в один элементарный акт или путем нескольких последовательных элементарных актов. Например, щелочной гидролиз иодистого метила

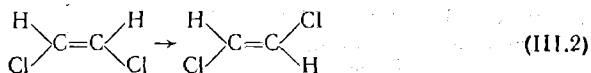


происходит в результате прямых встреч молекул CH_3I с ионами OH^- , в ходе которых ион OH^- присоединяется к атому углерода, вытесняя (замещая) первоначально связанный с ним атом иода в виде иона I^- . В реакции окисления Fe^{2+} молекулярным кислородом, протекающей по схеме (II.2), атомы кислорода, первоначально связанные в молекулу O_2 , в конечном итоге оказываются в составе новообразованных молекул воды в результате цепи последовательных перестроек

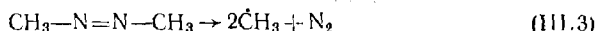


каждая из которых представляет собой независимый элементарный акт.

Элементарные акты химического превращения могут быть весьма разнообразны. Это может быть внутримолекулярное превращение частицы (изомеризация), например превращение *цис*-изомера в *транс*-изомер:

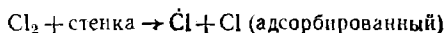


распад одной частицы на несколько частиц, например распад молекулы азометана на два свободных метила и молекулу азота:



взаимодействие двух частиц, как в приведенном выше примере гидролиза иодистого метила, и, в отдельных случаях, взаимодействие трех частиц. Одновременное взаимодействие большего числа частиц в одном элементарном акте, по-видимому, событие крайне маловероятное. Реакции, в которых принимает участие более трех частиц, всегда протекают в несколько стадий.

Элементарные акты могут происходить и на границе раздела фаз. Например, в ряде реакций молекулярного хлора существенную роль играет диссоциация молекул Cl_2 на поверхности реактора:



В жидкой фазе и на границе раздела фаз элементарный акт может сопровождаться изменением состояния близлежащих частиц, претерпевающих химического превращения. Например, в растворах элементарный акт может сопровождаться переориентацией молекул растворителя, окружающих реагирующие частицы. Так, в реакции гидролиза иодистого метила (III.1) в ходе элементарного акта должна исчезать сольватная оболочка, образованная ориентированными по направлению поля диполями растворителя вокруг иона OH^- , и появляться новая сольватная оболочка вокруг образующегося иона I^- .

В зависимости от того, принимает непосредственное участие в элементарном акте одна, две или три исходные частицы, элементарные реакции классифицируются как *мономолекулярные*, *бимолекулярные* и *тримолекулярные*.

Так, реакция (III.1) является бимолекулярной, а реакции (III.2) и (III.3) — мономолекулярными.

Поверхность потенциальной энергии реакции

В элементарном акте химического превращения принимает участие некоторая система атомов, которые первоначально сгруппированы в исходные частицы, а к концу превращения перестраиваются в продукты реакции. Эта система атомов состоит из подсистемы ядер и подсистемы электронов. В теории элементарных реакций широко используется так называемое *адиабатическое приближение*, в котором движение ядер рассматривается как существенно более медленное, чем движение электронов. Это позволяет считать, что подсистема электронов безынерционно следует за любыми перемещениями ядер, иными словами, успевают подстраиваться под каждое новое положение ядер. Следовательно, состояние этой подсистемы электронов считается таким же, как если бы ядра были неподвижны. Но каждому взаимному расположению ядер соответствует строго определенный дискретный набор состояний электронов, а отсюда и определенный дискретный набор допустимых значений энергии электронов $E_э^{(i)}$. В том числе каждому взаимному расположению ядер соответствует одно определенное наименьшее значение $E_э^{(0)}$, соответствующее основному состоянию подсистемы электронов. Таким образом, в адиабатическом приближении энергия основного состояния системы n атомов, если исключить из нее энергию поступательного движения и вращения системы как целого, может быть записана в виде

$$E = T + E_э^{(0)} + U_я,$$

где T — кинетическая энергия движения ядер; $U_я$ — потенциальная энергия электростатического взаимодействия ядер. Два последних слагаемых являются функциями координат $q_1, q_2, \dots, q_{3n-6}$, характеризующих взаимное расположение ядер. Их можно объединить в одно слагаемое $U(q_1, q_2, \dots, q_{3n-6})$ и рассматривать его как потенциальную энергию при перемещении ядер.

Функцию $U(q_1, q_2, \dots, q_{3n-6})$ можно формально рассматривать как уравнение поверхности потенциальной энергии $(3n - 6)$ -го порядка в $(3n - 5)$ -мерном пространстве с величинами U и q_i в качестве координат. Эту поверхность называют *поверхностью потенциальной энергии*. Каждая точка на этой поверхности соответствует значению энергии при определенном взаимном расположении ядер. Следовательно, в адиабатическом приближении элементарный акт может быть изображен как перемещение некоторой точки по поверхности потенциальной энергии. Элементарные химические процессы, которые могут быть описаны таким образом, называются *адиабатическими процессами*.

Для *неадиабатических процессов*, строго говоря, нельзя пользоваться понятием поверхности потенциальной энергии, поскольку энергия подсистемы электронов в этом случае зависит не только от взаимного расположения ядер, т. е. от координат q_i , но и от скорости движения ядер. Однако в ряде случаев удается достаточно хорошо описать неадиабатический процесс как перемещение изображающей точки по двум поверхностям потенциальной энергии

(например, описывающим основное и какое-либо возбужденное состояние подсистемы электронов в адиабатическом приближении) с переходом в некоторой области с одной поверхности на другую. В дальнейшем в настоящем курсе будут рассматриваться только адиабатические элементарные акты.

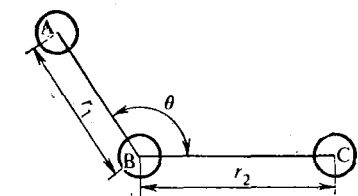


Рис. 25. Взаимное расположение трех атомов (A, B и C)

В случае мономолекулярной реакции исходному состоянию частицы соответствует минимум на поверхности потенциальной энергии. Например, в реакции *цис-транс*-изомеризации дихлорэтилена (III.2) каждому из изомеров отвечает минимум на поверхности потенциальной энергии $U(q_1, q_2, \dots, q_{12})$, где двенадцать координат определяют пять расстояний между ковалентно связанными атомами, шесть углов между связями при двух атомах углерода и двугранный угол между двумя плоскостями, проходящими через оба атома углерода и один из атомов хлора. В минимумах энергии, отвечающих плоским молекулам, этот угол равен 0 и 180° , и именно этот угол изменяется в первую очередь в процессе изомеризации.

Для реакций с участием нескольких частиц в исходном состоянии потенциальная энергия минимальна по отношению к координатам, характеризующим взаимное расположение атомов в пределах одной частицы, и не зависит от координат, характеризующих взаимное расположение частиц, так как в начале реакции эти частицы удалены друг от друга и не взаимодействуют. Например, в реакции

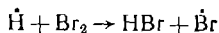
$$AB + C \rightarrow A + BC$$

(рис. 25) в начале энергия U минимальна по отношению к r_1 и не зависит от r_2 и θ . В конце реакции энергия минимальна по отношению к r_2 и не зависит от r_1 и θ .

При рассмотрении формы потенциальной поверхности широко используют терминологию, применяемую для описания рельефа местности. Аналогия получается особенно наглядной, если рассматривать U как функцию двух координат, например в приведенном выше примере как функцию r_1 и r_2 (считая θ постоянным, т. е. рассматривая атомы С, подлетающие к молекуле АВ под определенным углом). В этом случае величина U может быть представлена как высота точки над некоторым принятым за нуль уровнем отсчета. Область, в которой U имеет минимум по отношению к одной из координат и мало зависит от другой координаты, называют долиной (ущельем), поскольку именно для долин характерно незначительное изменение уровня поверхности в продольном направлении при существенном увеличении уровня по обе стороны от дна долины в поперечном направлении. Существуют долины реагентов и долины продуктов.

Поверхность потенциальной энергии как функция двух координат может быть изображена на плоскости в виде системы горизонталей, соединяющих точки

с одинаковыми значениями U , подобно тому как это принято для изображения высоты местности над уровнем моря на топографических картах. На рис. 26 изображена поверхность потенциальной энергии при $\theta = 180^\circ$ * для реакции



Вдоль горизонтальной прямой линии $r_{\text{Br}-\text{Br}} = 0,23$ нм и вертикальной прямой линии $r_{\text{H}-\text{Br}} = 0,143$ нм при достаточно больших значениях второй координаты располагаются соответственно долина реагентов и долина продуктов. Вправо от второй и вверх от первой, т. е. в области, где оба расстояния становятся достаточно большими, видно плато (горизонтальи расходятся), которое в пределе соответствует трем полностью разделенным атомам Н, Br, Br. В противоположную сторону, в направлении уменьшения обеих координат, поверхность круто поднимается вверх, так как

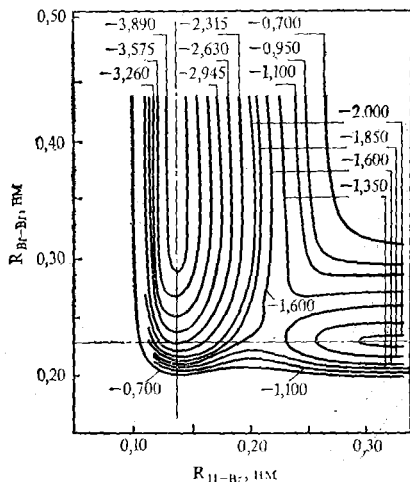


Рис. 26. Поверхность потенциальной энергии (в электрон-вольтах) для реакции $\dot{\text{H}} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{Br}$ (по данным Блейса)

* Точный квантово-механический расчет поверхности потенциальной энергии связан с огромными математическими сложностями. Для реакций с участием многоэлектронных атомов в настоящее время развиты приближенные полуэмпирические и эмпирические методы расчета. Приведенное на рис. 26 изображение поверхности потенциальной энергии есть результат одного из таких расчетов.

на малых расстояниях резко возрастает энергия отталкивания внутренних электронных оболочек.

Применительно к многомерным поверхностям наглядность теряется, но и в этом случае принято пользоваться терминами долина реагентов и долина продуктов, понимая под этим области, в которых потенциальная энергия имеет минимум по отношению к внутренним координатам частиц и мало зависит от координат, характеризующих их взаимное расположение.

Путь реакции. Энергетический барьер и переходное состояние

Совокупность промежуточных состояний, через которые проходит система в течение элементарного акта, называют путем реакции. Путь реакции изображается некоторой кривой линией на поверхности потенциальной энергии, ведущей из долины реагентов в долину продуктов.

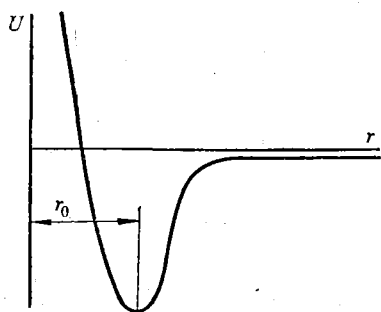


Рис. 27. Кривая потенциальной энергии двухатомной молекулы

Для одной и той же реакции пути, по которым может протекать элементарный акт, могут быть весьма разнообразными. Поэтому элементарная реакция представляет собой совокупность химически однотипных, но физически разнородных процессов.

В некоторых случаях путь реакции может представлять собой непрерывный спуск или подъем из долины реагентов в долину продуктов. Например, это имеет место при образовании двухатомной молекулы из отдельных атомов. При этом взаимное расположение атомов характеризуется всего одной координатой — расстоянием между ними. Энергия как функция расстояния является потенциальной кривой двухатомной молекулы, которая монотонно растет от расстояния $r = r_0$, соответствующего длине связи в молекуле, до бесконечности (рис. 27). Ясно, что рекомбинация атомов будет изображаться как спуск вдоль этой кривой до достижения равновесного расстояния между атомами, а диссоциация молекулы на атомы — как подъем от точки $r = r_0$, соответствующей исходной молекуле, до бесконечности. По-видимому, аналогичный вид имеет путь реакции в случае рекомбинации двух несложных свободных радикалов или, наоборот, при гомолитическом разрыве связи в молекуле.

Однако значительно более типичным является случай, когда для перемещения из долины реагентов в долину продуктов система должна пройти промежуточную область с энергией, превышающей потенциальную энергию как исходных частиц, так и частиц продуктов. Это отчетливо видно, в частности, из рис. 26: выход из

длины реагентов неизбежно, при любом пути, связан с подъемом на склоны долины, а попадание в долину продуктов связано со спуском со склонов долины продуктов.

Можно ввести понятие *координаты реакции x* как координаты точки, изображающей состояние системы, на кривой, изображающей путь реакции. В выборе этой величины, конечно, имеется большой произвол. Достаточно лишь, чтобы она возрастала по ходу элементарного акта. В упомянутом выше типичном случае протекания элементарного акта потенциальная энергия системы как функция координаты реакции должна пройти через максимум (рис. 28). В этом случае принято говорить, что в ходе элементарного акта химического превращения система должна преодолеть *потенциальный (энергетический) барьер*. Поскольку пути реакции могут быть различны, то и высота этого барьера может быть самой разной. Однако на потенциальной поверхности должна существовать такая точка, через которую ведут пути, проходящие самым низким энергетический барьер. Состояние, соответствующее этой точке, получило название *переходного состояния* или *активированного комплекса*.

Более четко можно сформулировать понятие об активированном комплексе, опираясь на понятие *водораздельной линии* (в случае поверхности второго порядка) или *водораздельной гиперповерхности*.

Наряду с системой горизонталей на поверхности потенциальной энергии может быть проведена система линий, пересекающих все горизонталю под прямыми углами. Каждая такая линия, проходящая через некоторую точку поверхности, есть линия кратчайшего спуска (или кратчайшего подъема) из этой точки по рассматриваемой поверхности (вдоль таких линий, например, стекает по склону вода). Часть линий кратчайшего спуска ведет с плато в долину реагентов, другая часть — в долину продуктов. Эти две группы линий разделяются некоторой промежуточной линией, которая носит название *водораздельной*.

Любой путь из долины реагентов в долину продуктов пересекает водораздельную линию. Если пересечение происходит под прямым углом, то именно в точке пересечения находится максимум кривой $U(x)$. Следовательно, в этом случае вершина энергетического барьера находится на водораздельной линии. Поэтому минимальный барьер будет преодолевать, если путь реакции проходит через точку водораздельной линии, соответствующую минимальной энергии на водораздельной линии. На двумерной поверхности это будет седлообразная точка, или точка перевала. Эта точка как раз и соответствует переходному состоянию или активированному комплексу.

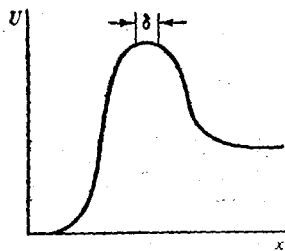


Рис. 28. Изменение потенциальной энергии системы вдоль координаты реакции x

В случае многомерных поверхностей потенциальной энергии $(3n-6)$ -го порядка вместо понятия горизонталей можно ввести понятие эквипотенциальных поверхностей $(3n-7)$ -го порядка как областей, соответствующих одному значению U . Линии кратчайшего спуска в этом случае представляют собой линии, ортогональные эквипотенциальным поверхностям, и ведут либо в долину реагентов, либо в долину продуктов. Эти две группы линий разделены некоторой гиперповерхностью $(3n-7)$ -го порядка, которую можно назвать водораздельной гиперповерхностью. Точка на этой поверхности с минимальным значением потенциальной энергии соответствует переходному состоянию. Эта точка является точкой минимума по отношению к любому перемещению вдоль водораздельной гиперповерхности и точкой максимума при перемещении в направлении, ортогональном этой поверхности. Водораздельная гиперповерхность $(3n-7)$ -го порядка разделяет поверхность потенциальной энергии на две области — область реагентов и область продуктов.

Истинная энергия активации элементарной реакции

Элементарный акт протекает за время порядка 10^{-12} — 10^{-13} с. За это время система атомов, претерпевающая химическое превращение, как правило, не успевает ни приобрести дополнительную энергию извне, ни отдать часть своей энергии. Следовательно, можно считать, что во время элементарного акта химического превращения полная энергия рассматриваемой системы атомов сохраняется. В то же время в ходе элементарного акта должен быть преодолен энергетический барьер. Поэтому для того чтобы произошло химическое превращение, полная энергия системы атомов должна быть достаточной для преодоления потенциального барьера. Нетрудно определить, какой должна быть для этого полная энергия.

Если принять за нуль потенциальную энергию исходного состояния системы, то, согласно законам квантовой механики, полная начальная энергия не может быть меньше, чем

$$E_0 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_k} h\nu_i,$$

где ν_i — частоты колебаний атомов; n_k — полное число колебательных степеней свободы рассматриваемой системы атомов. Величину E_0 называют обычно *нулевой энергией* частиц реагентов.

В активированном комплексе энергия колебаний также не может быть меньше, чем

$$(E_0^\ddagger)' = \sum_{i=1}^{n_k^\ddagger} \frac{1}{2} h\nu_i^\ddagger,$$

где n_{κ}^{\ddagger} — число колебательных степеней свободы в активированном комплексе, а ν_i^{\ddagger} — частоты колебаний в активированном комплексе. Поэтому полная энергия активированного комплекса не может быть меньше, чем $E_0 = E + (E_0^{\ddagger})$, где E — потенциальная энергия активированного комплекса. Величина E_0^{\ddagger} называется *нулевой энергией активированного комплекса*. Если система атомов в исходном состоянии обладает энергией меньше, чем E_0^{\ddagger} , она не сможет перейти через барьер, разделяющий исходное и конечное состояния, так как не может подняться на этот барьер*. В такой системе не может пройти химическая реакция, система химически неактивна и нуждается в некоторой дополнительной энергии для активации.

Количество этой дополнительной энергии зависит от того, какой энергией уже обладает система. Поскольку, однако, энергия исходной системы не может быть меньше ее нулевой энергии, то для активации любой системы достаточно сообщить ей дополнительную энергию, равную

$$E_a = E_0^{\ddagger} - E_0. \quad (\text{III.4})$$

Эта величина получила название *истинной энергии активации реакции*.

Таким образом, истинной энергией активации элементарного акта химического превращения называется минимальная энергия, которой должна обладать исходная система сверх своей нулевой энергии, чтобы в ней могло пройти рассматриваемое химическое превращение.

Аналогично (III.4), для *истинной энергии активации обратной реакции* можно записать

$$E'_a = E_0^{\ddagger} - E'_0,$$

где E'_0 — нулевая энергия продуктов реакции.

Отсюда следует, что

$$E'_a - E_a = E_0 - E'_0.$$

Как правило, энергия активации относится не к одному элементарному акту, а к молю реагирующих частиц и выражается в калориях на моль или в килокалориях на моль. В этом случае

$$E'_0 - E_0 = \Delta E^{\circ}.$$

* Это утверждение, строго говоря, неверно. Согласно законам квантовой механики даже система, полная энергия которой меньше потенциальной энергии на вершине барьера, имеет некоторую вероятность перейти в конечное состояние. Такой переход системы в конечное состояние, минуя вершину барьера, получил название *туннельного эффекта*. Туннельный эффект — явление чисто квантовомеханическое, не имеющее аналогии в классической физике. Вероятность туннельного эффекта тем больше, чем ниже и чем тоньше барьер, а также чем меньше масса частицы. Поэтому можно ожидать, что туннельный эффект играет известную роль в процессах, связанных с переходом электрона, т. е. в окислительно-восстановительных реакциях. При дальнейшем изложении возможность туннельного эффекта не будет приниматься во внимание.

где ΔE° — молярное изменение внутренней энергии в результате реакции, проведенной при абсолютном нуле, т. е. тепловой эффект реакции* при абсолютном нуле Q . Следовательно,

$$E_a - E'_a = Q. \quad (\text{III.5})$$

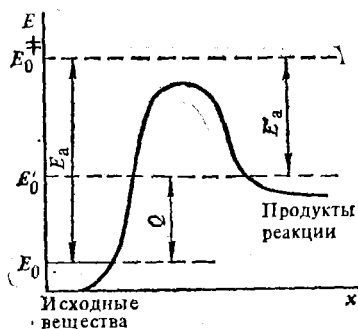


Рис. 29. Соотношение между истинными энергиями активации прямого и обратного процессов и тепловым эффектом реакции

Любой процесс, сопровождающийся каким-либо изменением энергии, является экзотермическим в одном направлении и эндотермическим — в другом. Истинную энергию активации экзотермического процесса обычно называют *активационным барьером*.

Если E^* — величина активационного барьера, то соответственно для экзотермического и эндотермического направлений

$$E_a^{(\text{экз})} = E^*, \quad (\text{III.6})$$

$$E_a^{(\text{энд})} = E^* + Q. \quad (\text{III.7})$$

Схематически соотношение между истинными энергиями активации прямого и обратного процессов и тепловым эффектом реакции изображено на рис. 29.

§ 2. РАСЧЕТ АБСОЛЮТНЫХ СКОРОСТЕЙ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ РЕАКЦИЙ. ТЕОРИЯ ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ (МЕТОД АКТИВИРОВАННОГО КОМПЛЕКСА)

Основные вопросы теории абсолютных скоростей реакций

Одной из основных задач химической кинетики является расчет скорости химических реакций. Скорость сложной реакции может быть рассчитана, если известны составляющие ее элементарные стадии, кинетические уравнения, описывающие эти стадии и численные значения констант скорости стадий. Поэтому определение кинетических уравнений и констант скорости элементарных реакций является важнейшей задачей теории элементарных химических процессов.

В настоящее время основные данные о константах скорости элементарных реакций получают из эксперимента. Вместе со зна-

* Согласно системе знаков, принятой в химической термодинамике, положительным считается теплота, подводимая к системе. Поэтому тепловой эффект эндотермической реакции является положительным, а экзотермической реакции — отрицательным. При постоянном объеме тепловой эффект равен изменению внутренней энергии системы ΔE , при постоянном давлении — изменению энтальпии ΔH .

чениями энергии активации той же реакции это позволяет вычислить константу скорости реакции при любой другой температуре в пределах некоторого диапазона. Для групп одноподобных реакций в ряде случаев удается найти соотношение между константами скорости и некоторыми достаточно легко определяемыми количественными характеристиками реагирующих частиц, например константами ионизации, положением сигналов в спектрах ЯМР этих частиц и другими (см. § 11 гл. III). Такие соотношения, называемые корреляционными соотношениями, позволяют проводить расчет констант скорости, не проводя кинетических измерений. Однако в обоих случаях речь идет о вычислении значения некоторой константы скорости относительно другой, найденной из эксперимента, константы скорости при другой температуре или для другой одноподобной реакции.

Существенный интерес представляет расчет абсолютных значений констант скорости элементарных реакций исходя из строения реагирующих частиц. Естественно, что каждому такому расчету предшествует вывод кинетического уравнения элементарной реакции. Решение задачи складывается из двух основных частей.

Первая часть состоит в получении количественных характеристик отдельного элементарного акта. В общем случае это требует детального рассмотрения протекания элементарного акта, т. е. динамики элементарного акта. В ходе элементарного акта химического превращения система атомов должна преодолеть энергетический барьер. Способной к превращению, активной, является система, полная энергия которой достаточна для преодоления барьера. В мономолекулярных реакциях активная система образуется в момент получения превращающейся частицей необходимой энергии. Эта энергия в отсутствие специальных физических воздействий получается за счет обмена энергией с другими частицами реакционной смеси при соударениях. В бимолекулярных реакциях активная система образуется при соударении взаимодействующих частиц. Однако образование активной системы не означает, что неизбежно произойдет химическое превращение. Существуют конкурирующие процессы, в результате которых активная система атомов возвращается в исходное состояние — дезактивируется при соударении с какой-либо частицей реакционной смеси в случае мономолекулярной реакции или распадается на исходные частицы в случае бимолекулярной. В результате имеется некоторая, меньшая единицы, вероятность превращения активной системы в продукты реакции. Эта вероятность и является главной количественной характеристикой элементарного акта, и определение ее является основной задачей динамики элементарного акта.

Вторая часть задачи состоит в рассмотрении элементарной реакции как совокупности огромного числа химически одноподобных элементарных актов. Как всякое рассмотрение итога большого числа одноподобных событий, это рассмотрение является статистическим. Главными факторами, определяющими скорость элементарной реакции, являются скорость образования активных частиц

или активных систем атомов и вероятность их последующего превращения в продукты реакции. Понятию активной системы атомов соответствует множество различных состояний этой системы, так как активной, по определению, является любая система, полная энергия которой выше, чем нулевая энергия активированного комплекса. В общем случае как скорость образования, так и вероятность превращения активной системы зависит от состояния этой системы. Для статистического описания элементарной реакции нужно знать функцию распределения либо для активных частиц, либо для формирующих их исходных частиц. Поэтому второй важнейшей задачей теории абсолютных скоростей реакции является нахождение функции распределения реагирующих частиц по различным состояниям.

Теория переходного состояния

Первой теорией абсолютных скоростей реакций, сохранившей значение и по настоящее время, была созданная Эйрингом и Поляни теория переходного состояния или, как ее часто называют, *метод активированного комплекса* *. Эта теория обосновала закон действия масс для элементарных реакций, т. е. пропорциональность скорости реакций произведению концентраций участвующих в реакции частиц, и общий вид зависимости константы от температуры, а также позволила рассчитать для ряда реакций предэкспоненциальные множители в хорошем согласии с экспериментальными данными.

Основные постулаты теории переходного состояния сводятся к следующему.

1. Большинство элементарных актов проходит по путям, связанным с преодолением самого низкого энергетического барьера. Иными словами, траектории большинства элементарных актов проходят через активированный комплекс или в непосредственной близости от него. Появление частиц с энергией, существенно превышающей нулевую энергию активированного комплекса, способных пересечь более высокий энергетический барьер, рассматривается как событие маловероятное; вкладом таких событий в общую скорость реакции можно пренебречь.

2. Превращение активированных комплексов в продукты реакции не нарушает распределения Максвелла — Больцмана. Поэтому концентрация активированных комплексов может быть вычислена из свойств активированного комплекса с помощью функции распределения Максвелла — Больцмана.

3. Пересечение энергетического барьера, т. е. прохождение системой атомов области поверхности потенциальной энергии, соот-

* Созданная Эйрингом и Поляни теория часто фигурирует в литературе как теория абсолютных скоростей реакций. В связи с развитием в последнее время новых методов расчета абсолютных скоростей реакций, учитывающих динамику элементарного акта, применение этого всеобъемлющего термина к теории переходного состояния едва ли оправдано.

ветствующей активированному комплексу, описывается как поступательное движение системы вдоль координаты реакции.

Вывод кинетического уравнения элементарной реакции методом активированного комплекса проводится в предположении, что все активированные комплексы превращаются в продукты реакции. В этом случае скорость реакции можно записать как отношение концентрации активированных комплексов C^\ddagger (здесь и ниже верхний индекс \ddagger означает, что речь идет о величине, относящейся к активированному комплексу) ко времени τ превращения активированного комплекса в продукты:

$$v = C^\ddagger / \tau. \quad (III.8)$$

Если рассматривать активированные комплексы как квазичастицы, составленные определенным образом из исходных частиц, присутствующих в концентрациях C_1, C_2, \dots , то из статистической физики следует, что

$$\frac{C^\ddagger}{C_1 C_2 \dots} = \frac{(z_{\text{общ}}^\ddagger)'}{z_1' z_2' \dots},$$

где $z_1', z_2' \dots$ — статистические суммы исходных частиц; $(z_{\text{общ}}^\ddagger)'$ — статистическая сумма активированных комплексов. В этой записи предполагается, что при подсчете статистических сумм все энергии отсчитывают от одного общего уровня, например принимают за нуль сумму потенциальных энергий исходных частиц (потенциальная энергия, соответствующая долине реагентов). Если же ввести статистические суммы $z_1, z_2, \dots, z_{\text{общ}}$, при расчете которых энергия каждой частицы отсчитывается от ее нулевой энергии, то

$$z_1' z_2' \dots = z_1 z_2 \dots e^{-\frac{E_0}{RT}},$$

$$(z_{\text{общ}}^\ddagger)' = z_{\text{общ}}^\ddagger e^{-\frac{E_0^\ddagger}{RT}},$$

где E_0 и E_0^\ddagger записаны в произвольной, но общей системе отсчета энергии, и, следовательно,

$$C^\ddagger = \frac{z_{\text{общ}}^\ddagger}{z_1 z_2 \dots} e^{-\frac{E_0^\ddagger - E_0}{RT}} C_1 C_2 \dots$$

или, в соответствии с (III.4),

$$C^\ddagger = \frac{z_{\text{общ}}^\ddagger}{z_1 z_2 \dots} e^{-\frac{E_a}{RT}} C_1 C_2 \dots \quad (III.9)$$

Величина $z_{\text{общ}}^\ddagger$ может быть записана в виде

$$z_{\text{общ}}^\ddagger = z_x z^\ddagger,$$

где z_x — статистическая сумма, отвечающая поступательному движению вдоль координаты реакции x ; z^\ddagger — статистическая сумма для всех остальных степеней свободы активированного комплекса.

Поступательная статистическая сумма, как известно, зависит от длины отрезка, на котором совершается поступательное движение. Поэтому необходимо ввести некоторый отрезок δ на траектории вдоль координаты реакции, соответствующий активированному комплексу (см. рис. 28). Эта величина не нуждается в точном определении, так как не входит в окончательное выражение для скорости. Тогда

$$z_x = \frac{\sqrt{2\pi mkT}}{h} \delta.$$

Время τ можно определить как время, необходимое для преодоления отрезка δ . Средняя скорость поступательного движения вдоль координаты x в положительном направлении получается из функции распределения по скоростям для движения вдоль одной координаты. Число частиц dN , скорость которых вдоль этой координаты лежит в интервале $u_x, u_x + du_x$, согласно распределению Максвелла равно

$$dN = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} N e^{-\frac{mu_x^2}{2kT}} du_x,$$

где N — общее число частиц; m — масса частиц. Отсюда по правилу нахождения средних величин средняя скорость частиц, движущихся в направлении положительных значений x , равна

$$\bar{u}_x = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} u_x \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} N e^{-\frac{mu_x^2}{2kT}} du_x = \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}.$$

Следовательно,

$$\tau = \frac{\delta}{\sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}} = \delta \sqrt{\frac{2\pi m}{kT}}. \quad (\text{III.10})$$

Из (III.8), (III.9) и (III.10) следует окончательное выражение для скорости реакции по теории переходного состояния:

$$v = C_1 C_2 \dots e^{-\frac{E_a}{RT}} \frac{\sqrt{2\pi mkT}}{h} \delta \frac{z^\ddagger}{z_1 z_2 \dots} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \frac{1}{\delta},$$

или после сокращения, которое, в частности, приводит к исчезновению нечетко определенной величины δ :

$$v = \frac{kT}{h} \frac{z^\ddagger}{z_1 z_2 \dots} e^{-\frac{E_a}{RT}} C_1 C_2 \dots \quad (\text{III.11})$$

Из (III.11) непосредственно следует закон действия масс. Для константы скорости реакции выражение имеет вид

$$k = \frac{kT}{h} \frac{z^\ddagger}{z_1 z_2 \dots} e^{-\frac{E_a}{RT}}. \quad (\text{III.12})$$

Это и есть основное уравнение теории переходного состояния.

Константа скорости по этой формуле получается в $[M^{3(n-1)} \cdot c^{-1}]$, где n — число взаимодействующих частиц. Выраженная через единицы молярности константа скорости равна

$$k = \frac{kT}{h} \frac{z^\ddagger}{z_1 z_2 \dots} e^{-\frac{E_a}{RT}} N_A^{n-1} M^{1-n} \cdot c^{-1}$$

N_A — постоянная Авогадро, $6,02 \cdot 10^{23}$ кмоль $^{-1}$). Для элементарных реакций в газовой фазе с помощью этого уравнения можно вычислять абсолютные значения констант скорости. Для этого расчета необходимо знать статистические суммы исходных частиц и активированного комплекса и энергию активации реакции. Последняя может быть вычислена только в том случае, если известно уравнение поверхности потенциальной энергии. В настоящее время точность таких расчетов даже для простейших реакций невелика, в то время как зависимость константы скорости от энергии активации весьма значительна. Поэтому, с точки зрения расчетов, основное значение теории переходного состояния заключается в возможности вычисления предэкспоненциального множителя. Для этого необходимо вычислить статистические суммы $z_1, z_2, \dots, z^\ddagger$.

Полные статистические суммы могут быть определены как произведение поступательных, вращательных и колебательных статистических сумм. Поступательную статистическую сумму частицы находят по формуле

$$(z_t)_n = \left(\frac{2\pi m_i kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (III.13)$$

Для вычисления ее достаточно знать массу частицы, что не представляет труда ни для исходных частиц, ни для активированного комплекса. Вращательные статистические суммы для линейных частиц находят по формуле

$$z_v = \frac{8\pi^2 kT}{\gamma h^2} I, \quad (III.14)$$

где I — момент инерции относительно центра масс. Для нелинейной частицы

$$z_v = \frac{8\pi^2 (8\pi^2 I_x I_y I_z)^{1/2} (kT)^{3/2}}{\gamma h^3}, \quad (III.15)$$

где I_x, I_y и I_z — моменты инерции частицы относительно главных осей инерции; γ — число симметрии, показывающее, сколькими независимыми способами частица может быть совмещена сама с собой. Вычисление вращательных статистических сумм требует знания моментов инерции и, следовательно, пространственной структуры исходных частиц и активированного комплекса. Структура многих молекул в настоящее время хорошо известна в результате изучения геометрии молекул методами рентгеноструктурного анализа, электронографии и нейтронографии. Методов же изучения активированного комплекса в настоящее время не существует. Поэтому вращательные статистические суммы для активирован-

ного комплекса можно вычислить лишь при определенных предположениях о строении активированного комплекса. Это иногда удается сделать с неплохой степенью точности, поскольку активированный комплекс является промежуточным состоянием между исходными частицами и частицами продуктов реакции. Пример расчета предэкспоненциального множителя, в том числе вращательных статистических сумм, будет приведен в § 3 этой главы.

Колебательные статистические суммы для каждой колебательной степени свободы в приближении гармонического осциллятора могут быть записаны в виде

$$z_k = \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)^{-1} \quad (\text{III } 16)$$

Частоты колебаний исходных частиц могут быть найдены из их инфракрасных спектров или спектров комбинационного рассеяния. Частоты колебаний активированного комплекса можно вычислить лишь из уравнения поверхности потенциальной энергии в окрестности активированного комплекса и точность таких расчетов невелика. Однако при невысоких температурах колебательные статистические суммы мало отличаются от единицы. Действительно,

$$\frac{h\nu}{kT} = \frac{h\nu c}{kT} = \frac{6,62 \cdot 10^{-34} \cdot \omega \cdot 3 \cdot 10^8}{1,38 \cdot 10^{-23} T} = 0,0145 \frac{\omega}{T},$$

где ω — волновое число, м^{-1} , величина, обратная длине волны, наиболее часто используемая в качестве частотной характеристики излучения в ИК-спектроскопии. Обычно ее приводят в см^{-1} . В этом случае

$$\frac{h\nu}{kT} = 1,45 \frac{\omega}{T}.$$

Для подавляющего большинства колебательных степеней свободы величины ω имеют порядок 10^2 — 10^3 см^{-1} . Например, для CO_2 волновые числа, отвечающие четырем колебательным степеням свободы, равны:

$$\omega_1 = \omega_2 = 658 \text{ см}^{-1}; \quad \omega_3 = 1324 \text{ см}^{-1}; \quad \omega_4 = 2320 \text{ см}^{-1}.$$

При температуре 300 К колебательная статистическая сумма молекулы CO_2 оказывается лишь немногим больше единицы:

$$z_k = \left(1 - e^{-\frac{1,45 \cdot 658}{300}}\right)^{-2} \left(1 - e^{-\frac{1,45 \cdot 1324}{300}}\right)^{-1} \left(1 - e^{-\frac{1,45 \cdot 2320}{300}}\right)^{-1} = 1,085.$$

Лишь при очень высоких температурах, например в процессах горения, колебательные статистические суммы становятся много больше единицы.

Основное уравнение теории переходного состояния для константы скорости дает зависимость от ее температуры в виде, отличающемся от уравнения Аррениуса (II.26). Кроме сходного экспоненциального множителя, содержащего в случае (II.26) эмпирическую энергию активации, а в случае (III.12) — истинную энергию активации, выражение для константы скорости содержит множитель T

и зависящие от температуры статистические суммы. Если не учитывать вклад в эту зависимость колебательных статистических сумм, считая, что вообще их вклад в значение константы скорости невелик, то можно записать общее уравнение для зависимости константы скорости от температуры в виде

$$k = AT^n e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (\text{III.17})$$

где A — строго не зависящий от температуры множитель. Это объясняется тем, что поступательные и вращательные статистические суммы, согласно (III.13)—(III.15), имеют степенную зависимость от температуры. Показатель степени зависит от конкретного типа реакции.

В мономолекулярных реакциях z_n и z_n^\ddagger имеют одинаковую зависимость от температуры и входящие в них множители $T^{3/2}$ сокращаются. Если число вращательных степеней свободы исходной частицы и активированного комплекса одинаково, то сокращаются и соответствующие множители у вращательных статистических сумм и зависимость от температуры запишется в виде

$$k_{\text{моно}} = AT e^{-\frac{E_a}{RT}}.$$

Для бимолекулярных реакций

$$\frac{z_n^\ddagger}{z_n^{(1)} z_n^{(2)}} = A_n T^{-\frac{3}{2}};$$

$$\frac{z_B^\ddagger}{z_B^{(1)} z_B^{(2)}} = A_B T^{\frac{1}{2}} (j^\ddagger - j_1 - j_2),$$

где j^\ddagger , j_1 , j_2 — число вращательных степеней свободы у активированного комплекса и реагирующих частиц. Например, если речь идет о реакции между двумя двухатомными молекулами, которые имеют по две вращательные степени свободы ($j_1 = j_2 = 2$), а активированный комплекс нелинейный, т. е. $j^\ddagger = 3$, то показатель степени будет равен $\frac{1}{2}(3 - 2 - 2) = -\frac{1}{2}$.

В итоге для бимолекулярных реакций зависимость константы скорости от температуры запишется в виде

$$k_{\text{би}} = AT^{\frac{1}{2}(j^\ddagger - j_1 - j_2 - 1)} e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

причем в случае нелинейных исходных частиц, т. е. при $j_1 = j_2 = 3$, показатель степени может оказаться равным -2 . Аналогичное рассмотрение для тримолекулярных реакций, у которых

$$\frac{z_n^\ddagger}{z_n^{(1)} z_n^{(2)} z_n^{(3)}} = A_n T^{-3},$$

$$\frac{z_B^\ddagger}{z_B^{(1)} z_B^{(2)} z_B^{(3)}} = A_B T^{\frac{1}{2}(j^\ddagger - j_1 - j_2 - j_3)},$$

приводит к выражению

$$k_{\text{гип}} = AT^{\frac{1}{2}} (j^{\neq} - i_1 - i_2 - i_3 - 4) \frac{E_a}{e} \frac{E_a}{RT},$$

а если реагируют достаточно сложные частицы, т. е. все j равны 3, показатель степени в (III.17) может оказаться равным -5 .

Обычно зависимость константы скорости реакции от температуры более или менее удовлетворительно описывается уравнением Аррениуса и $\ln k$, как правило, в пределах точности эксперимента линейно зависит от $1/T$. Поэтому существенно уметь вычислить истинную энергию активации из этой зависимости, т. е. фактически исходя из эмпирической энергии активации. С этой целью удобно записать уравнение Аррениуса (II.26) в дифференциальной форме, подобно тому, как это сделано в том же параграфе для скорости реакции, а именно:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}. \quad (\text{III.18})$$

Уравнение (III.17) при этом приводится к виду

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{n}{T} + \frac{E_a}{RT^2} = \frac{E_a + nRT}{RT^2}. \quad (\text{III.19})$$

Сравнение (III.18) и (III.19) дает связь между E_a и E в виде

$$E_a = E - nRT.$$

Если вместо (III.17) исходить из основного уравнения теории переходного состояния (III.12), то применение (III.18) дает

$$RT^2 \frac{d \ln k}{dT} = RT + RT^2 \frac{\partial \ln z^{\neq}}{\partial T} - RT^2 \sum_i \frac{\partial \ln z_i}{\partial T} + E_a.$$

так как из статистической физики известно, что

$$RT^2 \frac{\partial \ln z_i}{\partial T} = E_i,$$

где E_i — внутренняя энергия соответствующей степени свободы, то связь между эмпирической и истинной энергией активации запишется в виде

$$E_a = E - RT - \left(E^{\neq} - \sum_i E_i \right),$$

где E^{\neq} и E_i — избыточные (сверх нулевой) энергии активированного комплекса и реагирующих частиц. Поскольку расчет E как функции температуры требует детальных сведений об активированном комплексе, то расчетного значения это соотношение на сегодняшний день не имеет.

Термодинамическая форма основного уравнения теории переходного состояния

Основное уравнение метода активированного комплекса может быть представлено и в другом виде. Для этого следует воспользо-

ваться уравнением изотермы химической реакции, записанным через статистические суммы, которое применительно к образованию активированного комплекса из исходных частиц имеет вид

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln \frac{z^\ddagger}{z_1 z_2 \dots} + RT \ln \frac{C^\ddagger}{C_1 C_2 \dots} + E_a,$$

где C_i , C^\ddagger — концентрации, выраженные числом частиц в 1 м³. Отсюда изменение энергии Гиббса при образовании активированного комплекса в стандартных условиях, т. е. при концентрациях частиц реагентов и активированных комплексов 1 М ($C_i = C^\ddagger = N_A$), равно

$$\Delta G_0^\ddagger = -RT \ln \frac{z^\ddagger}{z_1 z_2 \dots} - (n-1) RT \ln N_A + E_a,$$

где n — число реагентов. Следовательно,

$$\frac{z^\ddagger}{z_1 z_2 \dots} e^{-\frac{E_a}{RT}} = N_A^{1-n} e^{-\frac{\Delta G_0^\ddagger}{RT}}$$

Подставляя полученное соотношение в (III.12) и переходя от $M^{3(n-1)} \text{с}^{-1}$ к $M^{1-n} \cdot \text{с}^{-1}$, нетрудно привести основное уравнение теории переходного состояния к виду

$$k = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta G_0^\ddagger}{RT}} M^{1-n} \cdot \text{с}^{-1}, \quad (\text{III.20})$$

Величину ΔG_0^\ddagger часто называют *свободной энергией активации*. Поскольку

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S,$$

то (III.20) можно записать в виде

$$k = \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H_0^\ddagger}{RT}}, \quad (\text{III.21})$$

где ΔS_0^\ddagger — *энтропия активации*; ΔH_0^\ddagger — *энтальпия*, или *теплота активации*.

Эти величины дают соответственно изменение энтропии и энтальпии при образовании одного моля активированных комплексов при стандартных концентрациях активированных комплексов и реагирующих частиц.

Для газовых реакций стандартной концентрацией обычно считается концентрация, при которой парциальное давление равно 1 атм ($1,01 \cdot 10^5$ Па). В этом случае аналогичное рассуждение приводит к формулам (III.20) и (III.21), но константа скорости оказывается выраженной в $\text{атм}^{1-n} \text{с}^{-1}$.

Уравнения (III.20) и (III.21) представляют собой лишь иные формы записи уравнения (III.12) и не вносят ничего нового в вычисление констант скорости реакций. Поэтому уравнения (III.20) и (III.21) используются в основном для определения свободной

Энергии, энтальпии и энтропии активации из экспериментальных данных. С этой целью применяется прием, аналогичный описанному для определения истинной энергии активации. Из (III.18) и (III.20) следует, что эмпирическая энергия активации равна

$$E = RT^2 \frac{d \ln k}{dT} = RT^2 \left(\frac{1}{T} + \frac{\Delta G_0^\ddagger}{R} \frac{1}{T^2} - \frac{1}{RT} \frac{\partial \Delta G_0^\ddagger}{\partial T} \right) =$$

$$= RT + \Delta G_0^\ddagger + T \Delta S_0^\ddagger = RT + \Delta H_0^\ddagger,$$

откуда

$$\Delta H_0^\ddagger = E - RT. \quad (III.22)$$

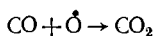
Таким образом, энтальпия активации отличается от эмпирической энергии активации на величину RT (2,5 кДж/моль при 300 К, 8,3 кДж/моль при 1000 К).

Границы применимости теории переходного состояния

В основу теории переходного состояния положено несколько допущений и невыполнение какого-либо из них может привести к изменению как выражения для константы скорости (III.12), так и самого кинетического уравнения элементарной реакции (III.11).

В теории переходного состояния принимается, что вероятность превращений реагирующей системы атомов в продукты реакции равна единице, если эта система находится в переходном состоянии, и равна нулю, если энергия этой системы ниже нулевой энергии активированного комплекса. Оба эти положения в общем случае неверны.

Существует некоторая вероятность превращения активированного комплекса в продукты реакции, которая может в некоторых случаях оказаться существенно меньше единицы. Это, в частности, имеет место в реакциях, сопровождающихся изменением электронного состояния реагирующей системы атомов. Так, в реакции



атом кислорода в основном состоянии имеет два неспаренных электрона с параллельно ориентированными спинами, в то время как молекулы CO и CO₂ валентно-насыщены и имеют нулевой суммарный спин. Чтобы прошла реакция, необходимо изменение ориентации одного из спинов, т. е. изменение состояния одного из электронов. Это соответствует переходу системы атомов с одной поверхности потенциальной энергии на другую (процесс является неадиабатическим). Если такого перехода не произойдет, то система, достигнув вершины энергетического барьера, вернется в исходное состояние.

Существует также некоторая конечная вероятность туннельного перехода, т. е. перехода в область продуктов системы атомов, имеющей энергию ниже нулевой энергии активированного комплекса. Это должно привести к увеличению константы скорости реакции по сравнению с величиной, определяемой по (III.12).

Формально можно учесть подобные отклонения введением в (III.12) некоторого поправочного множителя κ , который называют коэффициентом прохождения или трансмиссионным коэффициентом. Уравнение (III.12) в этом случае запишется в виде

$$k = \kappa \frac{kT}{h} \frac{z^\ddagger}{z_1 z_2 \dots} e^{-\frac{E_a}{RT}}. \quad (\text{III.23})$$

Величина κ , как правило, меньше единицы, но в случае, если основное отклонение от (III.12) обусловлено туннельным эффектом, κ может оказаться больше единицы.

Количественный учет неадиабатичности и туннельного эффекта в настоящее время возможен лишь для простейших моделей и соответствующие уравнения можно найти в специальных монографиях по элементарным и газовым реакциям.

В теории переходного состояния не рассматривается процесс образования активированных комплексов. Вместо этого принимается, что их концентрация соответствует распределению Максвелла — Больцмана. Не рассматривается в этой теории и дальнейшая судьба реагирующей системы атомов после пересечения энергетического барьера. Считается, что такое пересечение автоматически приводит к образованию частиц продуктов элементарной реакции. Оба эти допущения также имеют свои границы применимости и за их пределами изменяется не только выражение для константы скорости, но и общий вид кинетического уравнения.

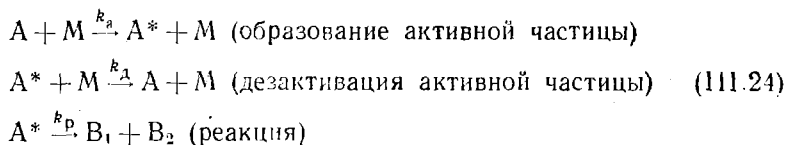
Распределение Максвелла — Больцмана поддерживается в системе в результате непрерывного обмена энергией между частицами реакционной смеси, происходящего при их соударениях. Число соударений в газовой смеси пропорционально произведению концентраций сталкивающихся частиц, т. е. для газовой смеси определенного состава пропорционально квадрату давления газа. Следовательно, скорость образования активированных комплексов с уменьшением давления должна убывать пропорционально p^2 . Между тем скорость превращения активированных комплексов в продукты реакции пропорциональна концентрации активированных комплексов, а последняя в мономолекулярных реакциях пропорциональна первой степени концентрации реагирующих частиц, т. е. первой степени давления. Поэтому в мономолекулярных реакциях при достаточно низких давлениях должна наступить такая ситуация, когда образование активированных комплексов не будет успевать компенсировать их убыль в результате превращения в продукты реакции. В этом случае для получения правильного выражения для скорости реакции необходимо рассматривать элементарную реакцию как сложный процесс, включающий образование и превращение активных частиц.

После пересечения реагирующей системой атомов энергетического барьера она в течение некоторого времени обладает полной энергией, превышающей нулевую энергию активированного комплекса, и может повторно пересечь энергетический барьер в обрат-

ном направлении, т. е. вернуться в область реагентов. Вероятность такого возвращения мала, если в реакции образуется две или более частицы, поскольку они разлетаются и вероятность их повторной встречи ничтожна. Если же в реакции образуется одна частица, то возможность ее превращения в исходные частицы сохраняется до тех пор, пока она не потеряет часть своей энергии либо путем испускания кванта электромагнитного излучения — *радиационная стабилизация*, либо передав часть энергии какой-либо другой частице реакционной смеси при соударении — *ударная стабилизация*. Учет ударной стабилизации также наиболее существен при низких давлениях.

При совместном рассмотрении процессов образования активированных комплексов, их превращения в активную частицу-продукт и ударной стабилизации последней необходимо учесть также возможность дезактивации активных частиц при соударениях. Кроме того, следует учесть, что активация частиц реагентов, дезактивация активных частиц и стабилизация активных частиц-продуктов может происходить с участием любых частиц, присутствующих в реакционной смеси. При дальнейшем изложении частицы, участвующие только в процессе обмена энергией, будут обозначаться буквой М в отличие от частиц реагентов (А) и продуктов (В). При написании процессов обмена энергией не будет делаться различий в обозначении частицы М до и после обмена энергией, хотя, естественно, энергия этой частицы изменяется — возрастает в процессах дезактивации и стабилизации и уменьшается в процессе активации.

Схема мономолекулярной реакции распада может быть записана в виде



Скорости отдельных стадий (III.24) могут быть записаны в виде

$$v_a = k_a [A] [M]; \quad v_d = k_d [A^*] [M], \quad v = k_p [A^*],$$

где k_a , k_d , k_p — величины, имеющие смысл констант скорости соответственно для активации, дезактивации и реакции, причем первые две являются константами скорости второго порядка, а последняя — константа скорости первого порядка. Для вывода выражения для скорости реакции пользуются так называемым квазистационарным приближением, которое будет подробно рассмотрено в § 5 гл. V, посвященной кинетике сложных реакций. В этом приближении принимается, что концентрация активных частиц A^* достаточно мала и поэтому разность скоростей их образования и расходования мала по сравнению с самими этими скоростями и может быть принята равной нулю. Тогда

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_a [A] [M] - k_d [A^*] [M] - k_p [A^*] = 0.$$

Отсюда квазистационарная концентрация А равна

$$[A^*] = \frac{k_a [A] [M]}{k_p + k_a [M]}.$$

Следовательно, скорость реакции, т. е. скорость образования частиц продуктов, равна

$$v = \frac{k_a k_p [A] [M]}{k_p + k_a [M]}. \quad (III.25)$$

Такое рассмотрение мономолекулярных реакций называется *теорией мономолекулярных реакций Линдемана*, по имени автора, который первым провел это рассмотрение.

Уравнение (III.25) отличается от выражения, получаемого методом переходного состояния. При больших давлениях произведение $k_a [M]$ может стать существенно больше, чем k_p , и (III.25) приводится к виду

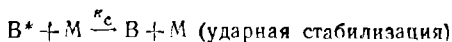
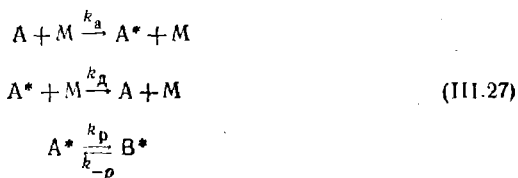
$$v = k_p \frac{k_a}{k_a} [A],$$

т. е. мономолекулярная реакция протекает как реакция первого порядка. При малых давлениях, наоборот, может оказаться, что $k_p \gg k_a [M]$ и, следовательно,

$$v = k_a [A] [M], \quad (III.26)$$

т. е. мономолекулярная реакция протекает как реакция второго порядка. Для промежуточной области давлений понятие порядка реакции для мономолекулярной реакции оказывается, строго говоря, неприменимым (правая часть кинетического уравнения не является степенной функцией концентрации М, а следовательно, и А, так как под М понимаются все частицы реакционной смеси, в том числе и А).

Если в мономолекулярной реакции образуется одна частица, т. е. речь идет о реакции изомеризации, то схему процесса можно записать в виде



Полагая концентрации A^* и B^* квазистационарными, можно написать

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_a [A] [M] + k_{-p} [B^*] - k_a [A^*] [M] - k_p [A^*] = 0;$$

$$\frac{d[B^*]}{dt} = k_p [A^*] - k_{-p} [B^*] - k_c [B^*] [M] = 0.$$

Решение этой системы линейных относительно $[A^*]$ и $[B^*]$ уравнений приводит к выражению для $[B^*]$ в виде

$$[B^*] = \frac{k_a k_p [A]}{(k_{-p} k_a + k_p k_c) + k_a k_c [M]}$$

откуда скорость реакции

$$v = k_c [B^*] [M] = \frac{k_c k_a k_p [A] [M]}{(k_{-p} k_a + k_p k_c) + k_a k_c [M]} \quad (III.28)$$

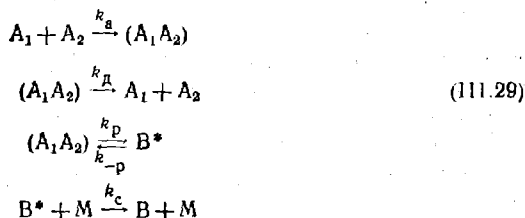
Сравнение правых частей уравнений (III.25) и (III.28) показывает, что процессы, протекающие по схемам (III.24) и (III.27), описываются одинаковыми кинетическими уравнениями.

Таким образом, учет ударной стабилизации в случае мономолекулярных реакций не приводит к изменению вида кинетического уравнения по сравнению с уравнениями, получающимися по теории Линдемана. Более того, нетрудно заметить, что не изменяется предельное выражение для скорости реакции при достаточно высоких давлениях. Выражение для скорости реакции при низких давлениях имеет вид

$$v = \frac{k_a [A] [M]}{1 + \frac{k_{-p} k_a}{k_p k_c}}$$

т. е. отличается от (III.26) наличием множителя $[1 + (k_{-p}/k_p)(k_a/k_c)]^{-1}$, учитывающего соотношение вероятностей пребывания активной частицы в области реагентов и области продуктов k_{-p}/k_p и отношение эффективностей стабилизации активной частицы в области реагентов и области продуктов k_a/k_c .

В случае бимолекулярных реакций элементарный акт начинается с образования реагирующей системы атомов в результате соударения. При этом предполагается, что сталкивающиеся частицы приобрели при предыдущих соударениях энергию, достаточную для преодоления энергетического барьера реакции. Стабилизация частиц продуктов существенна лишь в случае образования одной частицы продукта. Схема реакции может быть записана в виде



Скорость реакции равна скорости последней стадии схемы (III.29):

$$v = k_c [B^*] [M].$$

Концентрация $[B^*]$ может быть выражена через концентрации $[A_1]$, $[A_2]$ и $[M]$ из условия квазистационарности для частиц $(A_1 A_2)$

и B^*

$$\frac{d[(A_1A_2)]}{dt} = k_a [A_1] [A_2] + k_{-p} [B^*] - (k_a + k_p) [(A_1A_2)] = 0,$$

$$\frac{d[B^*]}{dt} = k_p [(A_1A_2)] - (k_{-p} + k_c [M]) [B^*] = 0,$$

откуда

$$[B^*] = \frac{k_a k_p [A_1] [A_2]}{k_a k_{-p} + k_c (k_a + k_p) [M]}$$

и, следовательно,

$$v = \frac{k_a k_p k_c [A_1] [A_2] [M]}{k_a k_{-p} + k_c (k_a + k_p) [M]}. \quad (III.30)$$

Если давление реакционной смеси (т. е. концентрация M) достаточно высоко, то можно пренебречь в (III.30) первым членом в знаменателе и тогда выражение для скорости реакции запишется в виде

$$v = \frac{k_a k_p}{k_{-p} + k_p} [A_1] [A_2],$$

т. е. бимолекулярная реакция будет протекать как реакция второго порядка. Если же давление низкое и $k_a k_{-p}$ больше, чем второе слагаемое в знаменателе (III.30), то кинетическое уравнение бимолекулярной реакции запишется в виде

$$v = \frac{k_a k_p k_c}{k_a k_{-p}} [A_1] [A_2] [M], \quad (III.31)$$

т. е. реакция будет протекать как реакция третьего порядка.

Область, в которой происходит переход кинетического уравнения для бимолекулярной реакции от второго к третьему порядку, существенно зависит от константы скорости k_{-p} . Если в качестве середины переходной области принять давление, при котором оба члена в знаменателе (III.30) равны, то переходная область характеризуется давлением (концентрацией частиц M), равным

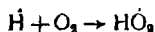
$$[M] = \frac{k_a k_{-p}}{k_c (k_a + k_p)},$$

т. е. величиной, пропорциональной k_{-p} . Именно эта величина может наиболее существенно изменяться от одной элементарной реакции к другой. Эта величина, как это вообще имеет место для реакций первого порядка (см. § 2 гл. IV), связана со средним временем t^* пребывания активной частицы-продукта B^* в области продуктов простым соотношением

$$t^* = \frac{1}{k_{-p}}.$$

Для возвращения частицы B^* в область реагентов необходимо, чтобы ее избыточная энергия оказалась сосредоточенной на координате реакции. Чем сложнее частица-продукт, тем менее вероятно такое сосредоточение энергии, следовательно, тем больше время жизни такой частицы и тем меньше константа скорости k_{-p} . Поэтому

реально зависимость бимолекулярной реакции от присутствия третьей частицы наблюдается лишь при соединении самых простых частиц; для рекомбинации атомов или для присоединения атомов по кратным связям очень простых молекул, например, в реакции



§ 3. БИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ

Теория соударений

Бимолекулярные реакции, так же как и другие типы элементарных реакций, могут быть рассмотрены методом активированного комплекса. Однако еще до появления метода активированного комплекса была создана и нашла широкое применение при рассмотрении бимолекулярных реакций так называемая теория соударений. Будучи менее строгой, эта теория тем не менее не потеряла своего значения и до сегодняшнего дня благодаря наглядности представлений и простоте используемого математического аппарата. Общая методология этого подхода используется в современных теориях бимолекулярных реакций, основанных на рассмотрении динамики элементарного акта.

Согласно теории соударений химическое воздействие имеет место при каждом соударении реагирующих частиц, обладающих достаточной энергией для преодоления потенциального барьера реакции и должным образом ориентированных относительно друг друга. Отсюда следует, что скорость бимолекулярных реакций пропорциональна числу соударений реагирующих частиц в единице объема за единицу времени. В простейшем варианте теории соударений реагирующие частицы A_1 и A_2 моделируются двумя сферами радиусом r_1 и r_2 и соударение рассматривается как результат соприкосновения этих сфер. Конечно, понятие соприкосновения двух реальных частиц не является столь определенным, как в случае удара двух шариков. Фактически можно говорить лишь о сближении частиц на такое расстояние, на котором между ними возникает достаточно сильное отталкивание.

Вектор \vec{u} относительной скорости движения частицы A_2 (здесь и в дальнейшем рассмотрение будет вестись в системе координат, связанной с частицей A_1 , т. е. последняя будет рассматриваться как неподвижная), может быть разложен в плоскости, содержащей векторы \vec{u} и A_1A_2 , на нормальную составляющую u_n в направлении A_1A_2 и тангенциальную составляющую u_t в перпендикулярном направлении (рис. 30).

При сближении частиц составляющая u_n не может сохранить прежнего значения и отвечающая ей кинетическая энергия $m^* u_n^2/2$ переходит в потенциальную энергию*. Наоборот, составляющая u_t ,

* Поскольку рассматривается относительное движение частиц, то здесь и ниже вместо масс отдельных частиц m_1 и m_2 фигурирует приведенная масса m^* , равная $m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$.

обуславливающая скольжение частиц относительно друг друга, может сохранять свое значение, и отвечающая ей кинетическая энергия $m^*u_i^2/2$ не будет претерпевать существенных изменений.

Накопленная соударяющимися частицами потенциальная энергия может перейти обратно в кинетическую энергию поступательного движения в противоположном направлении. Произойдет отражение частицы A_2 от частицы A_1 под углом, равным углу падения, т. е. упругое соударение частиц A_1 и A_2 . Однако накопленная в момент соударения потенциальная энергия может быть использована и на преодоление потенциального барьера химической реакции. В этом случае произойдет неупругое соударение частиц, сопровождающееся химическим взаимодействием. Это возможно, если кинетическая энергия, обусловленная нормальной составляющей скорости $m^*u_n^2/2$, будет больше, чем потенциальная энергия E на вершине энергетического барьера, т. е. больше, чем энергия активации реакции

$$m^*u_n^2/2 > E. \quad (III.32)$$

Это условие является приближенным, так как помимо кинетической энергии поступательного движения сталкивающиеся частицы обладают вращательной и колебательной энергией, которые также могут перейти в потенциальную энергию и тем самым облегчить преодоление энергетического барьера. Наоборот, часть кинетической энергии $m^*u_t^2/2$ может в момент соударения перейти в энергию вращения или колебания и будет потеряна для совершения химического процесса. Однако условием (III.32) можно пользоваться в качестве первого приближения при выводе уравнения для скорости бимолекулярной реакции.

Сечение процесса

Бимолекулярные реакции являются примером процесса, требующего встречи двух частиц. К этой же категории процессов относятся упругие соударения частиц, неупругие соударения, сопровождающиеся обменом энергией между частицами, захват элементарных частиц атомными ядрами. Для количественного описания всех таких процессов принято пользоваться понятием сечения процесса.

Прежде чем ввести общее определение понятия сечения, целесообразно дать определение сечения упругого соударения в виде, принятом для простейшего варианта теории соударений, где оно имеет простой и наглядный геометрический смысл. В этом случае, как уже говорилось, частицы моделируются жесткими сферами радиуса r_1 и r_2 . До момента соударения частицы не взаимодействуют

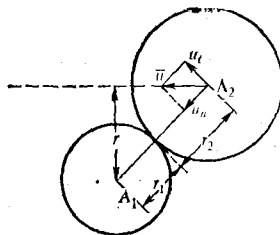


Рис. 30. Модель соударения сферических частиц A_1 и A_2 : u_i — вектор скорости относительного движения; u_n и u_t — его нормальная и тангенциальная составляющие; r — прицельный параметр.

и A_2 движется относительно A_1 с некоторой постоянной скоростью, описываемой вектором \vec{u} . В момент соударения расстояние между центрами частиц равно $r_1 + r_2$. Следовательно, соударение произойдет, если прямая, вдоль которой движется центр A_2 , находится на расстоянии не более чем $r_1 + r_2$ от центра A_1 . Иными словами, траектория A_2 должна находиться внутри цилиндра с осью, проходящей через центр A_1 в направлении вектора \vec{u} и радиусом $r_1 + r_2$. Площадь поперечного сечения этого цилиндра

$$\sigma = \pi (r_1 + r_2)^2$$

называется *сечением соударения* (рис. 31).

Чтобы перейти к общему определению понятия сечения, следует рассмотреть поток частиц A_2 , движущихся относительно частицы A_1 .

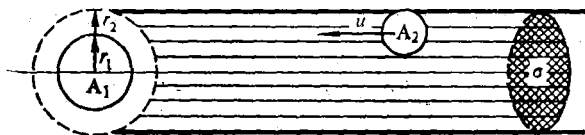


Рис. 31. Сечение σ упругого соударения молекул A_1 и A_2 (\vec{u} — вектор относительной скорости движения молекул)

Хотя разные частицы A_2 движутся в разных направлениях, вследствие изотропности пространства можно рассматривать их как движущиеся в одном направлении (т. е. как бы совместить оси вышеупомянутых цилиндров) и характеризовать это движение величиной потока Φ — числа частиц, пересекающих единицу площади, перпендикулярной направлению их движения, в единицу времени. Число частиц, которые пересекут в единицу времени сечение σ , т. е. число соударений частиц A_2 с частицей A_1 , составит величину $\Phi\sigma$. Следовательно, сечение соударения есть число соударений частиц A_2 с частицей A_1 в единицу времени, отнесенное к величине потока частиц A_2 относительно A_1 . Аналогично в общем случае *сечением процесса*, обусловленного встречей частиц A_1 и A_2 , называется отношение числа единичных событий, составляющих рассматриваемый процесс, в единицу времени, к величине потока частиц A_2 относительно частицы A_1 .

Такое определение понятия сечения позволяет легко связать его со скоростью процесса v . Это проще всего показать для случая, когда сечение можно считать не зависящим от скорости u относительно движения частиц, а само движение всех частиц можно описывать одним средним значением \vec{u} . Скорость процесса есть число событий, составляющих рассматриваемый процесс, в единицу времени в единице объема. Число событий, происходящих с одной частицей A_1 в единицу времени, согласно приведенному выше определению понятия сечения равно $\Phi\sigma$, отсюда скорость процесса есть $\Phi\sigma C_1$, где C_1 — число частиц A_1 в единице объема (концентрация).

Поток Φ равен произведению скорости движения частиц A_2 относительно A_1 на их концентрацию C_2 . Действительно, единичного сечения, перпендикулярного потоку, в единицу времени достигнут все частицы, находящиеся от этого сечения на расстоянии не более \bar{u} , т. е. в объеме \bar{u} . Число этих частиц равно $\bar{u}C_2$. Следовательно,

$$v = \sigma \bar{u} C_1 C_2. \quad (III.33)$$

В частности, для соударения жестких сфер число соударений в единицу времени в единице объема Z равно

$$Z = \pi (r_1 + r_2)^2 \bar{u} C_1 C_2,$$

где \bar{u} — средняя относительная скорость движения частиц.

Величина

$$Z_0 = \pi (r_1 + r_2)^2 \bar{u} \quad (III.34)$$

называется *фактором соударений*. В соответствии с молекулярно-кинетической теорией

$$\bar{u} = \left(\frac{8kT}{\pi m^*} \right)^{1/2},$$

и, следовательно,

$$Z_0 = \pi (r_1 + r_2)^2 \left(\frac{8kT}{\pi m^*} \right)^{1/2} \quad (III.35)$$

В газах для не очень больших частиц величина $r_1 + r_2$ имеет порядок десятых долей нанометра, отсюда значение произведения $\pi (r_1 + r_2)^2$ — порядка 10^{-19} м^2 , а \bar{u} — порядка $10^2 - 10^3 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$. Поэтому фактор соударений имеет порядок $10^{-17} - 10^{-16} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Эта величина есть вероятность встречи двух данных частиц, находящихся в объеме 1 м^3 в течение 1 с . Она исчезающе мала, поэтому, как говорилось ранее, разлет двух частиц можно считать практически необратимым событием.

Фактор Z_0 является множителем, определяющим размерность константы скорости бимолекулярной реакции в теории соударений. Если концентрация выражается в молярных единицах, то численное значение Z_0 изменяется и выражение для Z_0 следует записывать в виде

$$Z_0 = \pi (r_1 + r_2)^2 \left(\frac{8RT}{\pi M^*} \right)^{1/2} N_A, \quad (III.36)$$

где N_A — число Авогадро, кмоль^{-1} ; M^* — приведенная молекулярная масса реагирующих частиц. Таким образом, в единицах $\text{М}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ Z_0 в $6,02 \cdot 10^{26}$ раз больше, чем в $\text{м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, и является, следовательно, величиной порядка $10^{10} - 10^{11} \text{ М}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

В случае соударения между одинаковыми частицами величина $Z_0 C^2$, где C — концентрация частиц, дает удвоенное число соударений, так как при принятом способе подсчета каждое соударение учитывается дважды. Сумма радиусов частиц равна в этом случае $2r$, а приведенная масса равна $m/2$. Поэтому полное число соударений между одинаковыми частицами равно

$$Z = \frac{Z_0}{2} C^2 = \frac{1}{2} \pi (2r)^2 \left(\frac{16kT}{\pi m} \right)^{1/2} C^2 = 8\pi r^2 \left(\frac{kT}{\pi m} \right)^{1/2} C^2,$$

В общем случае сечение процесса зависит от целого ряда факторов — от состояний соударяющихся частиц, от их взаимной ориентации. Учет влияния этих факторов существен при теоретических и экспериментальных исследованиях динамики бимолекулярных реакций. Здесь уместно ограничиться учетом одного существенного параметра, от которого может зависеть сечение — скорости относительного движения частиц \bar{u} . В этом случае для вычисления скорости процесса нужно знать функцию распределения по скоростям. В общем случае

$$dC_2 = C_2 f(u) du, \quad (III.37)$$

где $f(u)$ — функция распределения.

Для случая максвелловского распределения (III.37) принимает вид

$$dC_2 = C_2 4\pi \left(\frac{m^*}{2\pi kT} \right)^{3/2} \bar{u}^2 e^{-\frac{m^* \bar{u}^2}{2kT}} d\bar{u}. \quad (III.38)$$

В общем случае вклад частиц A_2 , имеющих скорость относительного движения в интервале $u, u + du$, в скорость реакции по (III.33) и (III.37) можно записать в виде

$$dv = \sigma(u) u C_1 C_2 f(u) du,$$

а полная скорость процесса записывается выражением

$$v = C_1 C_2 \int_0^{\infty} \sigma(u) u f(u) du. \quad (III.39)$$

Таким образом, скорость любого процесса, требующего встречи двух частиц, в том числе скорость бимолекулярной реакции, оказывается пропорциональной произведению концентраций встречающихся частиц. В частности, это означает, что бимолекулярная реакция является реакцией второго порядка с константой скорости

$$k = \int_0^{\infty} \sigma(u) u f(u) du. \quad (III.40)$$

Сечение может быть найдено исходя из вероятности рассматриваемого события. Если считать частицу A_1 неориентированной (например, в результате быстрого вращения, которое усредняет ориентацию), то движение частицы A_2 относительно A_1 можно определить, задав расстояние r (это расстояние называют *прицельным параметром*) от центра масс A_1 до прямой, по которой двигалась частица A_2 до начала взаимодействия (в общем случае в результате взаимодействия по мере сближения с A_1 частица A_2 может начать уклоняться от прямолинейного движения), и начальную скорость u движения частицы A_2 относительно частицы A_1 . Для частицы A_2 , находящейся в определенном состоянии, существует вероятность P оказаться вовлеченной в некоторое событие при соударении с A_1 . Эта вероятность есть в общем случае функция r и u , $P(r, u)$.

Число частиц A_2 со значением прицельного параметра в интервале $r, r + dr$, пересекающих в единицу времени плоскость, пер-

ендикулярную первоначальному направлению движения, равно произведению потока Φ на площадь кольцевого сечения (рис. 32) $\Phi 2\pi r dr$, т. е. $\Phi 2\pi r dr$. Следовательно, число событий с участием частиц, прошедших через это сечение, есть $P(u, r) \Phi 2\pi r dr$. Тогда общее число событий получается интегрированием этого выражения по r от 0 до ∞ . Деление на величину потока Φ дает сечение события

$$\sigma = 2\pi \int_0^{\infty} P(u, r) r dr. \quad (III.41)$$

Легко убедиться, что эта общая формула описывает и рассмотренное в начале соударение двух жестких сфер. В этом случае если $r < r_1 + r_2$, то соударение обязательно происходит, т. е. $P = 1$. Если $r > r_1 + r_2$, то соударения не происходит и $P = 0$. Следовательно,

$$\sigma = 2\pi \int_0^{r_1+r_2} r dr = \pi (r_1 + r_2)^2. \quad (III.42)$$

В качестве примера процесса, сечение которого зависит от u , можно привести активные соударения частиц, т. е.

соударения, при которых выполняется неравенство (III.32). Как видно из рис. 30, нормальная составляющая относительной скорости может быть выражена через скорость u в виде

$$u_n = u \frac{\sqrt{(r_1 + r_2)^2 - r^2}}{r_1 + r_2}.$$

Соударение считается активным (вероятность события равна 1), если

$$\frac{m^* u_n^2}{2} = \frac{m^* u^2}{2 (r_1 + r_2)^2} [(r_1 + r_2)^2 - r^2] > E,$$

т. е. при условии

$$r^2 < (r_1 + r_2)^2 \left(1 - \frac{2E}{m^* u^2}\right).$$

Если это неравенство не выполняется, то соударение считается неактивным, т. е. при этих значениях r $P = 0$. Тогда, согласно (III.41), сечение активного соударения

$$\tau_a = 2\pi \int_0^{(r_1+r_2)\sqrt{1-\frac{2E}{m^*u^2}}} r dr = \pi (r_1 + r_2)^2 \left(1 - \frac{2E}{m^* u^2}\right) = \sigma \left(1 - \frac{2E}{m^* u^2}\right), \quad (III.43)$$

т. е. сечение является функцией u .

Значения σ для молекул газа могут быть рассчитаны по вязкости газа η , поскольку, согласно молекулярно-кинетической теории

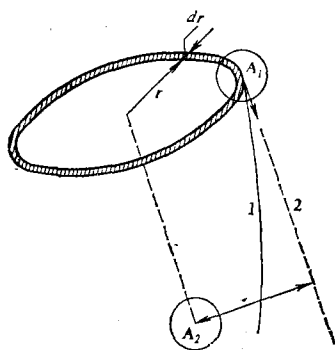


Рис. 32. К выводу уравнения (III.41):

1 — траектория частицы; 2 — касательная к траектории в удаленной точке; r — прицельный параметр

газов,

$$r = M\sigma / (3\sigma N_A), \quad (III.44)$$

где σ — сечение соударения молекул газа друг с другом, равно $\pi(2r)^2$; M — молекулярная масса; N_A — число Авогадро. Отсюда

$$r = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{M\sigma}{3\pi\eta N_A}},$$

и сечение соударения молекул A_1 и A_2 равно

$$\sigma_{12} = \frac{\pi}{4} \left(\sqrt{\frac{M_1 u_1}{3\pi\eta_1 N_A}} + \sqrt{\frac{M_2 u_2}{3\pi\eta_2 N_A}} \right)^2. \quad (III.45)$$

С достаточной для целей химической кинетики точностью можно оценить величину σ , считая, что в жидкости или в твердом теле имеет место плотная упаковка молекул. Объем, который занимает 1 кмоль, равен M/ρ , где M — молекулярная масса, ρ — плотность ($\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$). В то же время, как известно из геометрии, на один шарик радиуса r (в рассматриваемом случае на одну молекулу) при плотной упаковке приходится объем $8r^3\sqrt{2}$. Следовательно,

$$r = \frac{1}{2} \sqrt[3]{1.41 \frac{M}{6.02 \cdot 10^{26} \rho}} = 6.65 \cdot 10^{-10} (M/\rho)^{1/3} \text{ м},$$

а сечение соударения равно

$$\sigma_{12} = 1.39 \cdot 10^{-18} [(M_1/\rho_1)^{1/3} + (M_2/\rho_2)^{1/3}]^2.$$

Число активных соударений. Стерический фактор.

Скорость бимолекулярных реакций по теории соударений

Из уравнений (III.39) и (III.43), полагая, что выполняется распределение Максвелла по скоростям (III.38), нетрудно найти выражение для числа активных соударений Z_a , т. е. соударений, при которых нормальная составляющая кинетической энергии относительного поступательного движения встречающихся частиц достаточна для преодоления энергетического барьера реакции

$$Z_a = \pi(r_1 + r_2)^2 C_1 C_2 \int_{\sqrt{2E/m^*}}^{\infty} \left(1 - \frac{2E}{m^* u^2}\right) 4\pi \left(\frac{m^*}{2\pi kT}\right)^{3/2} u^2 e^{-\frac{m^* u^2}{2kT}} du.$$

Здесь на нижнем пределе (III.39) нуль заменен на $\sqrt{2E/m^*}$, так как при меньших значениях u соударение заведомо неактивно.

Заменяя переменную интегрирования на y с помощью соотношения $u^2 - 2E/m^* = y^2$, нетрудно преобразовать интеграл к виду

$$\begin{aligned} Z_a &= \pi(r_1 + r_2)^2 C_1 C_2 e^{-\frac{E}{RT}} 4\pi \left(\frac{m^*}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} y^2 e^{-\frac{m^* y^2}{2kT}} dy = \\ &= \pi(r_1 + r_2)^2 \left(\frac{8kT}{\pi m^*}\right)^{1/2} e^{-\frac{E}{RT}} C_1 C_2. \end{aligned}$$

С учетом (III.35) это дает для числа активных соударений

$$Z_a = Z_0 e^{-\frac{E}{RT}} C_1 C_2.$$

Чтобы получить окончательное выражение для скорости бимолекулярной реакции по теории соударений, нужно учесть, что частицы помимо того, что они должны обладать достаточной энергией для преодоления энергетического барьера, должны быть соответствующим образом ориентированы относительно друг друга. Вероятность такой ориентации p называется *стерическим фактором реакции*. Выражение для скорости реакции, следовательно, можно записать в виде

$$v = p Z_0 e^{-\frac{E}{RT}} C_1 C_2, \quad (\text{III.46})$$

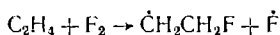
а выражение для константы скорости бимолекулярной реакции

$$k = p Z_0 e^{-\frac{E}{RT}}. \quad (\text{III.47})$$

Таким образом, теория соударений приводит к уравнению Аррениуса для температурной зависимости константы скорости бимолекулярной реакции. Величина pZ_0 , не зависящая или, точнее, слабо зависящая от температуры, носит название предэкспоненциального множителя. Так как p по физическому смыслу всегда меньше единицы, то предэкспоненциальный множитель, согласно теории соударений, не должен превышать значения $10^{-16} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ или $10^{11} \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Величина pZ_0 может быть определена, если измерена константа скорости при нескольких температурах. Тогда, вычислив энергию активации (см. гл. II), можно по значению k при некоторой температуре подсчитать pZ_0 .

В качестве примера можно рассмотреть кинетику реакции этилена с фтором:



Измеренные при четырех различных температурах константы скорости этой реакции равны

$T, \text{ K}$	298	365	428	430
$k \cdot 10^{23}, \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$	4,3	15,6	40	47

На рис. 33 приведена зависимость k от абсолютной температуры T в аррениусовых координатах. Видно, что экспериментальные точки хорошо укладываются на прямую линию. Обработка приведенных данных по (II.30) и (II.31) дает: $E = 18,8 \text{ кДж/моль}$, $pZ_0 = 8,3 \cdot 10^{-20} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

Пользуясь формулой (III.35), можно найти величину Z_0 и, зная из опытных данных pZ_0 , определить стерический фактор реакции. Молекулярная масса фтора

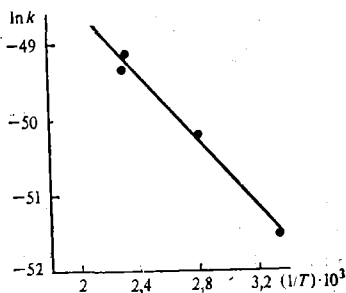


Рис. 33. Зависимость константы скорости взаимодействия фтора с этиленом от температуры в координатах Аррениуса (по данным Г. А. Капраловой, А. М. Чайкина, А. Е. Шилова)

$M_1 = 38$, вязкость $\eta_1 = 2,55 \cdot 10^{-3}$ Па·с при 323 К, молекулярная масса этилена
 $M_2 = 28$, вязкость $\eta_2 = 1,1 \cdot 10^{-3}$ Па·с. Приведенная молекулярная масса

$$M^* = \frac{38 \cdot 28}{66} = 16,1.$$

Подставляя эти данные в (III.45) и используя для определения скорости движения частиц формулу $u = (3RT/M)^{1/2}$, нетрудно вычислить сечение

$$\begin{aligned} \sigma_{12} &= \frac{\pi}{4} \left(\sqrt{\frac{M_1 u_1}{3\pi\eta_1 N_A}} + \sqrt{\frac{M_2 u_2}{3\pi\eta_2 N_A}} \right)^2 = \\ &= \frac{3,14}{4} \left(\sqrt{\frac{38 \cdot 4,6 \cdot 10^2}{3 \cdot 3,14 \cdot 2,55 \cdot 10^{-3} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}} + \right. \\ &\left. + \sqrt{\frac{28 \cdot 5,4 \cdot 10^2}{3 \cdot 3,14 \cdot 1,1 \cdot 10^{-3} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}} \right)^2 = 0,55 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2. \end{aligned}$$

Относительная скорость движения молекул при температуре 323 К

$$\bar{u} = \left(\frac{8RT}{\pi M^*} \right)^{1/2} = \left(\frac{8 \cdot 8310 \cdot 323}{3,14 \cdot 16,1} \right)^{1/2} = 6,5 \cdot 10^3 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Отсюда

$$Z_0 = \sigma \bar{u} = 0,55 \cdot 10^{-18} \cdot 6,5 \cdot 10^3 = 3,57 \cdot 10^{-16} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}.$$

Следовательно, стерический фактор равен

$$\rho = \frac{8,3 \cdot 10^{-29}}{3,57 \cdot 10^{-16}} = 2,32 \cdot 10^{-13}.$$

Расчет предэкспоненциальных множителей газовых бимолекулярных реакций с помощью теории переходного состояния

По теории переходного состояния константа скорости бимолекулярной реакции, как следует из основного уравнения (III.12), равна

$$k = \frac{kT}{h} \frac{z^\ddagger}{z_1 z_2} e^{-\frac{E_a}{RT}}. \quad (\text{III.48})$$

Входящие в это уравнение поступательные статистические суммы, отнесенные к единице объема, записываются, согласно (III.13), в виде

$$z_1 = \left(\frac{2\pi m_1 kT}{h^2} \right)^{3/2}; \quad z_2 = \left(\frac{2\pi m_2 kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad z^\ddagger = \left(\frac{2\pi (m_1 + m_2) kT}{h^2} \right)^{3/2}. \quad (\text{III.49})$$

Подстановка (III.49) в (III.48), замена выражения $m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ на приведенную массу m^* и пренебрежение колебательными статистическими суммами при невысоких температурах, незначительно отличающимися от единицы, приводят к выражению

$$k = \frac{h^2}{(2\pi)^{3/2} k^{1/2} (m^*)^{3/2} T^{1/2}} \frac{z^\ddagger}{z_1^{1/2} z_2^{1/2}} e^{-\frac{E_a}{RT}}. \quad (\text{III.50})$$

По этой формуле можно, сделав определенные допущения о геометрии активированного комплекса, приближенно рассчитать пред-

экспоненциальный множитель реакции. Вращательная статистическая сумма для атомов при этом принимается равной 1, а для молекул рассчитывается по (III.14) или (III.15).

Простейшим молекулярным процессом является соударение двух атомов радиусами r_1 и r_2 , для которого (III.50) приводит к фактору соударений. В этом случае

$$z_B^{(1)} = z_B^{(2)} = 1; \quad z_B^{\neq} = \frac{8\pi^2 kT}{h^2} m^* (r_1 + r_2)^2. \quad (III.51)$$

Действительно, момент инерции активированного комплекса относительно центра масс равен (рис. 34)

$$I = m_1 x_1^2 + m_2 x_2^2,$$

где x_1 и x_2 — расстояния от центров атомов A_1 и A_2 до центра масс активированного комплекса. Согласно определению центра масс $m_1 x_1 = m_2 x_2$, а согласно модели соударения

$$x_1 + x_2 = r_1 + r_2$$

Отсюда

$$x_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} (r_1 + r_2); \quad x_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} (r_1 + r_2);$$

$$I = \frac{m_1 m_2^2}{(m_1 + m_2)^2} (r_1 + r_2)^2 + \frac{m_2 m_1^2}{(m_1 + m_2)^2} (r_1 + r_2)^2 = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} (r_1 + r_2)^2 = m^* (r_1 + r_2)^2.$$

Подстановка (III.51) в (III.50) дает при $E_a = 0$ выражение (III.35):

$$k = \frac{h^2}{(2\pi)^{3/2} k^{1/2} (m^*)^{3/2} T^{1/2}} \frac{8\pi^2 kT}{h^2} m^* (r_1 + r_2)^2 = \pi (r_1 + r_2)^2 \sqrt{\frac{8kT}{\pi m^*}} = Z_0.$$

В качестве примера расчета по (III.50) ниже приводится расчет предэкспоненциального множителя для реакции

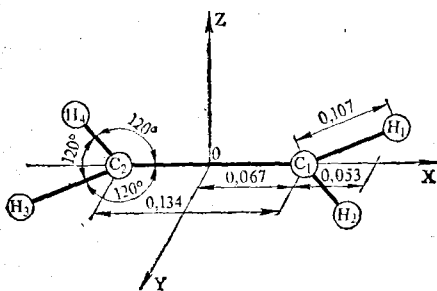
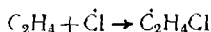


Рис. 35. Модель молекулы этилена

свободном радикале C_2H_4Cl (0,154 нм), все связи C—H сохраняют длину 0,107 нм;

2) углы при атоме C_1 : $\angle H_1C_1C_2 = \angle H_2C_1C_2 = \angle H_1C_1H_2 = 115^\circ$ — среднее между 120° в этилене и 109° в C_2H_4Cl ; углы при C_2 сохраняют значение 120° ;

3) атом Cl приближается к молекуле этилена в направлении, перпендикулярном плоскости молекулы этилена; в активированном комплексе $\angle ClC_1C_2 = 100^\circ$ —

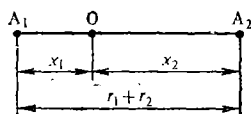


Рис. 34. Активированный комплекс при соударении двух атомов A_1 и A_2 (O — центр масс активированного комплекса)

среднее между прямым углом и 109° в образующемся свободном радикале. Расстояние от C_1 до C_2 принято равным $0,20$ нм, т. е. несколько больше, чем в C_2H_4Cl .

Для вычисления моментов инерции этилена и активированного комплекса удобно выбрать в качестве исходной систему координат с осью Ox , направленной по связи $C-C$, осью Oy в плоскости $H_3C_2H_1$ (для молекулы этилена это плоскость всей молекулы), перпендикулярной связи $C-Cl$, и осью Oz , перпендикулярной плоскости $H_3C_2H_4$, с началом координат в середине связи $C-C$.

В этой системе координат атомы этилена имеют координаты x_i, y_i, z_i , а атомы активированного комплекса — координаты x'_i, y'_i, z'_i , приведенные в табл. 6. Координаты атомов этилена и атомов H_3, H_4, C_1, C_2Cl активированного комплекса находят непосредственно из принятых длин связей и углов между связями. Координаты атомов H_1 и H_2 найдены следующим образом.

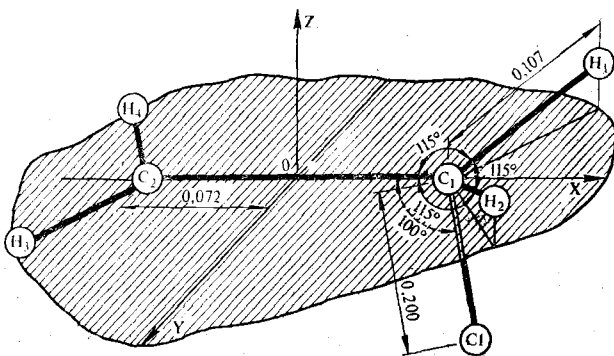


Рис. 36. Предполагаемая конфигурация активированного комплекса реакции $C_2H_4 + Cl \rightarrow C_2H_4Cl$

Как известно из аналитической геометрии, длина отрезка между точками с координатами $x_0, y_0, z_0; x_1, y_1, z_1$ равна

$$l_1 = \sqrt{(x_1 - x_0)^2 + (y_1 - y_0)^2 + (z_1 - z_0)^2},$$

а угол φ между двумя отрезками с общим началом в точке x_0, y_0, z_0 и концами в точках $x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2$ определяется из соотношения

$$(x_1 - x_0)(x_2 - x_0) + (y_1 - y_0)(y_2 - y_0) + (z_1 - z_0)(z_2 - z_0) = l_1 l_2 \cos \varphi.$$

Применяя эти формулы к отрезкам C_1H_1, C_1H_2 и C_1O (O — начало координат), нетрудно получить уравнения для координат $x, -y, z$ атома H_1 и x, y, z атома H_2 :

$$(x - 0,072)^2 + y^2 + z^2 = 0,107^2;$$

$$(x - 0,072)^2 - y^2 + z^2 = 0,107 \cos 115^\circ;$$

$$-(x - 0,072) \cdot 0,072 = 0,107 \cdot 0,072 \cos 115^\circ.$$

Решение этих уравнений дает координаты атомов H_1 и H_2 , приведенные в табл. 6.

В случае этилена система координат $Oxyz$ проходит через центр тяжести молекулы, а оси координат направлены по осям симметрии молекулы. Эти оси являются главными осями инерции и нахождение произведения $I_x I_y I_z$ сводится к нахождению моментов инерции относительно осей Ox, Oy и Oz :

$$I_x = \sum_i M_i r_{xi}^2 = \sum_i M_i (y_i^2 + z_i^2);$$

$$I_y = \sum_i M_i r_{yi}^2 = \sum_i M_i (x_i^2 + z_i^2);$$

$$I_z = \sum_i M_i r_{zi}^2 = \sum_i M_i (x_i^2 + y_i^2).$$

Для удобства при промежуточных выкладках моменты инерции будут выражены в атомных единицах массы и нанометрах. Поскольку $M_C = 12$, $M_H = 1$, то для молекулы этилена

$$I_x = 4 \cdot 1 \cdot 0,093^2 = 0,0346;$$

$$I_y = 4 \cdot 1 \cdot 0,120^2 + 2 \cdot 12 \cdot 0,067^2 = 0,166;$$

$$I_z = 4 \cdot 1 \cdot (0,120^2 + 0,093^2) + 2 \cdot 12 \cdot 0,067^2 = 0,20;$$

$$I_x I_y I_z = 0,0346 \cdot 0,166 \cdot 0,20 = 1,145 \cdot 10^{-3}.$$

Для вычисления произведения моментов инерции активированного комплекса можно воспользоваться соотношением

$$I_x I_y I_z = \begin{vmatrix} I'_x & -I'_{xy} & -I'_{xz} \\ -I'_{xy} & I'_y & -I'_{yz} \\ -I'_{xz} & -I'_{yz} & I'_z \end{vmatrix}$$

где I'_x, I'_y, I'_z — моменты инерции относительно трех произвольных взаимно перпендикулярных осей, проходящих через центр масс частицы, $I'_{xy}, I'_{xz}, I'_{yz}$ — так называемые произведения инерции относительно этих же осей:

$$I'_{xy} = \sum_i M_i x'_i y'_i; \quad I'_{xz} = \sum_i M_i x'_i z'_i; \quad I'_{yz} = \sum_i M_i y'_i z'_i.$$

Чтобы воспользоваться этим соотношением для активированного комплекса, нужно перейти к системе координат, связанной с его центром масс. В качестве такой системы можно взять систему координат $Ox'y'z'$ с осями, параллельными осям Ox, Oy, Oz . Координаты центра масс активированного комплекса в системе координат $Oxyz$ легко найти из соотношений

$$x^* = \sum_i M_i x'_i / \sum_i M_i; \quad y^* = \sum_i M_i y'_i / \sum_i M_i; \quad z^* = \sum_i M_i z'_i / \sum_i M_i.$$

Они равны: $x^* = 0,060$; $y^* = 0$; $z^* = -0,108$ (при расчете принято $M_{Cl} = 35$). Координаты атомов активированного комплекса в системе координат $Ox'y'z'$, x'_i, y'_i, z'_i также приведены в табл. 6.

Вычисленные по значениям x'_i, y'_i, z'_i значения моментов инерции и произведений инерции в системе координат $Ox'y'z'$ равны:

$$I_{x'}^{\neq} = 0,654; \quad I_{y'}^{\neq} = 0,987; \quad I_{z'}^{\neq} = 0,398;$$

$$I_{x'y'}^{\neq} = I_{y'z'}^{\neq} = 0; \quad I_{x'z'}^{\neq} = -0,336;$$

$$I_{x'}^{\neq} I_{y'}^{\neq} I_{z'}^{\neq} = \begin{vmatrix} 0,654 & 0 & 0,336 \\ 0 & 0,987 & 0 \\ 0,336 & 0 & 0,398 \end{vmatrix} = 0,152.$$

Для перевода в систему СИ полученные значения произведений моментов инерции следует разделить на $(6,02 \cdot 10^{26} \cdot 10^{18})^3$. Согласно (III.15) вращательные статистические суммы при 300 К равны:

$$(z)_{\text{в}} = \frac{8 \cdot 9,86 \cdot 247^{1/2} (1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300)^{3/2} \left[\frac{1,145 \cdot 10^{-3}}{(6,02 \cdot 10^{44})^3} \right]^{1/2}}{4 (6,62 \cdot 10^{-34})^3} = 651;$$

$$(z^{\neq})_{\text{в}} = \frac{8 \cdot 9,86 \cdot 247^{1/2} (1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300)^{3/2} \left[\frac{0,152}{(6,02 \cdot 10^{44})^3} \right]^{1/2}}{(6,62 \cdot 10^{-34})^3} = 3,0 \cdot 10^4.$$

Подстановка этих значений и приведенной массы

$$m^* = \frac{1}{6,02 \cdot 10^{26}} \frac{28 \cdot 35}{28 + 35} = 2,58 \cdot 10^{-26} \text{ кг}$$

в (III.50) приводит к значению $k_0 = 4,8 \cdot 10^{-18} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

Таблица 6. Координаты (в нм) атомов этилена x_i, y_i, z_i и активированного комплекса x_i'', y_i'', z_i'' в системе координат $Oxyz$ и атомов активированного комплекса в системе координат, связанной с его центром масс x_i', y_i', z_i'

Координаты	C ₁	C ₂	H ₁	H ₂	H ₃	H ₄	Cl
x_i	0,067	-0,067	0,120	0,120	0,120	-0,120	—
y_i	0	0	-0,093	0,093	0,093	-0,093	—
z_i	0	0	0	0	0	0	—
x_i''	0,072	-0,072	0,117	0,117	-0,125	-0,125	0,107
y_i''	0	0	-0,090	0,090	0,093	-0,093	0
z_i''	0	0	0,036	0,036	0	0	-0,197
x_i'	0,012	-0,132	0,057	0,057	-0,185	-0,185	0,047
y_i'	0	0	-0,090	0,090	0,093	-0,093	0
z_i'	0,108	0,108	0,144	0,144	0,108	0,108	0,089

Динамика газовых бимолекулярных реакций

Традиционные методы химической кинетики позволяют определить скорость реакции по отдельным компонентам как функцию концентраций реагирующих частиц, температуры и т. п. При этом остается скрытой динамика элементарного акта, т. е. зависимость сечения процесса от скоростей движения частиц реагентов и их внутренних состояний и распределение частиц продуктов по скоростям и состояниям.

Значительно более детальную информацию можно получить с помощью метода молекулярных пучков, принципиальная схема которого приведена на рис. 37. Молекулярные пучки, т. е. пучки, в которых исключено столкновение между частицами, сформированные в специальных источниках пучков 1 и 1', проходят через селекторы 2 и 2', где отбираются частицы с определенной скоростью поступательного движения и поступают в зону взаимодействия. В этой зоне происходит не более

Рис. 37. Блок-схема установки для исследования химических реакций в скрещенных молекулярных пучках:

- 1, 1' — источники пучков реагентов;
- 2, 2' — селекторы пучков по скоростям;
- 3 — зона взаимодействия;
- 4 — детекторы продуктов

одного соударения между каждой парой частиц. Продукты реакции регистрируются с помощью специального детектора, который позволяет определить интенсивность потока частиц продуктов в различных направлениях, их скорости и внутренние состояния.

Для формирования пучков наиболее широко используются либо эффузионные источники, в которых пучок формируется за счет истечения газа в вакуум через малое отверстие, либо газодинамические источники, в которых пучок формируется за счет выхода частиц реагентов из сопла.

Селекторы скоростей представляют собой систему вращающихся дисков с радиальными прорезями. Принцип действия таких селекторов легко понять из упрощенной схемы, приведенной на рис. 38. Непрерывный пучок, выходящий из щели источника, проходит нижний диск в определенные дискретные моменты времени, когда щель 1 оказывается на пути движения пучка. Через прорезь во втором диске проходят только те частицы, которые достигли диска в момент прохождения прорезью 2 линии движения пучка. Этому моменту соответствует время $\Delta t = \varphi/\omega$, где φ — угол между прорезями в первом и втором дисках, ω — угловая скорость вращения дисков. За это время второго диска достигнут частицы, скорость движения которых равна $v = l/\Delta t$, где l — расстояние между дисками. Следовательно, произойдет отбор частиц, скоростью движения которых равна $v = l\omega/\varphi$. Изменяя скорость вращения дисков и расстояние между ними, можно отбирать частицы с различными задаваемыми экспериментатором скоростями.

Наиболее совершенным методом регистрации потока частиц продуктов является масс-спектрометрический, для чего поток продуктов должен направляться в ионный источник масс-спектрометра, монтированного в установку.

Уже первые исследования бимолекулярных реакций в молекулярных пучках позволили получить ряд новых сведений об элементарных актах, в принципе недоступных при использовании традиционных методов кинетических измерений. Так, например, были обнаружены существенные различия в угловом распределении частиц продуктов для различных реакций. В реакции $K + Br_2 \rightarrow KBr + Br$ оказалось, что преимущественное направление движения образующихся молекул KBr совпадает с направлением пучка атомов калия. Это означает, что атом K «срывает», пролетая мимо молекулы Br_2 , один из атомов Br . Такие реакции получили название *срывных*. Наоборот, при реакции атомов K с CH_3I молекулы KI в основном движутся в направлении пучка иодистого метила, такие реакции получили название *рикошетных*. Сам факт вылета продуктов в определенном направлении указывает, что элементарный акт проходит чрезвычайно быстро, за время пролета частиц реагентов мимо друг друга, что соответствует времени порядка 10^{-13} с, т. е. не образуется никакого более или менее долго живущего комплекса между частицами. Наряду с этим были обнаружены

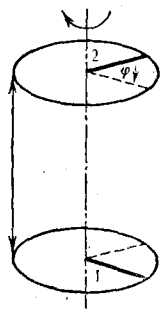
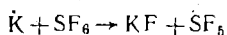


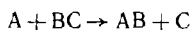
Рис. 38. Упрощенная схема селектора скоростей:

1, 2 — радиальные прорези во вращающихся дисках; l — расстояние между дисками; φ — угол между прорезями в первом и втором дисках

реакции, в которых частицы реагентов равномерно разлетаются по всем направлениям в плоскости, в которой находятся пучки частиц реагентов. Это свидетельствует об образовании достаточно долго живущего комплекса, который успевает претерпеть несколько вращений до того, как частицы продуктов разлетятся в разные стороны, поэтому первоначальное направление пучков не сказывается на направлении разлета продуктов. Примером такой реакции может служить взаимодействие атомов К с SF_6 :



Параллельно с развитием методов экспериментального исследования развиваются методы теоретического анализа динамики элементарных бимолекулярных реакций. Эти исследования основываются на анализе методами классической или квантовой механики движения системы атомов на поверхности потенциальной энергии. Ниже приводится общая методология этого анализа в полуклассическом варианте, когда само движение описывается уравнениями классической механики, но начальные состояния реагирующих частиц задаются в соответствии с законами квантовой механики, т. е. используется дискретный набор начальных колебательных и вращательных состояний для многоатомных частиц. Рассмотрение проводится на простейшем примере реакции атома с двухатомной молекулой



в системе координат, связанной с центром масс атомов. В этой системе координат движение атомов может быть описано заданием шести координат q_1, q_2, \dots, q_6 и шести импульсов p_1, p_2, \dots, p_6 , соответствующих перемещению вдоль этих координат. Удобно в качестве координат q_1, q_2, q_3 выбрать проекции вектора, соединяющего атомы В и С, а в качестве координат q_4, q_5, q_6 — проекции вектора, соединяющего атом А с центром масс атомов В и С. Импульсы p_1, p_2 и p_3 в этом случае будут представлять собой проекции вектора скорости относительного перемещения атомов В и С, умноженные на приведенную массу:

$$\mu_{BC} = m_B m_C / (m_B + m_C),$$

а импульсы p_4, p_5, p_6 — произведения проекций вектора скорости перемещения атома А относительно ВС, умноженные на приведенную массу:

$$\mu_{A, BC} = m_A \mu_{BC} / (m_A + \mu_{BC}).$$

Кинетическая энергия T движения атомов в этой системе координат запишется в виде

$$T = \frac{1}{2\mu_{BC}} (p_1^2 + p_2^2 + p_3^2) + \frac{1}{2\mu_{A, BC}} (p_4^2 + p_5^2 + p_6^2). \quad (III.52)$$

Потенциальная энергия рассматриваемой системы атомов задается уравнением поверхности потенциальной энергии, в котором в качестве независимых переменных фигурируют какие-либо три

величины, определяющие взаимное расположение атомов А, В и С, например расстояние r_{BC} , r_{AB} и угол ϕ между векторами АВ и ВС (см рис. 25). Не представляет труда, используя известные тригонометрические соотношения между сторонами и углами треугольника, выразить эти три величины через координаты q_1, q_2, \dots, q_6 . Следовательно, нетрудно представить потенциальную энергию системы атомов А, В и С как функцию координат q_i . Сумма

$$H = T + U(q_1, q_2, \dots, q_6)$$

есть полная энергия, или функция Гамильтона, рассматриваемой системы. Уравнения движения могут быть легко записаны через функцию Гамильтона с помощью уравнений Гамильтона

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i}; \quad \frac{dp_i}{dt} = - \frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (i = 1, 2, \dots, 6). \quad (III.53)$$

которые представляют собой обобщение на случай произвольных координат уравнений движения Ньютона*.

Нетрудно заметить, что (III.53) представляет собой систему двенадцати обыкновенных дифференциальных уравнений для двенадцати искомых функций времени $q_i(t), p_i(t)$. Если функция $U(q_1, q_2, \dots, q_6)$, а тем самым и функция Гамильтона, известны, то при любых начальных условиях (заданных для определенного начального момента времени значениях координат и импульсов) эта система может быть численно проинтегрирована, т. е. может быть определена траектория системы атомов на поверхности потенциальной энергии. Траектория либо приведет систему атомов в долину продуктов — это означает, что при выбранных начальных условиях реакция пройдет, либо оставит их в долине реагентов — это означает, что частицы разлетятся без превращения в продукты реакции.

Как следует из соотношений (III.41) и (III.39), для расчета сечения процесса и скорости реакции необходимо знать вероятность превращения как функцию скорости относительно перемещения реагирующих частиц и прицельного параметра r . Кроме того, можно ожидать, что вероятность превращения может существенно зависеть от внутреннего состояния реагирующих частиц. В рассматриваемом случае можно ожидать зависимости от вращательного и колебательного состояний молекулы ВС. Эти состояния определяются заданием соответствующих квантовых чисел J и ν . Таким образом, задача состоит в вычислении вероятности превращения как функции J, ν, u, r .

Приведенные параметры еще не определяют полностью начальных условий, необходимых для расчета траекторий. Следует прежде всего задать некоторую точку начала расчета. Единственным усло-

* Читатель, не знакомый с уравнениями Гамильтона, может легко убедиться, что в декартовых координатах первые шесть уравнений представляют собой не что иное, как определение понятия скорости перемещения, поскольку $dq_i/dt = p_i/m = u_i$, а вторые шесть уравнений — уравнения второго закона Ньютона, поскольку производная $-\partial U/\partial q_i$ есть сила, действующая вдоль координаты q_i , а производная $dp_i/dt = m\dot{u}_i/dt$ есть произведение массы на ускорение.

нием для определения этой точки является достаточная удаленность А от ВС, чтобы в момент начала расчета частицы можно было считать невзаимодействующими. При этом остаются неопределенными ориентация молекулы ВС относительно траектории движения атома А, расстояние между колеблющимися относительно друг друга атомами В и С и значения импульсов p_1 , p_2 и p_3 в момент прохождения атомом А точки начала отсчета. Ориентация (т. е. два угла, характеризующих эту ориентацию), по-видимому, может быть произвольной, расстояние между В и С должно быть в пределах, допускаемых амплитудой колебаний, соответствующей рассматриваемому колебательному уровню; на значения импульсов наложены ограничения, вытекающие из того, что задана кинетическая энергия вращения и полная энергия колебаний (поскольку расчет ведется для определенных квантовых состояний). Например, если рассматриваются атомы В и С, находящиеся на максимальном удалении или максимальном сближении в пределах амплитуды колебаний, т. е. в точках, когда кинетическая энергия колебаний вдоль связи ВС равна нулю, первый член в (III.52) представляет собой энергию вращения молекул ВС. Поэтому задана сумма квадратов импульсов $p_1^2 + p_2^2 + p_3^2$, равная произведению $2\mu_{BC}$ на энергию вращения. Выбирая случайным образом набор значений перечисленных в этом абзаце величин, можно рассчитать с помощью уравнений Гамильтона траекторию системы. Проводя такой расчет для различных случайных наборов этих же величин, можно получить набор случайных траекторий, соответствующих определенным значениям J , v , u , r . При достаточно большом числе рассчитанных траекторий можно считать, что отношение числа траекторий, приводящих в долину продуктов, к общему числу рассчитанных траекторий стремится в пределе к вероятности $P(J, v, u, r)$ реакции при заданных значениях независимых переменных.

Из приведенной схемы расчета видно, что для нахождения каждого значения вероятности при определенном наборе значений четырех независимых переменных необходимо рассчитать большое число траекторий, т. е. провести большое число численных интегрирований сложной системы из 12 дифференциальных уравнений. Однако это вполне реально при использовании быстродействующих ЭВМ.

Из функции $P(J, v, u, r)$ по (III.41) нетрудно вычислить сечение реакции, а из последнего с помощью (III.40) — константу скорости реакции. При этом будет получена не полная константа скорости, а ее составляющая, соответствующая реакции атомов А с молекулой ВС в определенных колебательном и вращательном состояниях, задаваемых квантовыми числами J и v . Для получения полной константы скорости нужно провести суммирование по всем квантовым состояниям молекулы ВС с учетом доли молекул в этих состояниях, т. е. с учетом распределения по колебательным и вращательным состояниям:

$$k = \sum_{J, v} k_{J, v} F_{BC}(J, v).$$

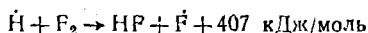
В простейшем случае, когда выполняется распределение Больцмана, можно написать

$$F_{BC}(J, v) = f(2J + 1) e^{-\frac{E_{J, v}}{kT}} / z_{J, v},$$

где $E_{J, v}$ — энергия состояния, задаваемого квантовыми числами J, v ; f — вращательный статистический множитель; $z_{J, v}$ — вращательно-колебательная статистическая сумма.

Тогда в предположении, что $f(u)$ в (III.40) описывается распределением Максвелла, расчет приведет к константе скорости термической реакции. Рассчитанные таким образом величины можно сравнить с величинами, полученными из экспериментального исследования тех же элементарных реакций, а также с величинами, полученными методом переходного состояния. Расхождения, как правило, не настолько велики, чтобы им можно было придавать значение, особенно, если учесть, что лежащие в основе этих расчетов уравнения потенциальных поверхностей получены с помощью приближенных методов расчета.

Значительно более существенно, что значение функции $P(J, v, u, r)$ позволяет рассчитать сечение процесса при распределениях по скоростям и вращательным и колебательным состояниям, отличающихся от распределения Максвелла — Больцмана. С такими случаями приходится иметь дело при изучении реакций в молекулярных пучках, если в одном или обоих пучках проведена селекция частиц по скоростям или состояниям. Сильных отклонений от распределения Максвелла — Больцмана можно ожидать, если речь идет о реакции некоторой промежуточной частицы, образующейся в результате высококинетической реакции. В настоящее время на большом числе примеров установлено, что распределение по колебательным и вращательным степеням свободы у продуктов достаточно быстро протекающих экзотермических реакций соответствует значительно более высокой температуре, чем реальная температура реакции. Например, во фтороводородном пламени при поступательной температуре 200 °C распределение по колебательным степеням свободы у молекул HF, образующихся в результате сильно экзотермического процесса



соответствует температуре 4400 К. В разреженных пламенах водорода при поступательной температуре 1000 К распределение по колебательным степеням свободы для гидроксила OH, найденное по соотношению интенсивностей разных линий испускания, соответствует температуре 9000 К.

Следует также обратить внимание на то обстоятельство, что расчет каждой траектории в ходе вычисления вероятности реакции дает далеко не только ответ на вопрос, пересекла ли в конечном итоге система водораздельную гиперповерхность, но в каждом случае дает траекторию частиц продуктов на фазе их разлета и энергию этих частиц. Иными словами, из того же расчета можно

получить распределение частиц продуктов по направлению их разлета и по энергиям. Эта информация также представляет существенный интерес, поскольку может быть сопоставлена с данными, получаемыми при изучении реакции в молекулярных пучках.

Бимолекулярные реакции в жидкой фазе. Роль диффузии

В растворе частицы реагентов окружены сольватной оболочкой из молекул растворителя, причем эта оболочка имеет определенную структуру. Каждое перемещение частицы реагента представляет собой скачок из одной сольватной оболочки в другую и связан с преодолением некоторого энергетического барьера. В результате таких скачков в какой-то момент времени частица одного из реагентов A_1 может оказаться в общей сольватной оболочке с частицей A_2 , т. е., как это принято говорить, обе частицы оказываются в одной клетке из молекул растворителя. За время пребывания частиц A_1 и A_2 в одной клетке и может произойти элементарная химическая реакция.

Для количественного описания встреч частиц в жидкой фазе можно аппроксимировать скачкообразное перемещение частиц диффузией в сплошной среде растворителя с коэффициентом поступательной диффузии D . Если рассматривать совокупность всех частиц A_1 и совокупность всех диффундирующих к ним частиц A_2 , то можно говорить о некотором потоке частиц A_2 в направлении к частицам A_1 . Этот поток в изотропной жидкости должен быть сферически симметричным, т. е. распределение концентрации A_2 относительно A_1 должно быть функцией только расстояния между ними r . Если концентрация частиц A_1 равна C_1 , то в единице объема суммарная поверхность сфер радиуса r , окружающих частицы A_1 , равна $4\pi r^2 C_1$. В отсутствие реакции суммарный поток через эту поверхность при любом r равен нулю, так как диффузия A_2 в равной мере происходит как в направлении к A_1 , так и в противоположном направлении. Если же при встречах A_1 и A_2 может происходить химическая реакция со скоростью v , то возникает результирующий поток A_2 к частицам A_1 , причем суммарный поток Φ , т. е. число частиц, пересекающих все сферы, окружающие A_1 , в единицу времени, есть скорость реакции

$$\Phi = 4\pi r^2 C_1 \Phi = v,$$

а Φ — поток через единицу поверхности, равен, согласно первому уравнению Фика для диффузии,

$$\Phi = -(D_1 + D_2) \frac{dC_2(r)}{dr},$$

где $C_2(r)$ — локальная концентрация A_2 вблизи A_1 как функция расстояния до центра A_1 ; D_1 , D_2 — коэффициенты диффузии A_1 и A_2 . Следовательно,

$$\frac{dC_2(r)}{dr} = -\frac{v}{4\pi(D_1 + D_2)C_1 r^2}. \quad (III.54)$$

При $r = \infty$ концентрация $C_2(r)$ равна средней концентрации A_2 в растворе C_2 . Интегрирование (III.54) с учетом этого условия дает

$$C_2(r) = C_2 - \frac{v}{4\pi(D_1 + D_2)C_1 r}. \quad (\text{III.55})$$

Саму реакцию можно рассматривать как бимолекулярную, протекающую по кинетическому уравнению,

$$v = kC_1C_2(r_{кл}). \quad (\text{III.56})$$

где k — истинная константа скорости, $r_{кл}$ — расстояние между A_1 и A_2 в клетке, а $C_2(r_{кл})$ — эффективная концентрация частиц A_2 , находящихся в клетке вместе с A_1 . Величину $r_{кл}$ можно положить равной сумме ван-дер-ваальсовых радиусов реагирующих частиц $r_1 + r_2$. Тогда, согласно (III.55),

$$C_2(r_{кл}) = C_2 - \frac{v}{4\pi(D_1 + D_2)C_1(r_1 + r_2)}. \quad (\text{III.57})$$

Подстановка (III.57) в (III.56) после несложных преобразований приводит к окончательному выражению для скорости реакции

$$v = \frac{kC_1C_2}{1 + k/[4\pi(D_1 + D_2)(r_1 + r_2)]} \quad (\text{III.58})$$

и для эффективной константы скорости

$$k_{эфф} = \frac{k}{1 + k/[4\pi(D_1 + D_2)(r_1 + r_2)]}. \quad (\text{III.59})$$

При $k < 4\pi(D_1 + D_2)(r_1 + r_2)$ эффективная константа скорости равна истинной константе скорости. Наоборот, при

$$k \geq 4\pi(D_1 + D_2)(r_1 + r_2)$$

эффективная константа скорости не зависит от истинной константы скорости и равна

$$k_{диф} = 4\pi(D_1 + D_2)(r_1 + r_2). \quad (\text{III.60})$$

Константу скорости в этом случае часто называют *диффузионной* и говорят, что процесс контролируется диффузией.

Для частиц сферической формы можно заменить D_1 и D_2 с помощью уравнений Эйнштейна $D = kT/f$, где f — коэффициент поступательного трения частицы, равный по уравнению Стокса $f = 6\pi\eta r$. Отсюда

$$k_{диф} = \frac{2kT}{3\eta} \frac{(r_1 + r_2)^2}{r_1 r_2}.$$

Приведенные выше выражения содержали константу скорости, выраженную в метрах кубических в секунду ($\text{м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$), т. е. в расчете на одну частицу. Для перехода к константе скорости, выраженной в $\text{М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, можно умножить выражение (III.60) на N_A

$$k_{диф} = 4\pi N_A (D_1 + D_2)(r_1 + r_2)$$

или соответственно

$$k_{диф} = \frac{2kT}{3\eta} N_A \frac{(r_1 + r_2)^2}{r_1 r_2} = \frac{2RT}{3\eta} \frac{(r_1 + r_2)^2}{r_1 r_2}.$$

Например, в воде при 300 К $\eta = 10^{-3}$ кг · м⁻¹ · с⁻¹ и соответственно

$$k_{\text{диф}} = \frac{2 \cdot 8310 \cdot 300}{3 \cdot 10^{-3}} \frac{(r_1 + r_2)^2}{r_1 r_2} = 1,66 \cdot 10^9 \frac{(r_1 + r_2)^2}{r_1 r_2}$$

Выражение (III.59) с учетом (III.60) можно записать в виде

$$1/k_{\text{эф}} = 1/k + 1/k_{\text{диф}} \quad (\text{III.61})$$

Величины $1/k_{\text{эф}}C_1$, $1/kC_1$ и $1/k_{\text{диф}}C_1$ можно рассматривать как средние времена, необходимые соответственно для превращения частицы A_2 по реакции с A_1 , для превращения частицы A_2 , уже находящейся в клетке, и для диффузии частицы A_2 в клетку с частицей A_1 (см. (IV.24)). Следовательно, среднее время реакции является суммой средних времен превращения в клетке и диффузии.

Что касается истинной константы скорости в клетке, то нет оснований считать, что общая структура выражения для нее принципиально отличается от полученной для реакции в газовой фазе. Действительно, для протекания реакции нужны и встреча находящихся в клетке частиц, учитываемая фактором соударений, и наличие у соударяющихся частиц достаточной энергии для преодоления энергетического барьера, учитываемое экспоненциальным множителем $\exp[-E/(RT)]$, и определенная ориентация реагирующих частиц, учитываемая стерическим фактором. Наиболее существенное изменение претерпевает понятие фактора соударений, так как встреча частиц определяется скорее всего колебаниями частиц в пределах клетки.

Предложено несколько подходов для вычисления фактора соударений в жидкой фазе. Изложение их можно найти в специальных руководствах по кинетике реакций в жидкой фазе. Проводимые с помощью этих подходов вычисления дают величины, в пределах одного порядка совпадающие с расчетами по формуле теории соударений. В связи с этим формула (III.36) часто используется для оценки фактора соударений в растворах.

§ 4. МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ

Согласно методу активированного комплекса мономолекулярная реакция является реакцией первого порядка и ее константа скорости равна

$$k = \kappa \frac{kT}{h} \frac{z^\ddagger}{z_A} e^{-\frac{E}{RT}} \quad (\text{III.62})$$

Это выражение, так же как в случае бимолекулярных реакций, можно приближенно рассматривать как уравнение Аррениуса, причем предэкспоненциальный множитель равен

$$k_0 = \kappa \frac{kT}{h} \frac{z^\ddagger}{z_A} \quad (\text{III.63})$$

Массы активированного комплекса и исходной частицы в случае мономолекулярных реакций совпадают. Поэтому поступательные

статистические суммы активированного комплекса и исходной частицы равны и сокращаются. Вращательные статистические суммы обычно незначительно отличаются друг от друга, поскольку конфигурации активированного комплекса и исходной частицы, как правило, почти одинаковы. Если колебательные статистические суммы мало отличаются от единицы, т. е. для всех частот в исходной частице и в активированном комплексе $h\nu/(kT) \gg 1$, то для процесса с $\kappa \approx 1$

$$k = kT/h \approx 2 \cdot 10^{10} T \text{ с}^{-1}.$$

В этом случае для мономолекулярных реакций в обычном диапазоне температур k_0 имеет порядок 10^{13} с^{-1} .

Применение метода активированного комплекса для рассмотрения мономолекулярных реакций предполагает, что в системе на всем протяжении процесса сохраняется распределение Максвелла — Больцмана. Однако, как уже указывалось в § 2 этой главы, для азотных мономолекулярных реакций при низких давлениях нужно учитывать нарушение распределения Максвелла — Больцмана в результате превращения активных молекул в продукты реакции. При этом оказывается, что константа скорости мономолекулярной реакции зависит от концентрации молекул $[M]$ в газовой смеси (как подвергающихся превращению молекул A , так и любых других присутствующих в газовой смеси), т. е. зависит от давления газа. Качественный характер этой зависимости дается теорией Линдемана. Для количественного описания эта теория оказалась непригодной. Ниже приводится краткое описание так называемой теории РРКМ (теория Райса, Рамспергера, Касселя и Маркуса), которая в настоящее время дает наилучшее согласие с экспериментом.

Теория РРКМ опирается на основные положения теории Линдемана и теории переходного состояния. Однако в отличие от описанного в § 2 основного варианта последней, теория РРКМ рассматривает не только сами активированные комплексы, но и все молекулы, обладающие достаточной энергией для превращения без дополнительного обмена энергией в активированные комплексы. Таковыми являются все молекулы, имеющие энергию E , превышающую энергию активации E_a , причем эта энергия сосредоточена на активных степенях свободы, способных к обмену энергией, в том числе к передаче энергии на степень свободы, соответствующую координате реакции x . В простейшем варианте теории РРКМ активными считаются только колебательные степени свободы. Поступательные степени свободы в принципе неактивны, так как вследствие закона сохранения импульса кинетическая энергия поступательного движения не может изменяться между соударениями. На вращательные степени свободы жесткое ограничение накладывает закон сохранения момента импульса, и их также принято считать неактивными. При наличии в молекулах внутренних вращений их принято рассматривать как активные. Кроме того, в теории РРКМ учитывается, что время прохождения реагирующей частицей потенциального барьера зависит от величины E_x — кинетической энергии поступательного движения вдоль координаты реакции.

В связи с этим в теории РРКМ все молекулы A рассматривают как состоящие из популяций молекул A_E с одинаковыми значениями E или, точнее, со значениями E в интервале $E, E + dE$. Сами эти популяции A_E рассматривают как гетерогенные, соответствующие различным распределениям энергии по степеням свободы, выделяя из них популяцию молекул A_{E,E_x} , у которых не только энергия E лежит в указанном интервале, но и энергия E_x находится в интервале $E_x, E_x + dE_x$.

Можно ввести понятие парциальной константы скорости образования молекул A_E, dk_a по реакции



Молекулы A_E могут превращаться в продукты реакции с константой скорости $k_p(E)$, зависящей от энергии. Вид этой зависимости будет рассмотрен несколько позже. Кроме того, молекулы A_E могут дезактивироваться при соударениях с любыми частицами M с константой скорости k_d , практически равной фактору соударений и поэтому не зависящей от E . Аналогично тому, как это сделано в теории Линдемана, можно записать условие квазистационарности для молекул A_E в виде

$$dk_a [A] [M] - k_p(E) [A_E] - k_d [A_E] [M] = 0,$$

откуда

$$[A_E] = \frac{dk_a [A] [M]}{k_p(E) + k_d [M]}.$$

Парциальная скорость реакции, обусловленная молекулами A_E из заданного интервала значений энергии, равна

$$dv(E) = \frac{dk_a k_p(E) [A] [M]}{k_p(E) + k_d [M]}. \quad (\text{III.65})$$

Интегрирование этого выражения по E дает полную скорость реакции, а деление последней на $[A]$ — константу скорости. Предварительно удобно провести некоторые преобразования.

Процесс (III.64) можно охарактеризовать парциальной константой равновесия

$$dK_a = \frac{dk_a}{k_d} = \frac{dg(E) \exp \{-E/(RT)\}}{z_a}, \quad (\text{III.66})$$

где $g(E)$ — число различных состояний A с энергией меньше E , отсюда $dg(E)$ — число состояний в интервале энергий $E, E + dE$, а весь числитель — статистическая сумма для этого интервала энергий; z_a — статистическая сумма для всех активных (в описанном выше смысле) степеней свободы молекулы A .

Дифференциал $dg(E)$ можно записать в виде

$$dg(E) = \frac{dg(E)}{dE} dE = \rho(E) dE, \quad (\text{III.67})$$

где $\rho(E)$ — плотность состояний по энергиям, т. е. число состояний в единичном интервале энергий. Подстановка (III.66) и (III.67)

(III.65) приводит к выражению

$$dv(E) = \frac{k_p(E) \rho(E) k_n [A] [M] \exp[-E/(RT)] dE}{z_a (k_p(E) + k_n [M])}$$

Интегрирование по E , деление на A и небольшие преобразования приводят к следующему выражению для константы скорости мономолекулярной реакции по теории РРКМ:

$$k = \int_0^{\infty} \frac{k_p(E) \rho(E) \exp[-E/(RT)] dE}{z_a \left(1 + \frac{k_p(E)}{k_n [M]}\right)} \quad (III.68)$$

Константа скорости $k_p(E)$ описывает превращения всех частиц A_E , независимо от того, какая часть энергии E_x сосредоточена на координате реакции. Она получается усреднением констант скорости $k(E_x)$, описывающих превращение частиц, с определенным значением E_x :

$$k_p(E) = \frac{1}{2} \sum_{E_x} k(E_x) \frac{[A_{E, E_x}]}{[A_E]}, \quad (III.69)$$

где $[A_{E, E_x}]/[A_E]$ — доля частиц, имеющих одновременно полную энергию в интервале $E, E + dE$, и энергию E_x в интервале $E_x, E_x + dE_x$, от общего числа частиц из интервала энергий $E, E + dE$. Множитель $1/2$ введен в связи с тем, что частицы A_{E, E_x} могут двигаться вдоль координаты реакции в двух противоположных направлениях, т. е. только половина из них участвует в реакции. Отношение $[A_{E, E_x}]/[A_E]$ равно отношению плотностей состояний при соответствующих значениях энергии:

$$\frac{[A_{E, E_x}]}{[A_E]} = \rho(E, E_x) / \rho(E). \quad (III.70)$$

Дальнейшее рассмотрение требует введения еще одной плотности состояний, а именно $\rho(E_x)$ — плотность состояний с определенным значением энергии E_x . При поступательном движении вдоль координаты реакции эту величину можно подсчитать. Для этого нужно представить движение вдоль координаты реакции как движение в одномерном потенциальном ящике длиной δ , как это уже делалось при выводе основного уравнения теории переходного состояния. Энергия такого движения равна

$$E_x = \frac{g_x^2 h^2}{8\mu\delta^2},$$

где g_x — номер состояния i , тем самым, число состояний с энергией, не превышающей E_x ; μ — приведенная масса для движения вдоль координаты реакции. Если выразить g_x через E_x и продифференцировать полученное выражение по E_x , то получается искомая плотность

$$\rho(E_x) = \frac{dg_x}{dE_x} = \frac{d}{dE_x} \left(\frac{\delta}{h} \sqrt{8\mu E_x} \right) = \frac{\delta}{h} \sqrt{\frac{2\mu}{E_x}}. \quad (III.71)$$

Каждому состоянию с энергией E_x из интервала $E_x, E_x + dE_x$ может соответствовать набор состояний с заданным значением энергии $E > E_x + E_a$ (E_a — энергия активации), поскольку избыточная энергия $E - E_a - E_x$ может быть разным образом распределена по остальным степеням свободы активированного комплекса. Так как речь идет об активных степенях свободы, то фактически эта энергия есть энергия колебаний активированного комплекса

$$E_{\sigma}^{\ddagger} = E - E_a - E_x.$$

Если обозначить число различных состояний активированного комплекса с энергией колебаний $E - E_a - E_x$, как $g_{(E - E_a - E_x)}^{\ddagger}$, то для $\rho(E, E_x)$ получается выражение

$$\rho(E, E_x) = \rho(E_x) g_{(E - E_a - E_x)}^{\ddagger} = \frac{\delta}{h} \sqrt{\frac{2\mu}{E_x}} g_{(E - E_a - E_x)}^{\ddagger}. \quad (\text{III.72})$$

Константа скорости, характеризующая прохождение частицы A_{E, E_x} через активационный барьер, может быть представлена, как и в теории переходного состояния, отношением скорости поступательного движения через барьер к длине барьера:

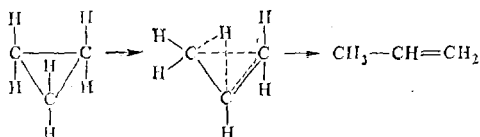
$$k(E_x) = \frac{u_x}{\delta} = \sqrt{\frac{2E_x}{\mu}} \frac{1}{\delta}. \quad (\text{III.73})$$

Подстановка (III.70) — (III.73) в (III.69) приводит к выражению для $k_p(E)$ в виде

$$k_p(E) = \frac{1}{2} \sum_{E_x} \sqrt{\frac{2E_x}{\mu}} \frac{1}{\delta} \frac{\delta}{h} \sqrt{\frac{2\mu}{E_x}} \frac{g_{(E - E_a - E_x)}^{\ddagger}}{\rho(E)} = \frac{g^{\ddagger}(E)}{h\rho(E)}, \quad (\text{III.74})$$

где $g^{\ddagger}(E) = \sum_{E_x} g_{E - E_a - E_x}^{\ddagger}$ — есть полное число колебательных состояний активированных комплексов с энергией $E - E_a$.

В рассмотренном простейшем варианте теории не учитывалось, что при образовании активированного комплекса может измениться вращательная статистическая сумма. Для получения более полного выражения следует ввести множитель z_b^{\ddagger}/z_b . Величина z_a в (III.66) и (III.68) имеет смысл колебательной статистической суммы z_k . Если реакция может идти вследствие симметрии несколькими одинаковыми путями, то число таких путей нужно ввести в качестве статистического множителя L . Например, для расчета константы скорости изомеризации циклопропана по пути



это число следует принять равным 12, так как каждый из 6 атомов водорода может начать перемещение к одному из двух соседних атомов углерода.

В окончательном выражении для константы скорости мономолекулярной реакции по теории РРКМ принято интегрирование проводить не по E , а по величине $E^\ddagger = E - E_a$. Предел интегрирования при этом не изменяется, так как все равно при $E < E_a$ подынтегральное выражение равно нулю, поскольку $g^\ddagger(E)$ равно нулю (нет ни одного состояния, соответствующего активированному комплексу). В этой форме

$$k = \frac{Lz_b^\ddagger}{hz_a z_k} \exp[-E_a/(RT)] \int_0^\infty \frac{g^\ddagger(E^\ddagger) \exp[-E^\ddagger/(RT)] dE^\ddagger}{1 + k_p(E^\ddagger)/(k_d[M])}. \quad (III.75)$$

Для расчета зависимости $k([M])$, как видно из (III.75), необходимо знать вращательные статистические суммы исходной частицы и активированного комплекса, колебательную статистическую сумму исходной частицы, энергию активации E_a и функции $g^\ddagger(E^\ddagger)$ и $\rho(E)$.

Новой задачей по сравнению с теорией переходного состояния является расчет двух последних функций. В простейшем варианте эти величины можно рассчитать, зная частоты всех колебаний исходной молекулы (ν_i) и активированного комплекса (ν_i^\ddagger).

Так как последние не могут быть определены экспериментально, приходится делать

определенные, специальные в каждом отдельном случае допущения об этих частотах. Например, для реакции распада C_2H_6 на два свободных радикала $\dot{C}H_3$ можно предположить, что все колебания C—H в активированном комплексе такие же, как у свободных метильных радикалов. Частоты колебаний, как уже указывалось, находятся из инфракрасных спектров.

Функции $g(E)$, дифференцированием которой получается $\rho(E)$, и $g^\ddagger(E)$ могут быть в принципе получены прямым методом. Для этого нужно найти число комбинаций целых чисел l_i ($i = 1, 2, \dots, S$, где S — число колебательных степеней свободы частицы), для кото-

рых $h \sum_{i=1}^S l_i \nu_i \leq E$ в случае расчета $g(E)$ и $h \sum_{i=1}^{S^\ddagger} l_i \nu_i^\ddagger \leq E^\ddagger$ при расчете

$g^\ddagger(E)$ (S^\ddagger — число колебательных степеней свободы в активированном комплексе). Однако практически расчет этих функций нужно вести до значительных величин аргумента E^\ddagger и в особенности $E = E_a + E^\ddagger$, так как прекратить интегрирование при вычислении интеграла можно лишь тогда, когда падение экспоненциального множителя под интегралом существенно пересилит рост $g^\ddagger(E)$.

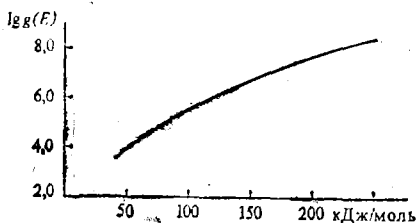


Рис. 39. Функция $g(E)$ для молекулы CH_3Cl в полулогарифмических координатах

Сами же функции $g^\ddagger(E)$ и $g(E)$ [а следовательно, и $\rho(E)$] достаточно резко возрастают с ростом аргумента. Чтобы дать некоторое представление о характере этой зависимости, на рис. 39

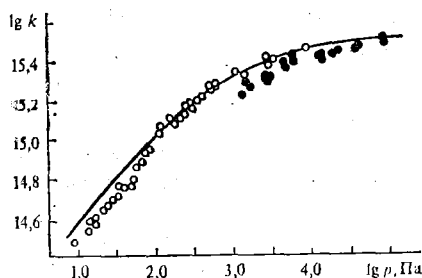


Рис. 40. Зависимость константы скорости изомеризации циклопропана от давления:

○ — данные Притчарда и сотр.; ● — данные Чемберса и Кистяковского; кривая — зависимость, рассчитанная по теории РРКМ

приведена в полулогарифмических координатах функции $g(E)$ для такой сравнительно простой молекулы, как CHCl_3 (всего 9 колебательных степеней свободы). Видно, что при $E = 250$ кДж/моль $g(E)$ имеет порядок 10^8 . Прямой подсчет такой величины находится на границе возможностей достаточно быстродействующих ЭВМ. Для более сложных молекул прямой подсчет практически невозможен.

Например, для расчета константы скорости изомеризации 1,2-дихлорциклопропана, имеющей энергию активации $E_a = 230$ кДж/моль, нужно знать $g(E^\ddagger)$ и $\rho(E)$ до значений аргумента E^\ddagger порядка 170 кДж/моль. Этому соответствует $g^\ddagger = 4,6 \cdot 10^{10}$ и $\rho = 5,7 \cdot 10^{13}$ моль/кДж (следовательно, значение g еще выше). Такие величины могут быть получены лишь специальными приближенными методами.

Наилучшие результаты дает метод Виттена — Рабиновича. Обоснование этого подхода можно найти в специальных руководствах по элементарным и мономолекулярным реакциям. Согласно этому методу

$$g(E) = \frac{(E + aE_z)^S}{S! \prod_{i=1}^S h\nu_i}$$

где E_z — нулевая энергия колебаний частицы; S — число степеней свободы; параметр a рассчитывается по эмпирической формуле:

$$a = 1 - \frac{S-1}{S} \frac{\bar{\nu}^2}{(\bar{\nu})^2} \left(5,00 \frac{E}{E_z} + 2,75 \sqrt{\frac{E}{E_z}} + 3,51 \right)^{-1} \quad \text{при } 0,1 < \frac{E}{E_z} < 1;$$

$$a = 1 - \frac{S-1}{S} \frac{\bar{\nu}^2}{(\bar{\nu})^2} \exp \left(-2,414 \sqrt[4]{\frac{E}{E_z}} \right) \quad \text{при } 1 < \frac{E}{E_z} < 8;$$

здесь $\bar{\nu}$ и $\bar{\nu}^2$ — средние значения частоты и квадрата частоты для всех колебаний частицы.

На рис. 40 приведены экспериментальная и рассчитанная по теории РРКМ зависимости константы скорости мономолекулярной изомеризации циклопропана в пропилен. Видно хорошее совпадение результатов расчета с экспериментами двух групп авторов.

§ 5. ТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ

Для того чтобы произошел тримолекулярный элементарный акт, необходимо, чтобы произошло соударение трех частиц. Строго одновременное соударение трех частиц имеет нулевую вероятность и во всех случаях какие-то две из трех соударяющихся частиц встретятся несколько раньше, чем к ним приблизится третья частица. Поэтому тримолекулярные реакции можно рассматривать как сложный процесс, состоящий из двух бимолекулярных стадий. На первой стадии из двух частиц A_1 и A_2 образуется промежуточная частица A_1A_2 . Далее эта частица реагирует с молекулой A_3 с образованием продуктов реакции.

Если промежуточная частица представляет собой лабильное образование с малой продолжительностью жизни и между A_1 и A_2 не возникает никаких прочных химических связей, то первая стадия, подобно процессу активации в случае мономолекулярных реакций, не является химическим превращением и весь процесс можно рассматривать как единый элементарный химический процесс.

Пусть на протяжении всего процесса соблюдается равенство скоростей образования частиц A_1A_2 и их обратного распада на A_1 и A_2 (т. е. имеет место равновесие между A_1A_2 и A_1, A_2):

$$k_{1,2}C_1C_2 = k_{12}C_{12}.$$

Здесь $k_{1,2}$ — константа скорости образования A_1A_2 , а k_{12} — константа скорости ее распада. Величины C_1 и C_2 — концентрации свободных (не связанных в комплекс) частиц A_1 и A_2 . Поскольку речь идет о лабильных промежуточных частицах A_1A_2 , то их концентрация мала по сравнению с C_1 и C_2 и, следовательно, в дальнейшем можно считать, что C_1 и C_2 практически совпадают с полными концентрациями A_1 и A_2 в системе.

Если обозначить через $k_{12,3}$ константу скорости реакции A_1A_2 с A_3 , то скорость образования продуктов реакции в результате этого процесса будет описываться уравнением

$$v = k_{12,3}C_{12}C_3 = \frac{k_{12,3}k_{1,2}}{k_{12}} C_1C_2C_3.$$

Так как реакция может осуществляться также при взаимодействии A_1 с промежуточной частицей A_2A_3 или A_2 с промежуточной частицей A_3A_1 , суммарная скорость образования продуктов тримолекулярной реакции по любому из трех возможных путей равна

$$v = \left(\frac{k_{12,3}k_{1,2}}{k_{12}} + \frac{k_{23,1}k_{2,3}}{k_{23}} + \frac{k_{31,2}k_{3,1}}{k_{31}} \right) C_1C_2C_3.$$

Таким образом тримолекулярная реакция оказывается реакцией третьего порядка с константой скорости

$$k = \frac{k_{12,3}k_{1,2}}{k_{12}} + \frac{k_{23,1}k_{2,3}}{k_{23}} + \frac{k_{31,2}k_{3,1}}{k_{31}}.$$

Константы скорости отдельных бимолекулярных стадий можно выразить через факторы соударений, стерические факторы и энер-

гни активации, а константы скорости мономолекулярных реакций — через предэкспоненциальные множители и энергии активации. При этом получается следующее выражение для константы скорости третьего порядка:

$$k = \frac{\rho_{12,3}\rho_{1,2}(Z_0)_{12,3}(Z_0)_{1,2}}{(k_0)_{12}} \exp\left(-\frac{E_{12,3} + E_{1,2} - E_{12}}{RT}\right) + \frac{\rho_{23,1}\rho_{2,3}(Z_0)_{23,1}(Z_0)_{2,3}}{(k_0)_{23}} \exp\left(-\frac{E_{23,1} + E_{2,3} - E_{23}}{RT}\right) + \frac{\rho_{31,2}\rho_{3,1}(Z_0)_{31,2}(Z_0)_{3,1}}{(k_0)_{31}} \exp\left(-\frac{E_{31,2} + E_{3,1} - E_{31}}{RT}\right). \quad (\text{III.76})$$

Поскольку $E_{1,2}$ и E_{12} — энергии активации прямой и обратной стадий, то $E_{1,2} - E_{12}$, согласно (III.5), представляют собой тепловой эффект образования A_1A_2 , т. е. Q_{12} . Как видно из рис. 41, $E_{12,3} + Q_{12}$ представляет собой высоту потенциального барьера реакции по отношению к исходным частицам A_1, A_2, A_3 , т. е. является потенциальным барьером E всего процесса:

$$E = E_{12,3} + E_{1,2} - E_{12}.$$

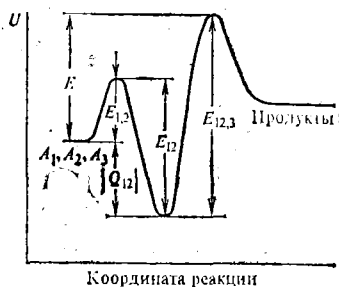


Рис. 41. Энергетический барьер тримолекулярной реакции

Аналогично

$$E = E_{23,1} + E_{2,3} - E_{23}; \quad E = E_{31,2} + E_{3,1} - E_{31}.$$

Так как $\rho_{1,2}$ есть вероятность взаимной ориентации A_1 и A_2 , необходимой для протекания реакции, а $\rho_{12,3}$ — вероятность необходимой взаимной ориентации частицы A_1A_2 и частицы A_3 , то произведение этих величин есть вероятность необходимой взаимной ориентации всех трех частиц. Аналогичный смысл имеют произведения $\rho_{23,1}\rho_{2,3}$ и $\rho_{31,2}\rho_{3,1}$. Поэтому можно считать, что

$$\rho_{12,3}\rho_{1,2} = \rho_{23,1}\rho_{2,3} = \rho_{31,2}\rho_{3,1} = \rho,$$

где ρ — стерический фактор тримолекулярной реакции. Поэтому (III.75) можно записать в виде

$$k = \rho \left[\frac{(Z_0)_{12,3}(Z_0)_{1,2}}{(k_0)_{12}} + \frac{(Z_0)_{23,1}(Z_0)_{2,3}}{(k_0)_{23}} + \frac{(Z_0)_{31,2}(Z_0)_{3,1}}{(k_0)_{31}} \right] e^{-\frac{E}{RT}}.$$

Величина

$$\frac{(Z_0)_{12,3}(Z_0)_{1,2}}{(k_0)_{12}} + \frac{(Z_0)_{23,1}(Z_0)_{2,3}}{(k_0)_{23}} + \frac{(Z_0)_{31,2}(Z_0)_{3,1}}{(k_0)_{31}} = Z_0^{(\tau)} \quad (\text{III.77})$$

есть фактор соударений тримолекулярной реакции. Поскольку Z_0 имеет значение $10^{-16} - 10^{-17} \text{ м}^6 \cdot \text{с}^{-1}$, а предэкспоненциальный множитель мономолекулярной реакции равен 10^{13} с^{-1} , то фактор соударений тримолекулярной реакции $Z_0^{(\tau)}$ оказывается величиной, равной $10^{-45} - 10^{-47} \text{ м}^6 \cdot \text{с}^{-1}$. Соответственно в единицах молярности Z_0 в $(6,02 \cdot 10^{26})^2$ раз больше и является величиной порядка $10^6 - 10^8 \text{ М}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

Выражение для скорости тримолекулярной реакции может быть записано, по аналогии с бимолекулярными реакциями, в виде

$$v = \rho Z_0^{(\tau)} e^{-\frac{E}{RT}} C_1 C_2 C_3,$$

а константа скорости

$$k = \rho Z_0^{(\tau)} e^{-\frac{E}{RT}}.$$

Согласно методу активированного комплекса для тримолекулярной реакции

$$k = \kappa \frac{kT}{h} \frac{z^\ddagger}{z_1 z_2 z_3} e^{-\frac{E}{RT}}.$$

Полагая $\kappa = 1$ и пренебрегая колебательными статистическими суммами, для предэкспоненциального множителя нетрудно получить выражение

$$\begin{aligned} k_0 &= \frac{kT}{h} \left(\frac{h^2}{2\pi kT} \right)^3 \left(\frac{m_1 + m_2 + m_3}{m_1 m_2 m_3} \right)^{3/2} \frac{z^\ddagger}{(z_1)_B (z_2)_B (z_3)_B} = \\ &= \frac{h^5}{8\pi^3 k^2 T^2} \left(\frac{m_1 + m_2 + m_3}{m_1 m_2 m_3} \right)^{3/2} \frac{z^\ddagger}{(z_1)_B (z_2)_B (z_3)_B}. \end{aligned}$$

Также по аналогии с бимолекулярными реакциями величину k_0 для реакции трех атомов можно отождествить с фактором соударения:

$$\begin{aligned} Z_0^{(\tau)} &= \frac{h^5}{8\pi^3 k^2 T^2} \left(\frac{m_1 + m_2 + m_3}{m_1 m_2 m_3} \right)^{3/2} \frac{8\pi^2}{h^3} (2\pi kT)^{3/2} (I_x^\ddagger I_y^\ddagger I_z^\ddagger)^{1/2} = \\ &= h^2 \left(\frac{8\pi}{kT} \right)^{1/2} \left(\frac{m_1 + m_2 + m_3}{m_1 m_2 m_3} \right)^{3/2} (I_x^\ddagger I_y^\ddagger I_z^\ddagger)^{1/2}, \end{aligned}$$

где I_x^\ddagger , I_y^\ddagger , I_z^\ddagger — моменты инерции активированного комплекса относительно его главных осей инерции.

Оценить величину $Z_0^{(\tau)}$ можно, допустив приближенно, что $m_1 = m_2 = m_3$ и что в активированном комплексе атомы образуют равносторонний треугольник со сторонами $2r$. Главными осями инерции активированного комплекса в этом случае будут ось Oz , проходящая через центр треугольника перпендикулярно к его плоскости (рис. 42), и две любые оси в плоскости треугольника, например две высоты треугольника. Это дает $I_z^\ddagger = 3mx^2$, где x — расстояние от центра треугольника до его вершины.

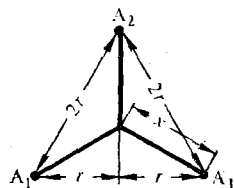


Рис. 42. Активированный комплекс при соударении трех атомов

Нетрудно убедиться, что $x^2 = 4/3r^2$ и отсюда

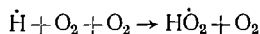
$$I_z^\ddagger = 4mr^2, \text{ а } I_x^\ddagger = I_y^\ddagger = 2mr^2.$$

Следовательно,

$$k_0 = h^2 \left(\frac{8\pi}{kT} \right)^{1/2} \left(\frac{3}{m^2} \right)^{3/2} (16m^3 r^6)^{1/2} = (8\pi)^{1/2} 3^{3/2} m^{-3/2} 4 (kT)^{-1/2} r^3 h^2 = \\ = 1,82 \cdot 10^{-13} M^{-3/2} T^{-1/2} r^3.$$

Если $T = 300 \div 1000$ К, $M = 5 \div 50$ и $r = 10^{-10}$ м, то $k_0 = 10^{-45} \div 10^{-47}$ м⁶·с⁻¹, что согласуется с результатом, полученным из теории соударений.

Приведенные оценки верны и для газовых бимолекулярных реакций при низких давлениях, когда они протекают как реакции третьего порядка. Согласно (III.31) в выражение для константы скорости в этом случае входят в числитель две константы скорости бимолекулярных стадий: k_a и k_c , кроме того, в числитель входит одна, а в знаменатель две константы скорости мономолекулярных стадий: k_p , k_{-p} и k . Поэтому порядок предэкспоненциального множителя, оцененного по (III.31), совпадает с оценкой фактора тройных соударений по (III.77). Например, реакция



протекает при невысоких давлениях как реакция третьего порядка с нулевой энергией активации и константой скорости $1,1 \cdot 10^{-45}$ м⁶·с⁻¹, которая в этом случае является одновременно предэкспоненциальным множителем.

Приведенные рассуждения остаются в силе и тогда, когда между какой-либо парой частиц (или между всеми тремя частицами) возникает специфическое взаимодействие и фактически образуется некоторое лабильное промежуточное соединение (промежуточный комплекс), если его концентрация мала по сравнению с полной концентрацией исходных частиц. Нельзя провести четкой границы между истинными элементарными тримолекулярными реакциями и двустадийным взаимодействием трех частиц, идущим через образование лабильного промежуточного соединения, находящегося в равновесии с исходными частицами. Поэтому последнее можно рассматривать как тримолекулярный процесс. Такого типа реакциями является, по-видимому, большинство тримолекулярных реакций в растворах.

§ 6. КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЧАСТИЦ С ТВЕРДЫМИ ПОВЕРХНОСТЯМИ

В некоторых гетерогенных и гомогенно-гетерогенных процессах происходят элементарные реакции между частицами, находящимися в растворе или газовой фазе, и твердыми поверхностями стенки сосуда, гетерогенного катализатора или твердого компонента реакции.

Для осуществления такого процесса прежде всего необходимо соударение частицы с твердой поверхностью.

За время dt о единицу поверхности ударятся все частицы с нормальной по отношению к поверхности составляющей скорости,

имеющей значения в интервале $u_n, u_n + du_n$, находившиеся на расстоянии $u_n dt$ до поверхности, т. е. в объеме $u_n at$. Если полное число частиц в единице объема равно n , то число частиц с нормальной к поверхности составляющей скорости в интервале значений $u_n, u_n + du_n$ равно

$$dn_u = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} n \exp \left(- \frac{mu_n^2}{2kT} \right) du_n.$$

Для таких частиц число ударов о единицу поверхности за время dt равно

$$dZ_s = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} nu_n \exp \left(- \frac{mu_n^2}{2kT} \right) du_n dt. \quad (III.78)$$

Интегрируя (III.78) по u_n от 0 до ∞ (ударяется о стенку лишь молекула, движущаяся по направлению к стенке, которое считается положительным) и относя число соударений к единице времени, нетрудно определить число ударов частиц о единицу поверхности за единицу времени:

$$Z_s = \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} n.$$

Поскольку средняя скорость движения молекул равна $\bar{u} = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2}$, то

$$Z_s = \bar{u}n/4. \quad (III.79)$$

Не всякое соударение частицы со стенкой приводит к реакции. Во-первых, поверхность стенки часто оказывается неоднородной и лишь некоторые ее участки способны вступать в реакцию с данными частицами. Эти участки обычно называются *активными участками* или *активными центрами*. Если площадь одного активного участка σ_s , а число их на единицу поверхности n_s , то общая площадь, занимаемая активными участками на единице поверхности, составит $n_s \sigma_s$, и вероятность соударения частицы именно с активным участком поверхности равна $n_s \sigma_s$.

Во-вторых, не всякое столкновение частицы с активным участком поверхности приводит к реакции. Пусть p — вероятность того, что частица в момент соударения с активным участком поверхности будет иметь нужную ориентацию. Доля частиц, имеющих энергию большую, чем высота потенциального барьера E_a , составляет $\exp [-E_a/(RT)]$. Тогда вероятность того, что при соударении частицы с поверхностью произойдет реакция, будет равна

$$\epsilon = n_s \sigma_s p e^{-E_a/(RT)}.$$

Число атомов химического превращения на единице поверхности в единицу времени (поверхностная скорость реакции) составит $v_s = \bar{u}n \epsilon/4$.

Скорость химической реакции может быть записана как произведение v_s на полную величину поверхности S (это дает число актов

превращения во всем реакторе), деленное на объем реактора:

$$v = \frac{\bar{n}\varepsilon}{4} \frac{S}{V} n.$$

Скорость оказывается, таким образом, пропорциональной числу реагирующих частиц, и величина

$$k = \frac{\bar{n}\varepsilon}{4} \frac{S}{V} \quad (III.80)$$

может рассматриваться как эффективная константа скорости первого порядка для реакции частицы с поверхностью.

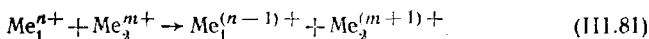
Следует отметить, что величина n есть концентрация частиц (число частиц в единице объема) вблизи поверхности. Если реакция идет очень быстро, то в результате расходования частиц вблизи поверхности их концентрация окажется пониженной и в реакторе создастся неравномерное распределение частиц. В этом случае скорость реакции будет зависеть также от скорости диффузии частиц к поверхности. Рассмотрение в общем виде вопроса о влиянии диффузии на скорость гетерогенных реакций выходит за рамки настоящего курса. Для частного случая захвата свободных радикалов стенками реакционного сосуда, который играет важную роль в цепных реакциях, вопрос о роли диффузии будет рассмотрен в гл. VII.

§ 7. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ РЕАКЦИИ

Общие кинетические закономерности протекания элементарных реакций не зависят от того, какие именно частицы — молекулы, свободные радикалы, ионы или комплексы — принимают участие в элементарном акте, каким образом и сколько связей разрывается или образуется в результате элементарного акта. Все эти факторы, однако, существенным образом определяют значения констант скорости или, точнее, энергий активации и предэкспоненциальных множителей, а также характер влияния среды, в которой происходит реакция, на значение кинетических параметров реакций.

Гомолитические, гетеролитические и согласованные реакции

В любой химической реакции происходит разрыв одних и образование других химических связей. Исключением являются лишь некоторые простейшие случаи реакции переноса электрона между частицами, например окислительно-восстановительные превращения ионов металлов:



Формально не сопровождается разрывом химических связей взаимопревращение пространственных изомеров, например *цис-транс*-изомеризация замещенных этиленов. Фактически же при этом в ходе элементарного акта должен произойти разрыв π -связи между атомами, образующими кратную связь, чтобы обеспечить возможность поворота вокруг сохраняющейся σ -связи.

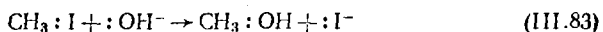
Как уже указывалось в § 3, 4 гл. I, разрыв и образование двухэлектронных связей может осуществляться по двум различным механизмам — с разрывом и без разрыва электронных пар.

Химические процессы, сопровождающиеся разрывом некоторых из существующих или образованием новых электронных пар, называются *гомолитическими*. Примером может служить реакция атома водорода с молекулой хлора



Химические процессы, в которых образование и (или) разрушение двухэлектронных связей идет без образования и разрыва электронных пар, называются *гетеролитическими*.

В качестве иллюстрации можно привести гидролиз иодистого метила:

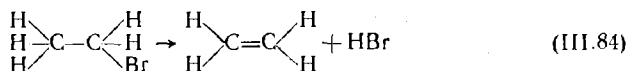


В этом случае электронная пара, с участием которой была образована разрываемая связь C—I, остается у атома иода, превращающегося в ион I⁻, а новая связь C—O образуется с участием неподеленной пары электронов атома O, входящего в состав иона OH⁻.

Общим для гомолитических и гетеролитических реакций является взаимопревращение атомных и молекулярных орбиталей. В реакции (III.82) молекулярная σ-орбиталь, образованная 3p-орбиталями атомов Cl, и атомная 1s-орбиталь атома H превращаются в молекулярную σ-орбиталь молекулы HCl и атомную 3p-орбиталь атома Cl. В реакции (III.83) атомная орбиталь, на которой находится неподеленная пара электронов в ионе OH⁻ и молекулярная σ-орбиталь, образованная из p-орбитали атома I и одной из sp³-гибридных орбиталей атома C, превращаются в атомную орбиталь иона I⁻ с неподеленной парой электронов и новую σ-орбиталь, образующую связь C—O. Фактически эти реакции классифицированы соответственно как гомолитическая и гетеролитическая потому, что в первом случае на атомной орбитали, участвующей во взаимопревращении орбиталей, находился неспаренный электрон, а во втором — неподеленная пара электронов.

Наряду с этим возможны реакции, в которых происходит синхронное превращение нескольких молекулярных орбиталей в несколько новых молекулярных орбиталей. Такие реакции получили название *согласованных реакций*.

Примером такой реакции может служить распад бромистого этила на этилен и бромистый водород:



В ходе этой реакции молекулярные орбитали, образовывавшие σ-связи C—H и C—Br в исходном бромистом этиле, переходят в новые молекулярные орбитали — π-орбиталь этилена и σ-орбиталь молекулы HBr. В этом случае четыре электрона переходят со ста-

рых орбиталей на новые, но нет никаких оснований говорить ни о разрыве, ни о сохранении электронных пар и тем самым классифицировать процесс как гомолитический или гетеролитический.

Реакционный центр активированного комплекса

При образовании активированного комплекса в той или иной мере затрагивается большое число атомов и химических связей в реагирующих частицах, а в случае реакций в растворах — и окружающих молекул растворителя. Например, в реакции гидролиза иодистого метила (III.83) разрывается связь C—I и образуется связь C—O. Однако, помимо этого, при образовании активированного комплекса изменяется тип гибридизации молекулярных орбиталей связей C—H, изменяется полярность связи O—H и, как уже указывалось в начале этой главы, существенной перестройке подвергаются сольватные оболочки вокруг реагирующих частиц. Тем не менее основными участниками химического превращения в этой реакции являются атомы C, I и O, и совокупность этих атомов можно рассматривать как *реакционный центр активированного комплекса* (можно изобразить этот реакционный центр в виде I...C...O). Реакционные центры различаются по числу формирующих их атомов. В зависимости от этого активированный комплекс называют двухцентровым, трехцентровым и т. п. Связи между атомами в реакционном центре могут образовывать незамкнутую или замкнутую линию. В зависимости от этого активированный комплекс называют *линейным* или *циклическим*. В рассмотренном выше примере реакция (III.83) идет через линейный трехцентровый активированный комплекс.

В реакции (III.84) основными участниками химического превращения являются атомы C, один из атомов H и атом Br, и реакционный центр активированного комплекса можно изобразить в виде

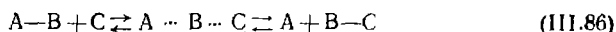


Это пример четырехцентрового циклического активированного комплекса.

Реакциями, идущими через активированный комплекс с двухатомным реакционным центром, являются реакция диссоциации частицы на две или обратная ей реакция рекомбинации частиц. Общая схема такой реакции может быть записана в виде



Простейшим типом реакций, идущих через трехцентровый линейный активированный комплекс, являются реакции типа



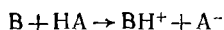
Такие реакции обычно называют *реакциями замещения* при соответствующем атоме во фрагменте B. Примером такой реакции яв-

ляется реакция (III.83), которая представляет собой реакцию замещения при углеродном атоме радикала CH_3 . В случае если В является атомом, а не радикалом, то обычно говорят о *реакции отрыва атома*.

Например, реакция

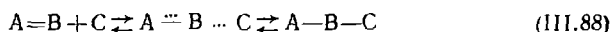


является реакцией отрыва атома Н от молекулы метана атомом $\dot{\text{C}}\text{l}$. К этому же типу реакций относятся реакции переноса протона



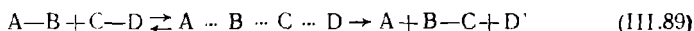
лежащие в основе всех кислотно-основных равновесий.

Если в (III.86) связь между А и В кратная, то образуются не две, а одна частица:

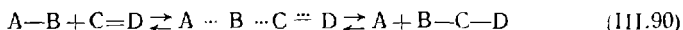


В этом случае говорят о *присоединении* частицы С по двойной связи $\text{A}=\text{B}$. Обратную реакцию — отщепление С от ABC с образованием π -связи — называют *элиминированием*.

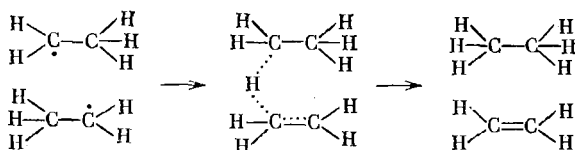
В реакционном центре линейного активированного комплекса может принимать участие и большее число атомов. Так, через четырехцентровый активированный комплекс идут реакции образования свободных радикалов при взаимодействии двух валентно-насыщенных молекул по общей схеме



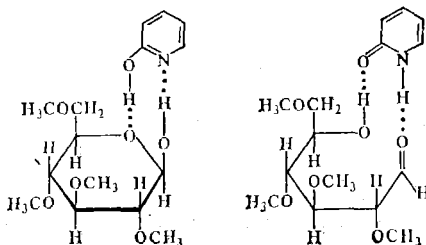
или в случае, когда одна из разрываемых связей двойная, по схеме



По схеме, обратной (III.90), идут *реакции диспропорционирования свободных радикалов*, например:



В циклическом активированном комплексе может также участвовать большое число атомов. Например, в комплексе тетраацетилглюкозы с α -оксипиридином



при переходе глюкозы из пиранозной формы в нециклическую синхронно разрываются четыре связи и образуются четыре новые связи. В результате этой реакции проходит *мутаротация* глюкозы, т. е. обращение конфигурации у первого углеродного атома. Этим объясняется сильное каталитическое действие α -оксипиридина в реакции.

Активированный комплекс одного и того же типа может реализоваться в случае как гомолитического, так и гетеролитического процесса. Например, реакции (III.83) и (III.87) идут через линейный трехцентровый активированный комплекс по типу (III.86). Однако первый процесс является гетеролитическим — связь C—I разрывается с переходом пары электрона на атом I, а новая связь C—O завязывается с участием неподеленной пары электронов OH-. Второй процесс, наоборот, является гомолитическим — двухэлектронная связь H—Cl образуется с участием неспаренного электрона атома Cl и одного из 1s-электронов атома H, участвующего в образовании связи C—H. Электронная пара, образующая эту связь, при этом разрывается и второй электрон остаётся в виде неспаренного электрона на атоме C свободного метила.

Реакции с двухцентровым активированным комплексом (диссоциация и рекомбинация)

При соединении двух частиц по мере их сближения атомные орбитали начинают перекрываться и переходят в молекулярные орбитали — связывающую и разрыхляющую. Если на исходных атомных орбиталях имелось в сумме два электрона, то образуется прочная химическая связь и ее образование не связано с преодолением какого-либо энергетического барьера. В табл. 7 приведены значения предэкспоненциальных множителей и энергий активации для некоторых реакций рекомбинации свободных радикалов (гомолитическая рекомбинация). Энергия активации, в соответствии со сказанным, близка к нулю. Предэкспоненциальные множители имеют при рекомбинации несложных свободных радикалов значе-

Таблица 7. Кинетические параметры некоторых реакций рекомбинации в газовой фазе

Реакция	$k_0, \text{M}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$	E_a	
		кДж/моль	ккал/моль
$\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \dot{\text{C}}\text{H}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	$(1-2) \cdot 10^{10}$	0	0
$\dot{\text{C}}\text{H}_3 + n\text{-C}_4\text{H}_9 \rightarrow n\text{-C}_5\text{H}_{12}$	$1 \cdot 10^{11}$	0	0
$\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \dot{\text{O}}\text{C}\text{H}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3$	$6,3 \cdot 10^{11}$	6,9	1,65
$\dot{\text{C}}_2\text{H}_5 + \dot{\text{C}}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_{10}$	$3,5 \cdot 10^{11}$	$8,4 \pm 4$	2 ± 1
$\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\dot{\text{C}}\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$	$1,6 \cdot 10^9$	0,8	0,2
$\text{C}_2\text{H}_5\dot{\text{O}} + \text{C}_2\text{H}_5\dot{\text{O}} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}_2\text{H}_5$	$10^8 - 10^9$	0	0

ние, близкое к фактору соударений; в более сложных случаях они на несколько порядков меньше фактора соударений (стерический фактор существенно меньше единицы).

Следует помнить, что при рекомбинации атомов друг с другом или атомов с простыми свободными радикалами реакция требует присутствия третьей частицы для отвода избытка энергии от образовавшейся молекулы и при низких давлениях является реакцией третьего порядка.

Таблица 8. Кинетические параметры некоторых гомолитических реакций разрыва связи (диссоциации)

Реакция	Среда	$k_0, \text{с}^{-1}$	E_a	
			к Дж/моль	ккал/моль
$\text{H}_2\dot{\text{O}}_2 \rightarrow 2\dot{\text{O}}\text{H}$	Газовая фаза	10^{13}	201	48,0
$\text{HNO}_2 \rightarrow \dot{\text{O}}\text{H} + \text{NO}$	То же	10^{13}	188	45,0
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}-\text{OC}_2\text{H}_5 \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_5\dot{\text{O}}$	C_6H_6	$1,5 \cdot 10^{14}$	147	35,2
$(\text{CH}_3)_3\text{CO}-\text{OC}(\text{CH}_3)_3 \rightarrow 2(\text{CH}_3)_3\text{C}\dot{\text{O}}$	C_6H_6	$1,2 \cdot 10^{14}$	142	34,0
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{OCC}_6\text{H}_5 \rightarrow 2\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(=\dot{\text{O}})\text{O}$	C_6H_6	$(2,5-4,4) \cdot 10^{13}$	139	33,3
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \rightarrow 2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\dot{\text{N}}$	C_6H_6	$5,8 \cdot 10^{13}$	120	28,4
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \rightarrow 2(\text{C}_6\text{H}_5)_3\dot{\text{C}}$	CCl_4	$9,5 \cdot 10^{12}$	80	19,2

В качестве примера гетеролитической рекомбинации можно привести реакцию в газовой фазе BF_3 с аминами. Из приведенных ниже данных видно, что значения констант скорости всего на один-два порядка отличаются от факторов соударений, т. е. процесс идет практически без активационного барьера.

Константы скорости для реакции BF_3 с аминами при 25°C , $\text{M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$

Амин	CH_3NH_2	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$
Константа скорости	$8 \cdot 10^8$	$3,2 \cdot 10^{10}$	$3,7 \cdot 10^9$

Поскольку обратная рекомбинации реакция разрыва связи следует по тому же пути, то она также не сопровождается заметным энергетическим барьером и ее энергия активации близка к энергии разрываемой связи. Предэкспоненциальный множитель в этих реакциях обычно близок к 10^{13}с^{-1} . Некоторые примеры таких реакций приведены в табл. 8.

Реакции с трехцентровым линейным активированным комплексом (реакции замещения, присоединения по двойной связи и элиминирования)

В реакциях типа (III.86), идущих через трехцентровый активированный комплекс, принимают, как правило, участие одна атомная и одна молекулярная орбиталь исходных частиц. В активированном комплексе образуются трехцентровые орбитали. Атомная орбиталь атома С и связывающая и разрыхляющая орбитали, соответствующие связи А—В, образуют связывающую, несвязывающую и разрыхляющую орбитали активированного комплекса. Три электрона в случае гомолитических реакций и четыре в случае гетеролитических могут разместиться на двух низших по энергии орбиталях и реакция не вызывает существенных затруднений.

Гомолитические реакции типа (III.86) являются чаще всего реакциями отрыва атома свободным радикалом или свободным атомом. Некоторые примеры таких реакций приведены в табл. 9. Они характеризуются в случае не слишком сложных реакций предэкспоненциальными множителями 10^9 — 10^{11} $M^{-1} \cdot c^{-1}$ и невысокими активационными барьерами. В случае экзотермических реакций ($Q < 0$) это означает, что энергия активации невелика. Обычно она

Таблица 9. Кинетические параметры и тепловые эффекты гомолитических реакций отрыва атома

Реакция	Тепловой эффект, кДж/моль	k_0 , $M^{-1} \cdot c^{-1}$	E_a	
			кДж/моль	ккал/моль
$\dot{H} + CH_4 \rightarrow CH_3 + H_2$	-7	$5 \cdot 10^{10}$	54	12,9
$\dot{H} + C_2H_6 \rightarrow \dot{C}_2H_5 + H_2$	-26	$1,2 \cdot 10^{11}$	40	9,6
$\dot{H} + C_3H_8 \rightarrow \text{изо-}\dot{C}_3H_7 + H_2$	-38	$1,2 \cdot 10^{10}$	26	6,2
$\dot{H} + C_6H_5CH_3 \rightarrow C_6H_5\dot{C}H_2 + H_2$	-84	$6 \cdot 10^9$	9	2,2
$\dot{O}H + CH_4 \rightarrow H_2O + \dot{C}H_3$	-59	$8 \cdot 10^{10}$	24	5,8
$\dot{O}H + H_2 \rightarrow H_2O + \dot{H}$	-62	$2,2 \cdot 10^{10}$	22	5,3
$\dot{O}H + CH_3CHO \rightarrow H_2O + CH_3\dot{C}O$	-117	$3,4 \cdot 10^{10}$	17	4,0
$\dot{C}H_3 + H_2 \rightarrow CH_4 + \dot{H}$	+7	$3,2 \cdot 10^9$	43	10,2
$\dot{B}r + H_2 \rightarrow HBr + \dot{H}$	+70	$1,8 \cdot 10^{11}$	81	19,3
$\dot{B}r + CH_4 \rightarrow HBr + \dot{C}H_3$	+63	$1,5 \cdot 10^9 - 1 \cdot 10^{11}$	77	18,3
$\dot{B}r + C_2H_6 \rightarrow HBr + \dot{C}_2H_5$	+42	$7,5 \cdot 10^{10}$	56	13,3
$CO + O_3 \rightarrow CO_2 + \dot{O}$	-42	$2,5 \cdot 10^9$	201	48,0
$CO + NO_2 \rightarrow CO_2 + \dot{NO}$	-230	$1,9 \cdot 10^9$	123	29,3
$\text{цикло-}C_6H_9O_3 + \text{цикло-}C_6H_{10} \rightarrow$ $\rightarrow \text{цикло-}C_6H_9OOH + \text{цикло-}\dot{C}_6H_9$		$3 \cdot 10^8$	29	7,0
$C_6H_5CH(CH_3)OO\dot{C} + C_6H_5CH_2CH_3 \rightarrow$ $\rightarrow C_6H_5CH(CH_3)OOH + C_6H_5\dot{C}HCH_3$		$9,5 \cdot 10^8$	36	8,5

не превышает 40 кДж/моль. В эндотермических реакциях ($Q > 0$) энергия активации в большинстве случаев всего на 10—20 кДж/моль превышает Q . Однако, как видно на примере реакций отрыва атома кислорода от O_2 и NO_2 молекулой CO , в отдельных случаях активационный барьер может быть значительным. Возможно, это связано с тем, что в этих реакциях разрываются и формируются двойные связи и в перестройку вовлечено большее число орбиталей исходных частиц и продуктов.

В гомолитических реакциях присоединения по двойной связи типа (III.88) активационные барьеры также невелики. Однако в отличие от реакций типа (III.86) даже в случае некоторых простых частиц предэкспоненциальные множители заметно меньше фактора соударений и стерические факторы лежат в пределах 10^{-1} — 10^{-2} (см. табл. 10).

Таблица 10. Кинетические параметры гомолитических реакций присоединения по двойной связи

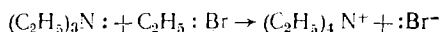
Реакция	k_{00} , M ⁻¹ ·с ⁻¹	E_a	
		кДж/моль	ккал/моль
$\dot{H} + C_2H_4 \rightarrow \dot{C}_2H_5$	$4 \cdot 10^{10}$	6,7	1,6
$\dot{Cl} + C_2H_4 \rightarrow \dot{C}_2H_4Cl$	$1,6 \cdot 10^{10}$	0	0
$\dot{O} + NO \rightarrow NO_2$	$2,5 \cdot 10^9$	0	0
$\dot{C}H_3 + O_2 \rightarrow C\dot{H}_3\dot{O}_2$	$1,2 \cdot 10^8$	2,4	0,57
$\dot{C}H_3 + C_2H_4 \rightarrow \dot{C}_3H_7$	$2,0 \cdot 10^8$	30	7,1
$\dot{C}F_3 + C_3H_6 \rightarrow \dot{C}_4H_6F_3$	$4 \cdot 10^8$	8,1	1,94
$\dot{B}r + C_2F_4 \rightarrow \dot{C}_2F_4Br$	$7 \cdot 10^8$	10,5	2,5

Обратные реакции элиминирования эндотермичны и поэтому имеют достаточно высокую энергию активации. Предэкспоненциальные множители, как видно из данных табл. 11, в ряде случаев существенно ниже 10^{13} с⁻¹.

Таблица 11. Кинетические параметры гомолитических реакций элиминирования

Реакция	k_{00} , с ⁻¹	E_a	
		кДж/моль	ккал/моль
$n\text{-}\dot{C}_3H_7 \rightarrow C_3H_6 + \dot{H}$	$6 \cdot 10^{14} - 4 \cdot 10^{13}$	159—146	38—35
$n\text{-}\dot{C}_3H_7 \rightarrow C_2H_4 + \dot{C}H_3$	$3,5 \cdot 10^{14}$	140	33,5
$\dot{C}H_2OCH_3 \rightarrow HCHO + \dot{C}H_3$	$1,6 \cdot 10^{13}$	106	25,5
$H\dot{C}O \rightarrow \dot{H} + CO$	$5 \cdot 10^{13}$	64	15,3
$(CH_3)_3C\dot{O} \rightarrow \dot{C}H_3 + CH_3CO\dot{C}H_3$	$1,6 \cdot 10^{11}$	46	11
$\dot{C}_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + \dot{H}$	$1,6 \cdot 10^{11}$	130	31,0
$C_2H_5\dot{O} \rightarrow \dot{C}H_3 + HCHO$	$4 \cdot 10^9$	54	13,0

В гетеролитических реакциях замещения одна из частиц выступает в качестве донора, а вторая — в качестве акцептора неподеленной пары электронов. Такие частицы называют, соответственно, *нуклеофильными* и *электрофильными компонентами реакции*. Так, в реакции (III.83) OH^- является нуклеофильной частицей, которая атакует электрофильный атом С в молекуле CH_3I . В качестве еще одного примера можно привести реакцию



Здесь триэтиламин, у атома азота которого имеется неподеленная пара электронов, является нуклеофильным компонентом, атакующим электрофильный атом С, связанный с атомом Br в молекуле бромистого этила.

Из многочисленных возможных типов элементарных гетеролитических реакций кинетически достаточно подробно изучены реакции нуклеофильного замещения при насыщенном углеродном атоме. Реакции замещения типа (III.86) называют *реакциями нуклеофильного замещения*, если нуклеофильной является атакующая частица С.

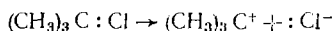
Реакции нуклеофильного замещения при насыщенном атоме углерода обычно обозначают как реакции $\text{S}_{\text{N}}2$ (substitution nucleophilic) *.

В табл. 12 приведены значения предэкспоненциальных множителей и энергии активации для ряда реакций, идущих по механизму $\text{S}_{\text{N}}2$.

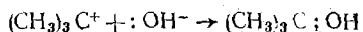
Реакции, в которых атакующими агентами являются анионы OH^- , алколят- и фенолят-ионы, ионы I^- , Cl^- , NCS^- , характеризуются энергиями активации порядка 100 кДж/моль и предэкспоненциальными множителями, не более чем на 1—2 порядка отличающимися от фактора соударений. Энергия активации для реакций образования солей четвертичных аммониевых оснований (реакций Меншуткина) составляет 40—60 кДж/моль, но стерический фактор у этих реакций невелик: 10^{-4} — 10^{-9} .

В активированном комплексе у таких реакций должно произойти изменение типа гибридизации атомных орбиталей у углеродного атома, при котором происходит замещение. Для реакций, идущих по механизму $\text{S}_{\text{N}}2$, установлено, что нуклеофильный реагент подходит к молекуле со стороны, противоположной той, с которой нахо-

* Цифра 2 вводится, чтобы отметить бимолекулярный характер взаимодействия в отличие от реакций типа $\text{S}_{\text{N}}1$, которые являются сложными и состоят из мономолекулярной стадии гетеролитической диссоциации и последующей рекомбинации образовавшегося акцептора с атакующим нуклеофильным агентом. По механизму $\text{S}_{\text{N}}1$ идет, например, гидролиз *трет*-бутилгалогенидов, первой стадией которого является гетеролитическая диссоциация



за которой следует быстрая реакция



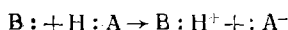
дится отщепляемый анион *. Таким образом, если считать, что переходное состояние является средним между исходным и конечным, то три сохраняющиеся связи должны расположиться в одной плоскости, что соответствует переходу от sp^3 - к sp^2 -гибридизации.

Таблица 12. Энергия активации и предэкспоненциальные множители некоторых реакций нуклеофильного замещения

Реакция	Растворитель	$k_0, M^{-1} \cdot c^{-1}$	E_a	
			кДж/моль	ккал/моль
$C_2H_5Br + OH^- \rightarrow C_2H_5OH + Br^-$	CH_3OH	$6,4 \cdot 10^{11}$	90	21,4
$CH_2(OH)CH_2Cl + OH^- \rightarrow$ $\rightarrow CH_2(OH)CH_2(OH) + Cl^-$	H_2O	$1,2 \cdot 10^{10}$	82	19,7
$CH_2ClCOOH + OH^- \rightarrow$ $\rightarrow CH_2(OH)COOH + Cl^-$	H_2O	$4,5 \cdot 10^{11}$	108	25,8
$CH_2ClCOOH + Cl^- \rightarrow CH_2ClCOOH + I^-$	H_2O	$2,6 \cdot 10^{11}$	96	22,8
$CH_2ClCOOH + SCN^- \rightarrow$ $\rightarrow CH_2(SCN)COOH + I^-$	H_2O	$4 \cdot 10^{10}$	76	18,2
$CH_2ClCOOH + I^- \rightarrow CH_2ClCOOH + Cl^-$	H_2O	$1,4 \cdot 10^{11}$	82	19,7
$CH_3I + C_2H_5O^- \rightarrow CH_3OC_2H_5 + I^-$	C_2H_5OH	$1,9 \cdot 10^{11}$	82	19,5
$C_2H_5I + C_2H_5O^- \rightarrow C_2H_5OC_2H_5 + I^-$	C_2H_5OH	$2,2 \cdot 10^{11}$	86	20,6
$C_2H_5I + \beta-C_{10}H_7O^- \rightarrow C_2H_5OC_{10}H_7 + I^-$	C_2H_5OH	$2 \cdot 10^{11}$	87	20,9
$C_6H_5N(CH_3)_2 + CH_3I \rightarrow C_6H_5N(CH_3)_3^+ + I^-$	Бензиловый спирт	$8,5 \cdot 10^6$	60	14,4
$C_2H_5N + CH_3I \rightarrow C_2H_5NCH_3^+ + I^-$	C_2H_5Cl	$9,5 \cdot 10^5$	55	13,2
(приравн) $(C_2H_5)_3N + C_2H_5Br \rightarrow (C_2H_5)_4N^+ + Br^-$	Ацетон	$9,6 \cdot 10^3$	49	11,7
$(C_2H_5)_3N + C_2H_5Br \rightarrow (C_2H_5)_4N^+ + Br^-$	Бензол	$3,4 \cdot 10^2$	47	11,2

К гетеролитическим реакциям относится и большое число реакций замещения лигандов в комплексных соединениях. В качестве иллюстрации в табл. 13 приведены энергия активации и предэкспоненциальные множители для ряда реакций замещения иона Cl^- на другие донорные лиганды в квадратных комплексах платины. Диапазоны значений энергии активации (50—100 кДж/моль) и предэкспоненциальных множителей ($10^7 - 10^{10} M^{-1} \cdot c^{-1}$) мало отличаются от диапазонов соответствующих величин для реакций замещения при насыщенном углеродном атоме.

Формально к реакциям нуклеофильного замещения относятся также *протолитические процессы* — процессы переноса протона:



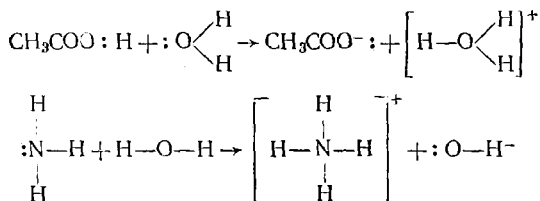
* Это показано на примере реакций нуклеофильного замещения у асимметрического атома углерода. Обнаружено, что в этом случае замещение всегда приводит к обращению пространственной конфигурации, а не к ее сохранению, как было бы в случае, если бы нуклеофильный агент подходил с той же стороны, с которой отщепляется замещаемый анион.

Таблица 13. Энергия активации и предэкспоненциальные множители некоторых реакций замещения донорных лигандов у иона Pt^{+2}

Реакция	$k_0, M^{-1} \cdot c^{-1}$	E_a	
		кДж/моль	ккал/моль
$PtCl_4^- + H_2O \rightarrow PtCl_3(H_2O) + Cl^-$	$6 \cdot 10^9$	92	22
$Pt(NH_3)Cl_3^- + H_2O \rightarrow Pt(NH_3)(H_2O)Cl_2 + Cl^-$	$1,8 \cdot 10^8$	84	20
<i>цис</i> - $Pt(NH_3)_2Cl_2 + H_2O \rightarrow Pt(NH_3)_2(H_2O)Cl^+ + Cl^-$	$3 \cdot 10^8$	88	21
<i>транс</i> - $Pt(NH_3)_2Cl_2 + H_2O \rightarrow Pt(NH_3)_2(H_2O)Cl^+ + Cl^-$	$1,4 \cdot 10^9$	88	21
$Pt(NH_3)_3Cl^+ + H_2O \rightarrow Pt(NH_3)_3(H_2O)^{2+} + Cl^-$	$4 \cdot 10^8$	80	19
$Pt(dien)Cl^+ + Br^- \rightarrow Pt(dien)Br^+ + Cl^-$	$2 \cdot 10^8$	63	15
$Pt(dien)Cl^+ + I^- \rightarrow Pt(dien)I^+ + Cl^-$	$6 \cdot 10^6$	46	11
$Pt(dien)Cl^+ + SC(NH_2)_2 \rightarrow Pt(dien)[SC(NH_2)_2]^{2+} + Cl^-$	$1,6 \cdot 10^7$	46	11
<i>транс</i> - $Pt(PEt_3)_2Cl_2 + NO_2^- \rightarrow Pt(PEt_3)_2ClNO_2 + Cl^-$	$6 \cdot 10^6$	70	16
<i>транс</i> - $Pt(pip)_2Cl_2 + NO_2^- \rightarrow Pt(pip)_2ClNO_2 + Cl^-$	$7 \cdot 10^7$	63	15

Примечание. dien — диэтилентриамин $NH_2-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-NH_2$,
 pip — пиперидин.

Процессами такого типа являются все процессы диссоциации кислот и слабых оснований:

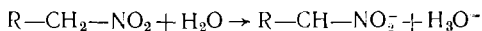


Эти реакции идут с очень большими скоростями. Для некоторых реакций перехода протона константа скорости измерена. Из табл. 14 видно, что константа скорости по порядку величины совпадает с фактором соударений, т. е. процесс идет практически при каждом соударении.

Таблица 14 Константы скорости и энергии активации некоторых протолитических процессов

Реакция	$k, M^{-1} \cdot c^{-1}$ (при 25 °C)	E_a	
		кДж/моль	ккал/моль
$H_3O^+ + SO_4^{2-} \rightarrow HSO_4^- + H_2O$	$9,6 \cdot 10^{10}$	—	—
$H_3O^+ + CH_3COO^- \rightarrow CH_3COOH + H_2O$	$4,5 \cdot 10^{10}$	—	—
$H_2O + CH_3NO_2 \rightarrow CH_2NO_2 + H_3O^+$	$7,8 \cdot 10^{-10}$	—	—
$H_2O + ClCH_2CH_2NO_2 \rightarrow H_3O^+ + ClCH_2CHNO_2^-$	$2,7 \cdot 10^{-8}$	84	20
$H_2O + CH_3COCH_2NO_2 \rightarrow H_3O^+ + CH_3COCHNO_2^-$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	80	19

Исключением являются протолитические реакции, сопровождающиеся разрывом связи С—Н, которые идут со значительно меньшими скоростями. Таким процессом является, например, диссоциация так называемых псевдокислот — нитропроизводных парафиновых или жирноароматических углеводов:

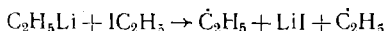


В табл. 14 приведены также константы скорости и энергия активации ионизации некоторых псевдокислот.

Реакции с четырехцентровым линейным активированным комплексом

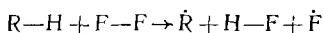
В реакции типа (III.89) и (III.90) молекулярные орбитали, соответствующие двум разрывающимся связям, переходят в четырехцентровые орбитали активированного комплекса. Четыре электрона со связывающих орбиталей А—В и С—D могут перейти на две связывающие орбитали активированного комплекса, и реакция, так же как и в случае линейного трехцентрового активированного комплекса, не сопровождается серьезными затруднениями.

В реакциях типа (III.89) образуется одна новая связь, а разрываются две химические связи. Поэтому такие реакции в большинстве случаев эндотермичны и имеют высокую энергию активации. Они идут с достаточно большой скоростью только в тех случаях, когда по крайней мере одна из разрываемых связей является не особенно прочной, а образуется связь с высокой энергией. Это имеет место, например, в реакциях алкилгалогенидов с металлоорганическими соединениями, например



поскольку одна из разрываемых связей (Li—C) слабая, а образующая связь Li—I довольно прочная (340 кДж/моль).

Легко образуются свободные радикалы при взаимодействии молекул водорода, галогеноводородов и углеводов с молекулярным фтором:



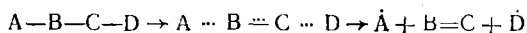
(здесь R — атом H, галогена или радикал углеводорода), поскольку одна из разрываемых связей, F—F, имеет энергию связи всего 150 кДж/моль, а образуется исключительно прочная связь H—F (560 кДж/моль).

В качестве примера образования свободных радикалов по схеме (III.90) может служить реакция углеводов с кислородом:

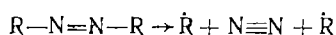


(здесь R — радикал углеводорода).

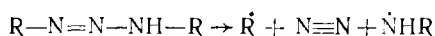
Возможен случай, когда между атомами В и С в реакции (III.89) уже существует связь и, следовательно, реакция идет по схеме



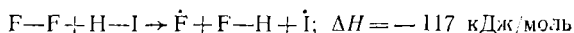
т. е. происходит распад одной молекулы на молекулу с меньшим числом атомов и два свободных радикала. Примером реакций этого типа является распад различных азосоединений



и триазенов

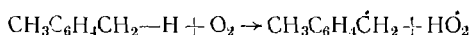


при котором вместо двух связей C—N или одной N—N и одной связи C—N образуется дополнительная π -связь между атомами азота. Реакции типа (III.89) и (III.90) имеют низкие потенциальные барьеры. Например, сильно экзотермическая реакция



имеет энергию активации 21 кДж/моль.

Реакция о-ксилола с O_2



идет с затратой энергии ($\Delta H = 117$ кДж/моль) и имеет энергию активации 130 кДж/моль.

Таблица 15. Кинетические параметры реакций диспропорционирования свободных радикалов

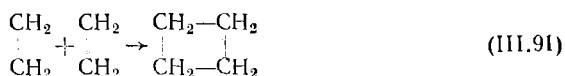
Реакция	Среда	$k_{0,1}$ М ⁻¹ ·с ⁻¹	E_a	
			кДж/моль	ккал/моль
$\dot{C}H_3 + CH_3\dot{O} \rightarrow CH_4 + HCHO$	Газовая фаза	$2,4 \cdot 10^{10}$	0	0
$CH_3\dot{O} + CH_3\dot{O} \rightarrow CH_3OH + HCHO$	То же	$4 \cdot 10^{11}$	0	0
$\dot{H}O_2 + \dot{H}O_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	»	$6,4 \cdot 10^{10}$	0	0
$\dot{C}H_3 + \dot{C}_2H_5 \rightarrow CH_4 + C_2H_5$	»	$5,5 \cdot 10^9$	0	0
$\dot{C}lO + \dot{C}lO \rightarrow ClO_2 + \dot{C}l$	»	$6,8 \cdot 10^8$	10,5	2,5
$C_6H_5CH(CH_3)\dot{O}_2 + C_6H_5CH(CH_3)\dot{O}_2 \rightarrow C_6H_5CH(CH_3)OH + C_6H_5COCH_3 + O_2$	$C_6H_5C_2H_5$	$1,9 \cdot 10^7$	0	0
$C_6H_5CH_2O\dot{O} + C_6H_5CH_2O\dot{O} \rightarrow C_6H_5CHON + C_6H_5CHO + O_2$	$C_6H_5CH_3$	$3 \cdot 10^8$	0	0
$C_6H_{11}\dot{O}_2 + C_6H_{11}\dot{O}_2 \rightarrow C_6H_{10}O + C_6H_{11}OH + O_2$	Тетраллин	$7 \cdot 10^7$	6,7	1,6

С низкими энергиями активации, близкими к нулю, проходят процессы диспропорционирования свободных радикалов (см. табл. 15).

Предэкспоненциальные множители для наиболее простых частиц близки к фактору соударений, по мере усложнения реагирующих частиц стерический фактор становится существенно меньше единицы.

Реакции с циклическим активированным комплексом. Сохранение орбитальной симметрии

В реакциях с циклическим активированным комплексом в отличие от всех ранее рассмотренных типов элементарных стадий формирование новых молекулярных орбиталей идет целиком за счет молекулярных орбиталей исходных молекул. Это накладывает определенные ограничения на возможность протекания таких реакций. Происхождение этих ограничений легко просматривается на примере реакции образования циклобутана из двух молекул этилена:



В этой реакции две π -связи, существовавшие в исходных молекулах этилена, заменяются двумя σ -связями в молекуле циклобутана. Соответственно система π - и π^* -орбиталей двух молекул этилена (по одной у каждой молекулы) по мере их сближения должна трансформироваться сначала в систему четырех молекулярных орбиталей активированного комплекса и затем в систему четырех σ - и σ^* -орбиталей циклобутана (здесь и ниже речь идет лишь о новых орбиталях; σ -орбитали, существовавшие в исходных молекулах этилена и сохранившиеся в составе молекулы циклобутана, во внимание не принимаются). Эта трансформация происходит в результате перекрывания π -орбиталей молекул этилена по мере их сближения.

На рис. 43 схематично представлены происходящие изменения. Возможны два способа перекрывания двух связывающих орбиталей, приводящие к двум молекулярным орбиталям активированного комплекса. Так как на каждой из π -орбиталей находилась пара электронов, то в активированном комплексе при плавных изменениях в рассматриваемой системе атомов обе указанные орбитали будут заполнены. Однако, как видно из приведенной схемы, одна из этих орбиталей переходит в комбинацию связывающих σ -орбиталей циклобутана (рис. 43, а), а вторая — в комбинацию разрыхляющих σ^* -орбиталей. Иными словами, при плавном изменении в системе, состоящей из двух молекул этилена в основном состоянии, только одна пара электронов перейдет на комбинированную связывающую орбиталь циклобутана, а вторая пара в конечном итоге перейдет на комбинированную разрыхляющую орбиталь. В результате образуется молекула циклобутана в дважды электронно-возбужденном состоянии. Вторая возможная комбинация связывающих орбиталей циклобутана, как видно из рис. 43, б, может образоваться из молекулярной орбитали активированного комплекса, сформированной в результате перекрывания разрыхляющих π^* -орбиталей молекул этилена. Поэтому молекула циклобутана в основном состоянии может образоваться лишь в случае, если исходные молекулы этилена в сумме имеют два электрона на π^* -орбиталях.

Оба пути — образование двукратно возбужденного циклобутана или предварительное образование двух возбужденных или одной двукратно возбужденной молекулы этилена — требуют прохождения системой промежуточного состояния с высокой энергией, т. е. должны характеризоваться очень высокой энергией активации. Поэтому реакция (III.91) как термический процесс практически не осуществима.

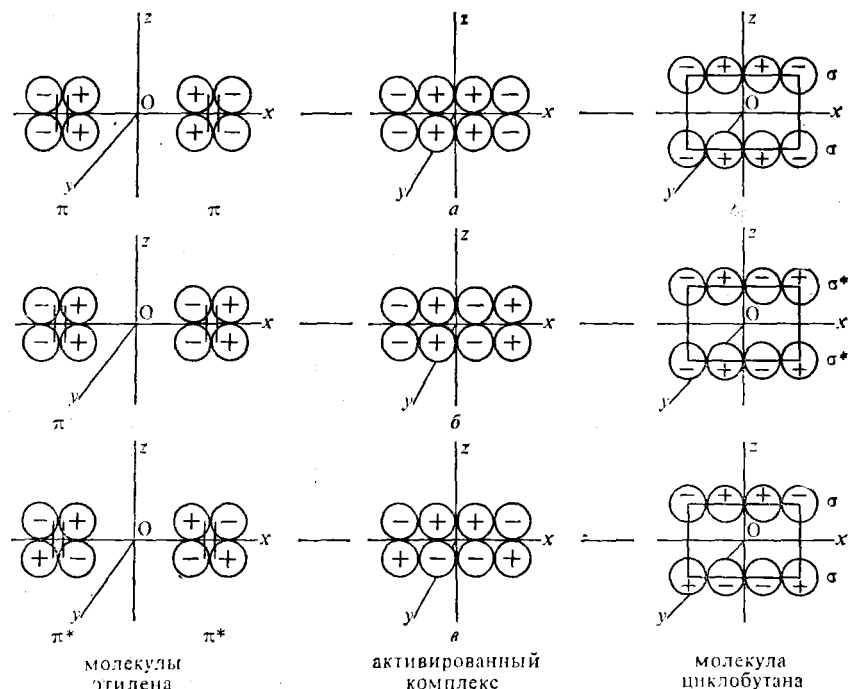


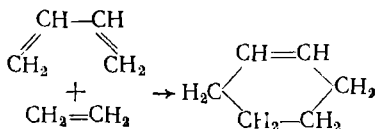
Рис. 43. Преобразование орбиталей при превращении двух молекул этилена в циклобутан; p_x — орбитали, формирующие π -орбитали в этилене и σ -орбитали в циклобутане, представлены в виде полярных диаграмм. Касание изображений двух орбиталей соответствует наличию перекрывания:

a — симметрия SS; $б$ — симметрия SA; $в$ — симметрия AS

Указанные осложнения обусловлены различиями в симметрии системы p -орбиталей, формирующих реакционный центр активированного комплекса, в исходном и конечном состоянии системы. Две молекулы этилена, равно как и молекула циклобутана, характеризуются двумя плоскостями симметрии — Oxy и Oyz (см. рис. 43). Система p -орбиталей может быть либо симметрична, либо антисимметрична (изменять знак при отражении) относительно каждой из этих плоскостей. Две комбинации p -орбиталей, формирующие связывающие π -орбитали двух молекул этилена, обладают симметрией SS (симметричны относительно обеих плоскостей — см. рис. 43, a) и симметрией SA (симметричны относительно Oxy , антисимметричны

относительно *O_uz* — см. рис. 43, б). Между тем комбинации *p*-орбиталей, необходимые для формирования σ -орбиталей циклобутана, обладают симметрией *SS* и *AS* (см. рис. 43, в). Переход двух молекул этилена в основном состоянии в невозбужденную молекулу циклобутана связан с нарушением симметрии орбиталей и является запрещенным по симметрии.

Примером реакции, разрешенной по симметрии, может служить взаимодействие этилена с *цис*-конформацией бутадиена. Главным элементом симметрии является плоскость, проходящая перпендикулярно связи C=C этилена и связи, соединяющей 2-й и 3-й атомы C бутадиена. Эта реакция приводит к образованию циклогексена



и является прототипом реакций Дильса—Альдера — циклоприсоединения олефинов к 1,3-диенам. Как и при образовании циклобутана, возникающие новые σ -орбитали в циклогексене следует рассматривать совместно в виде линейных комбинаций. Нетрудно видеть из рис. 44, что в этом случае возможен плавный переход без изменения симметрии всех трех пар электронов, принимающих участие в образовании разрываемых связей. Электроны, находившиеся на двух нижних π -орбиталях бутадиена, переходят на эквивалентные по симметрии σ -орбитали циклогексена, а электроны, принимавшие участие в образовании π -связи этилена, переходят на эквивалентную по симметрии π -орбиталь циклогексена.

Действительно, реакции Дильса—Альдера проходят довольно легко и имеют сравнительно невысокую энергию активации — порядка 100 кДж/моль. Поскольку реакции экзотермичны, то эта величина одновременно характеризует энергетический барьер реакции. Наличие такого барьера, по-видимому, связано с изменением гибридизации у некоторых участвующих в превращении атомов углерода.

Принцип *сохранения орбитальной симметрии*, сформулированный в 1965 г. Вудвордом и Гоффманом, является основой для определения возможности и направления протекания многих согласованных реакций.

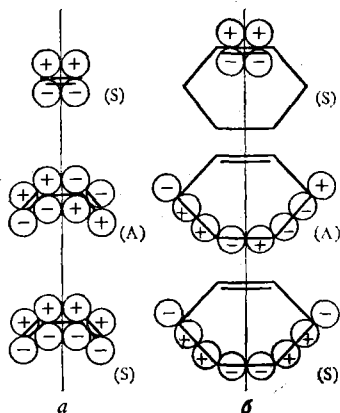


Рис. 44. Заполненные π -орбитали этилена и бутадиена (а) и соответствующие им орбитали циклогексена (реакция Дильса—Альдера) (б)

Поскольку в реакциях с линейным активированным комплексом единственным возможным видом симметрии является симметрия относительно оси активированного комплекса, которая не нарушается в ходе превращения, то в таких реакциях затруднений, связанных с орбитальной симметрией, не возникает.

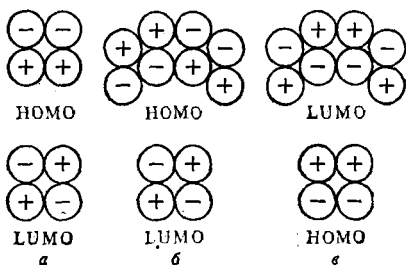


Рис. 45. Соответствие между НОМО и LUMO при димеризации этилена (а) и при циклоприсоединении этилена к бутadiену (б) и (в)

Следует подчеркнуть, что существенным обстоятельством является симметрия орбиталей, а не симметрия участвующих молекул в целом, в связи с чем проведенный анализ полностью применим к несимметричным диенам или олефинам, особенно если заместители не искажают существенно распределение электронов. Например, этилен в рассмотренных примерах можно заменить пропиленом.

Для рассмотрения того же вопроса предложен и другой эквивалентный подход, известный как *метод граничных орбиталей*. При формировании молекулярных орбиталей должно быть обеспечено положительное перекрывание соответствующих атомных орбиталей. В то же время при формировании из двух молекулярных орбиталей двух новых орбиталей одна получается связывающей, другая разрыхляющей. Поэтому в образовании новых химических связей, как и в случае образования химической связи между атомами, должны принять участие одна заполненная и одна незаполненная орбитали. Чтобы этот переход не сопровождался резким повышением энергии, энергии этих орбиталей должны различаться как можно меньше. Поэтому наиболее благоприятным является взаимодействие между граничными орбиталями — высшей (по энергии) занятой молекулярной орбитали (НОМО*) с низшей незанятой молекулярной орбиталью (LUMO**). Следовательно, реакция будет разрешена по симметрии, если при сближении молекул обеспечится положительное перекрывание НОМО одной молекулы с LUMO второй молекулы. В случае сближения двух молекул этилена (рис. 45) это не выполняется — НОМО и LUMO различаются по симметрии, и перекрывание их равно нулю. В то же время при взаимодействии бутadiена с этиленом, как видно из рис. 45, имеется попарное соответствие между НОМО и LUMO этих молекул и реак-

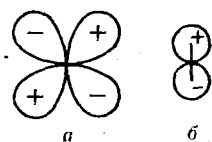


Рис. 46. Соответствие между НОМО и LUMO в реакции $\text{Pd} + \text{H}_2$: а — $4d_{xy}$ -орбиталь Pd (НОМО); б — σ^* -орбиталь H_2 (LUMO)

* Highest occupied molecular orbital.

** Lowest unoccupied molecular orbital.

ция присоединения этилена и других олефинов к бутадиену, как уже указывалось, проходит со сравнительно невысоким энергетическим барьером.

В соответствии с методом граничных орбиталей водород не присоединяется к этилену, так как их LUMO и HOMO попарно не дают положительного перекрывания, но легко взаимодействует с металлами VIII группы периодической системы элементов, например с палладием, так как LUMO молекулы водорода (σ^* -орбиталь) дает хорошее перекрывание с HOMO палладия — орбиталью d_{xy} (рис. 46).

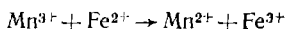
Элементарные стадии процессов окисления — восстановления

Процессами окисления — восстановления называются реакции, сопровождающиеся переносом одного или нескольких электронов от одного из реагентов (восстановителя) к другому (окислителю).

Окислительно-восстановительные реакции могут осуществляться через гомолитические элементарные стадии.

Например, реакция (III.87) между молекулой CH_4 и атомом Cl является реакцией окисления — восстановления. В молекуле CH_4 пара электронов, образующая связь $\text{C}-\text{H}$, в равной мере принадлежит обоим атомам, т. е. на каждый из атомов приходится в среднем по одному электрону, как и в случае свободных атомов H и C . Поэтому атому водорода в CH_4 приписывают степень окисления 0. В образующейся молекуле HCl связь $\text{H}-\text{Cl}$ полярна, электронное облако σ -связи сильно смещено в сторону атома Cl и принято считать, что атом H частично отдал свой электрон атому Cl и имеет степень окисления 1, а атом Cl восстановлен до степени окисления -1 . Таким образом, происходит перенос электрона от атома H к атому Cl .

Наиболее явно выражены процессы переноса электронов в реакциях ионов металлов (реакции *переноса электронов*). В простейших случаях процесс переноса электронов может происходить по схеме (III.81), например



В (III.81) Me_1 и Me_2 могут быть одним и тем же металлом. В этом случае реакцию переноса электрона называют *реакцией электронного обмена*. Такие процессы можно изучать с помощью меченых атомов. Кинетические параметры некоторых реакций переноса электрона приведены в табл. 16.

Как видно из приведенных примеров, эти реакции, несмотря на то что они являются реакциями между одноименно заряженными частицами, характеризуются значительными предэкспоненциальными множителями и невысокими энергиями активации.

Реакции переноса электрона между ионами, строго говоря, могут рассматриваться как элементарные, только если они происходят при прямом контакте между комплексными ионами без перестройки их координационных сфер. Такой перенос электрона назы-

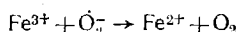
Таблица 16. Кинетические параметры реакций окисления — восстановления

Реакция	k при 25 °С, $M^{-1} \cdot c^{-1}$	k_a , $M^{-1} \cdot c^{-1}$	E_a	
			кДж/моль	ккал/моль
$Mn^{3+} + Fe^{2+} \rightarrow Mn^{2+} + Fe^{3+}$	$7 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^{12}$	51	12,1
$Fe^{3+} + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + Fe^{3+}$	3,5	$5 \cdot 10^8$	46	11,1
$Co^{3+} + Co^{2+} \rightarrow Co^{2+} + Co^{3+}$	2,5	$2,5 \cdot 10^8$	46	10,9
$[Fe(CN)_6]^{4-} + [Fe(CN)_6]^{3-} \rightarrow$ $[Fe(CN)_6]^{3-} + [Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow$	$8,7 \cdot 10^1$	$1 \cdot 10^8$	18	4,2
$[Co(NH_3)_6]^{3+} + [Co(NH_3)_6]^{2+} \rightarrow$ $\rightarrow [Co(NH_3)_6]^{2+} + [Co(NH_3)_6]^{3+}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{12}$	96	23
$[Co(o-phen)_3]^{2+} + [Co(o-phen)_3]^{3+} \rightarrow$ $\rightarrow [Co(o-phen)_3]^{3+} + [Co(o-phen)_3]^{2+}$	18	$1,2 \cdot 10^{11}$	73	17,5
$[Co(en)_3]^{2+} + [Co(en)_3]^{3+} \rightarrow$ $\rightarrow [Co(en)_3]^{3+} + [Co(en)_3]^{2+}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$2,0 \cdot 10^6$	59	14,1
$Cr^{2+} + [Cr(NH_3)_5F]^{2+} \rightarrow$ $\rightarrow CrF^{2+} + [Cr(NH_3)_5]^{2+}$	$2,7 \cdot 10^{-1}$	$4,9 \cdot 10^6$	59	14,0
$Cr^{2+} + [Cr(NH_3)_5Br]^{2+} \rightarrow$ $\rightarrow CrBr^{2+} + [Cr(NH_3)_5]^{2+}$	$3,2 \cdot 10^{-1}$	$1,4 \cdot 10^6$	38	9,1

вается *внешнесферным*. Возможен, однако, и другой механизм, при котором первоначально между ионами образуется мостиковая связь, т. е. один и тот же лиганд оказывается связанным с двумя центральными ионами. В этом случае собственно перенос электрона является мономолекулярным процессом, происходящим в мостиковом комплексе. Такой перенос электрона называют *внутрисферным*. В этом случае кинетические параметры переноса электрона существенно зависят от природы лиганда. Так, можно полагать, что внутрисферным является перенос электрона от Cr^{2+} к комплексному иону $[Cr(NH_3)_5X]^{2+}$, поскольку, как видно из данных табл. 16, замена F на Br в этом комплексном ионе на три порядка увеличивает константу скорости реакции с Cr^{2+} .

Важную роль, в том числе в механизме многих каталитических процессов, играют реакции переноса электрона между ионами металлов переменной валентности и молекулами или свободными радикалами. Перенос электрона в этом случае также может быть *внешнесферным* и *внутрисферным*.

Указанием на *внешнесферный* механизм может служить высокое значение константы скорости переноса электрона, существенно превосходящее возможное для данной пары частиц значение константы скорости замещения лиганда реагирующей частицей. Например, реакция



имеет при 25 °С константу скорости $4,6 \cdot 10^8 M^{-1} \cdot c^{-1}$. Это на много порядков превосходит константу скорости замещения молекулы

воды во внутренней координационной сфере иона $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})^{3+}$ на однозарядные анионы. Поэтому перенос электрона от O_2^- к Fe^{3+} можно рассматривать как внешнесферный.

В то же время при взаимодействии Fe^{3+} с H_2O_2 скорее всего реализуется внутрисферный перенос электрона. Кинетическое уравнение этой реакции (в диапазоне значений pH, при которых можно пренебречь гидролизом Fe^{3+}) записывается в виде

$$v = k_{\text{эфф}} \frac{[\text{H}_2\text{O}_2][\text{Fe}^{3+}]}{[\text{H}^+]},$$

причем

$$k_{\text{эфф}} = 5,7 \cdot 10^{21} e^{-151/(RT)} \text{ с}^{-1}.$$

Из зависимости скорости реакции от концентрации ионов водорода следует, что перенос электрона происходит не от молекулы H_2O_2 , а от аниона HO_2^- , концентрация которого равна

$$[\text{HO}_2^-] = K_{\text{д}} \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}^+]},$$

где $K_{\text{д}}$ — константа диссоциации перекиси водорода. Зависимость $K_{\text{д}}$ от температуры записывается в виде

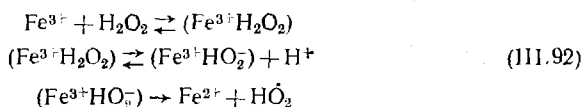
$$K_{\text{д}} = 2 \cdot 10^{-6} e^{-34/(RT)} \text{ М}.$$

Если предположить, что реакция Fe^{3+} с HO_2^- происходит по механизму внешнесферного переноса, то для константы скорости этой реакции получится выражение

$$k = \frac{k_{\text{эфф}}}{K_{\text{д}}} = 3 \cdot 10^{27} e^{-117/(RT)} \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Значение предэкспоненциального множителя абсурдно велико для бимолекулярной реакции.

Если, однако, предположить, что реакция проходит через предварительное образование комплекса с последующей его ионизацией



то с учетом констант равновесия первых двух стадий и их температурных зависимостей для константы скорости последней стадии получается выражение

$$k = 10^{16} e^{-100/(RT)} \text{ с}^{-1},$$

что вполне разумно для внутримолекулярной реакции такого типа. Таким образом, реакция окисления HO_2^- ионом Fe^{3+} проходит по внутрисферному механизму и элементарная стадия окисления — восстановления является в этом случае мономолекулярной реакцией.

§ 8. ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Фотохимическими называют реакции, идущие под действием видимого и ультрафиолетового света. Поглощение кванта света

переводит частицы одного (реже нескольких) из компонентов реакции в электронно-возбужденное состояние. Каждому такому состоянию частицы соответствует своя гиперповерхность потенциальной энергии, существенно отличающаяся от гиперповерхности, описывающей основное состояние. Эти отличия затрагивают практически все важнейшие факторы, определяющие реакционную способность частицы — энергии связей, межатомные расстояния, распределение

электрического заряда, заполнение орбиталей. Поэтому под действием света происходит множество химических превращений, практически неосуществимых в условиях термической активации частиц.

При электронном возбуждении частицы один (или несколько) из электронов переходит на молекулярную орбиталь с более высокой энергией. Многие наиболее существенные для понимания механизма фотохимических превращений моменты могут быть рассмотрены на примере частицы, у которой возбуждаемый электрон в основном состоянии находится на двухцентровой молекулярной орбитали. В этом случае потенциальная энергия химической связи U может быть с достаточной степенью точности представлена как функция расстояния между ядрами R , т. е. изображена в виде кривой потенциальной энергии. Для дальнейшего изложения следует рассмотреть три возможных типа возбужденных состояний частицы. Кривые потенциальной энергии этих состояний вместе с кривой для основного состояния представлены на рис. 47. При этом здесь и ниже речь будет идти главным образом о частицах, у которых в основном состоянии суммарный электронный спин равен нулю. Такие состояния называются *синглетными*. Основное синглетное состояние будет далее обозначаться как S_0 .

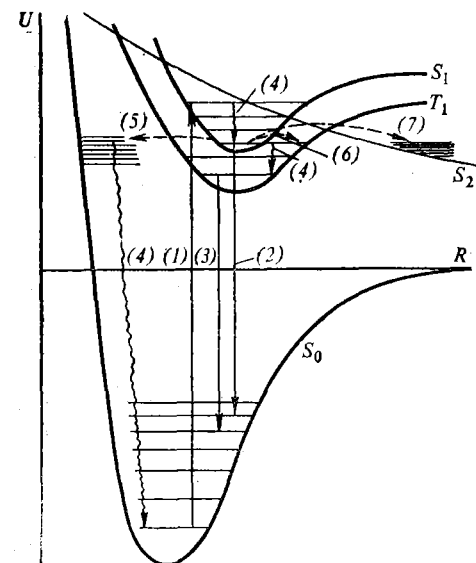


Рис. 47. Кривые потенциальной энергии основного состояния (S_0) и возбужденных синглетных (S_1 , S_2) и триплетного состояния (T_1) и переходы между состояниями:

1 — электронное возбуждение; 2 — флуоресценция; 3 — фосфоресценция; 4 — колебательная релаксация; 5 — внутренняя конверсия; 6 — интеркомбинационная конверсия; 7 — преддиссоциация

Кривая потенциальной энергии электронно-возбужденного состояния, подобно кривой основного состояния, может иметь минимум. Это означает, что химическая связь при возбуждении сохраняется. Такие состояния возникают, например, при $n \rightarrow \pi^*$ - и $n \rightarrow$

→ σ^* -переходах, когда возбуждается электрон, не принимающий участия в формировании связи, или при $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходах, когда разрывается π -связь, но сохраняется σ -связь между теми же атомами. Как правило, возбужденное состояние этого типа является более рыхлым и длина связи в нем больше, чем в основном состоянии. Поэтому кривая этого состояния смещена по отношению к кривой основного состояния не только вверх, но и вправо.

В возбужденном состоянии два электрона, ранее находившиеся на одной молекулярной или атомной орбитали, оказываются на разных орбиталях и ограничение, накладываемое на спиновые состояния этих электронов принципом Паули, снимается. Поэтому одному орбитальному состоянию соответствуют два состояния, отличающиеся суммарным спиновым квантовым числом, которое может принимать значение 0 и 1. В первом из них, синглетном, ориентации спинов рассматриваемых электронов остаются противоположными, как и в основном состоянии. Это состояние будет в дальнейшем обозначаться как S_1 . Во втором спины тех же электронов ориентированы параллельно. Это состояние называется *триплетным* (T_1), поскольку при $S = 1$ возможно три различных ориентации суммарного спина и состояние является трижды вырожденным.

Суммарное спиновое состояние оказывает существенное влияние на энергию возбужденного состояния. В состоянии T_1 электроны, находящиеся в одинаковом спиновом состоянии, в большей степени избегают друг друга, чем в S_1 , в результате чего уменьшается по сравнению с S_1 энергия электронного отталкивания. Поэтому полная энергия триплетного состояния ниже, чем соответствующего синглетного.

Наконец, существуют возбужденные состояния, энергия которых монотонно убывает с ростом расстояния между атомами, т. е. во всем диапазоне расстояний преобладают силы отталкивания. Таким состоянием является, например, состояние, возникающее при $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -переходе. На рис. 47 это состояние обозначено как S_2 .

Каждому электронно-возбужденному состоянию соответствует свой набор колебательных и вращательных состояний. Если распределение по этим состояниям в ансамбле электронно-возбужденных частиц соответствует средней температуре реакционной смеси, то электронно-возбужденное состояние является термически равновесным.

Между описанными выше состояниями возможны различные переходы. Некоторые из них происходят с очень малой вероятностью и относятся к категории *запрещенных переходов*. Для дальнейшего рассмотрения наиболее существенны два обстоятельства, приводящие к малой вероятности переходов. Во-первых, электронные переходы проходят за очень малое время, порядка 10^{-15} с, в связи с чем за это время не может измениться расстояние между ядрами. Переходы между электронными состояниями, связанные с изменением расстояния между ядрами, являются запрещенными (*принцип Франка—Кондона*). Во-вторых, запрещенными являются переходы

между состояниями разной мультиплетности, т. е. состояниями с разными значениями суммарного спинового числа.

В соответствии с принципом Франка—Кондона при таком расположении кривых потенциальной энергии, какое представлено на рис. 47, запрещенным является переход с основного колебательного уровня состояния S_0 на основной колебательный уровень состояния S_1 . Поглощение соответствующих квантов света происходит с малой вероятностью и коэффициент молярной экстинкции при соответствующей длине волны очень мал. Он существенно повышается с уменьшением длины волны до значений, делающих возможным переход с основного колебательного уровня состояния S_0 на возбужденные колебательные уровни состояния S_1 . Поэтому при поглощении света частицы переходят в основном на возбужденные колебательные уровни состояния S_1 . Запрещенным является и прямой переход в состояние T_1 , поскольку он связан с изменением суммарного спина частицы.

Образовавшаяся при поглощении кванта возбужденная частица может претерпеть несколько превращений. Прежде всего в результате столкновения с другими частицами она может передать избыточную энергию колебаний и перейти на низший колебательный уровень состояния S_1 (колебательная релаксация). Как правило, особенно в растворе этот процесс является весьма быстрым и все последующие события разыгрываются с термически равновесным состоянием S_1 .

Частица в состоянии S_1 может перейти в основное электронное состояние путем испускания кванта электромагнитного излучения. Возникающее излучение, происходящее без изменения мультиплетности, называется *флуоресценцией*. Согласно принципу Франка—Кондона при расположении кривых потенциальной энергии, изображенном на рис. 47, переход преимущественно происходит на возбужденные колебательные уровни. Поэтому частота испускаемого излучения существенно ниже частоты поглощаемого (возбуждающего) излучения. Избыточная колебательная энергия рассеивается в виде теплоты. Флуоресценция является мономолекулярным фотофизическим процессом с константой скорости порядка 10^9 с⁻¹. Поэтому время жизни возбужденных синглетных состояний имеет порядок 10^{-9} с. В связи с этим синглетные возбужденные состояния могут участвовать лишь в очень быстро протекающих фотохимических процессах—мономолекулярных превращениях с константой скорости порядка 10^9 с⁻¹ или выше, и в бимолекулярных реакциях, если тот же порядок имеет произведение константы скорости этой реакции на концентрацию второго компонента (см. гл. IV, § 2). Поскольку константа скорости бимолекулярной реакции не может превышать фактор соударений, т. е. быть выше 10^{10} М⁻¹·с⁻¹, то бимолекулярные реакции с участием синглетных возбужденных состояний могут идти лишь при довольно значительных концентрациях второго компонента реакции. Благоприятным обстоятельством для протекания таких реакций является предварительное образование комплекса между реагирующими частицами.

Вторым возможным процессом является резонансный (без изменения полной энергии) переход из состояния S_1 в состояния S_0 или T_1 . Сохранение полной энергии достигается в этом случае за счет перехода избыточной энергии в колебательную и вращательную энергию. Поэтому образуется колебательно-возбужденное триплетное состояние или основное состояние с очень высоким уровнем возбуждения колебаний.

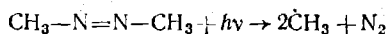
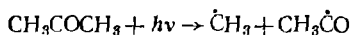
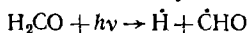
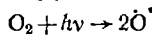
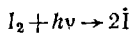
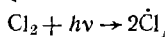
Безызлучательный переход из S_1 в S_0 с последующим рассеиванием избыточной энергии в виде теплоты или инфракрасного излучения называется *внутренней конверсией*. Безызлучательный переход в состояние T_1 называется *интеркомбинационной конверсией*. Несмотря на то что переход этого типа является запрещенным, поскольку связан с изменением мультиплетности, вероятность его в ряде случаев оказывается достаточно большой. Вследствие резонансного характера перехода возникает колебательно-возбужденное состояние T_1 , однако избыточная энергия колебаний достаточно быстро рассеивается и дальнейшие события происходят преимущественно с термически равновесным триплетным состоянием.

Испускание кванта света из состояния T_1 затруднено, поскольку связано с изменением суммарного спина частицы. Поэтому время жизни триплетных состояний может на несколько порядков превосходить время жизни синглетного состояния. Излучение, связанное с испусканием квантов света частицами в триплетном состоянии с изменением мультиплетности, получило название *фосфоресценции*. Последнюю легко удается наблюдать лишь в твердом состоянии в застеклованных растворах фосфоресцирующих частиц или в газе, где затруднены соударения с другими частицами, приводящими к быстрой конверсии энергии электронного возбуждения в энергию термического возбуждения. Вследствие значительного времени жизни, в отдельных случаях достигающего до нескольких секунд, триплетные состояния играют важную роль в фотохимических процессах.

Энергии кванта УФ-излучения с длиной волны 250 нм уже достаточно для разрыва многих химических связей. Действительно, эта энергия в расчете на моль равна

$$E = h\nu N_A = \frac{c}{\lambda} h N_A = \frac{3 \cdot 10^8}{2,5 \cdot 10^{-7}} \cdot 6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 480 \text{ кДж/моль.}$$

Сравнение с энергиями разрыва связей, приведенными в табл. 2, показывает, что эта величина превосходит энергию разрыва большинства типичных химических связей. Поэтому под действием ультрафиолетового, а иногда и видимого излучения молекулы распадаются на свободные радикалы, например

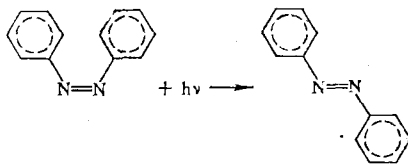


Возможны три основных способа фотохимического распада молекул. В отдельных случаях может иметь место *прямая фотодиссоциация* в результате перехода молекулы в состояние типа S_2 (см. рис. 47), в котором притяжение между атомами сменяется отталкиванием. Так, например, происходит распад на атомы молекулы O_2 .

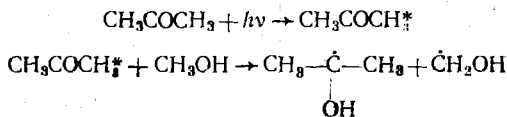
Возможен переход в состояние типа S_1 , в котором связь между атомами сохраняется, однако становится возможным резонансный переход в состояние типа S_2 , кривая потенциальной энергии которого пересекает кривую S_1 . Этот процесс называется *преддиссоциацией*. Так, в частности, происходит фотохимический распад I_2 при возбуждении в длинноволновой части спектра поглощения.

Для сложных молекул возможен распад за счет перехода возбужденного состояния S_1 в состояние S_0 с высоковозбужденными колебаниями. При этом полная энергия возбуждения состояния S_0 превышает энергию разрыва некоторой связи, поэтому и энергия колебаний частицы в состоянии S_0 , образовавшейся в результате резонансного перехода $S_1 \rightarrow S_0$, превосходит энергию активации распада частицы, равную, как указывалось в предыдущем параграфе, энергии разрыва связи. Следовательно, если за время жизни этого состояния (до того как пройдет колебательная релаксация) энергия окажется сосредоточенной на координате реакции, произойдет разрыв связи.

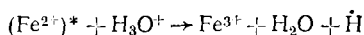
В случае $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода становится возможным свободное вращение вокруг связи, в связи с чем под действием света легко проходят реакции взаимопревращения *цис*- и *транс*-изомеров, а также *син*- и *анти*-изомеров, требующие поворота вокруг кратной связи. Например, под действием света легко проходит изомеризация азобензола:



В результате перехода в электронно-возбужденное состояние изменяются окислительно-восстановительные свойства частиц. Возбуждение переводит один электрон с высшей заполненной молекулярной орбитали (НОМО) на вакантную орбиталь. Вакансия на НОМО облегчает получение частицей дополнительного электрона, т. е. делает ее более сильным окислителем. В результате этого, например, электронно-возбужденные кетоны могут отрывать атомы H от атома углерода в углеводородах и спиртах:

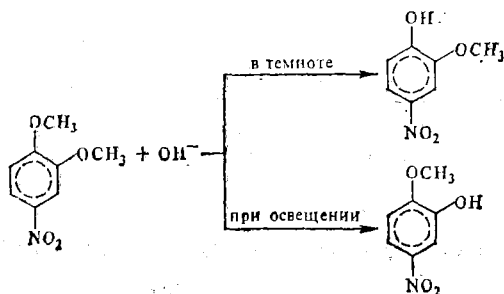


Переход электрона в возбужденное состояние на вакантную орбиталь с более высокой энергией облегчает переход его на другие частицы. В связи с этим электронно-возбужденные частицы в ряде случаев являются более сильными восстановителями, чем те же частицы в основном состоянии. Например, ион Fe^{2+} в основном состоянии не может восстанавливать ион H_3O^+ . При освещении светом длиной волны 254 нм происходит восстановление иона гидроксония до воды и атомарного водорода:



Иногда переход в возбужденное состояние может снимать запрет по орбитальной симметрии. Это можно продемонстрировать на примере димеризации олефинов. Если одна из реагирующих молекул олефина находится в электронно-возбужденном состоянии, причем один из электронов остается на π -орбитали, а другой переходит на π^* -орбиталь, то, как видно из рис. 43, комбинированная орбиталь активированного комплекса с симметрией SS может быть заселена двукратно, а орбитали с симметрией SA и AS — однократно. Такая система без изменения орбитальной симметрии может перейти в однократно возбужденную молекулу соответствующего циклобутана, у которого комбинация σ -орбиталей с симметрией SS заселена двумя электронами, а σ^* - и σ -орбитали с симметрией SA и AS заселены каждая одним электроном. Превращение одного однократно возбужденного состояния в другое, также однократно возбужденное, не связано с расходом значительного количества энергии. Поэтому фотохимическая димеризация олефинов является разрешенным процессом.

В тех случаях, когда возможно нефотохимическое (темновое) взаимодействие между двумя частицами, возбуждение одной из них может существенно повлиять на характер взаимодействия. В качестве примера можно привести реакцию нуклеофильного замещения в бензольном кольце. Известно, что нитрогруппа преимущественно активирует по отношению к нуклеофильным реагентам орто- и пара-положения. Поэтому щелочной гидролиз *m*-, *n*-диметоксинитробензола приводит к образованию в качестве первичного продукта замещения *m*-метокси-*n*-оксинитробензола. При освещении основным продуктом становится *m*-окси-*n*-метоксинитробензол:



В качестве иллюстрации в табл. 17 приведены константы скорости реакции триплетных состояний некоторых кетонов с углеводородами и спиртами. Реакции исследовались путем облучения растворов кетонов в соответствующих углеводородах или спиртах. Поэтому среднее время фотохимического превращения, равное $1/(kC)$, где k — константа скорости реакции второго порядка, C — концентрация молекул растворителя, соизмеримо или меньше времени жизни триплетного состояния для рассматриваемых кетонов, имеющее порядок 10^{-3} с. Это, как уже указывалось выше для реакций синглетных состояний, является необходимым условием протекания бимолекулярной фотохимической реакции. Из приведенных данных видно, что имеется определенная корреляция между константой скорости и энергией разрываемой связи. Константы скорости в основном растут с уменьшением энергии разрываемой связи. Константы скорости заметно ниже в случае диацетила, энергия триплетного состояния которого существенно ниже, чем у бензофенона и ацетона.

Таблица 17. Константы скорости отрыва атома Н от углеводородов и спиртов триплетными состояниями возбужденных кетонов в $M^{-1} \cdot c^{-1}$

Донор атома Н и разрываемая связь	Энергия разрыва связи, кДж/моль	Константа скорости отрыва атома Н кетон		
		CH_3COCH_3 (326,2)*	$C_6H_5COC_6H_5$ (287,9)*	$CH_3COCOC_6H_5$ (229,6)*
H—C ₆ H ₅	468	—	15,5	—
H—CH ₂ OH	393	$4 \cdot 10^3$	—	10,5
H—цикло-C ₆ H ₁₁	393	$3,3 \cdot 10^4$	$3,8 \cdot 10^4$	—
H—CH ₂ CH ₂ OH	380	$3,1 \cdot 10^4$	$3,2 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^3$
H—COH(CH ₃) ₂	368	$7,5 \cdot 10^4$	$8,2 \cdot 10^4$	$9,7 \cdot 10^2$
H—CH ₂ C ₆ H ₅	355	$4 \cdot 10^5$	—	—
H—COH(C ₆ H ₅) ₂	343	—	$1,2 \cdot 10^6$	$1,6 \cdot 10^4$

* Энергия возбуждения триплетного состояния. «Дж/моль».

К фотохимическим процессам относятся также *фотосенсибилизированные реакции*, в которых частица, подвергающаяся превращению, переходит в электронно-возбужденное или высоковозбужденное колебательное состояние не в результате поглощения кванта электромагнитного излучения, а в результате резонансного перехода энергии при столкновении с другой электронно-возбужденной частицей, не участвующей непосредственно в химическом превращении. Вещества, служащие промежуточным переносчиком энергии электронного возбуждения, называются фотосенсибилизаторами. Например, алифатические углеводороды не поглощают в области 250 нм и поэтому не распадаются при действии УФ-излучения такой длины волны, хотя энергии таких квантов достаточно для разрыва C—H связей. Однако в присутствии паров ртути наблюдается распад

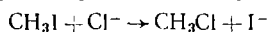
углеводородов с образованием свободных радикалов. Это происходит в результате поглощения квантов атомами ртути, которые затем передают резонансно эту энергию молекуле углеводорода при соударениях. Фотосенсибилизация химических реакций красителями имеет важное значение в галогеносеребряной фотографии.

Константы скорости элементарных фотохимических реакций, как правило, слабо зависят от температуры. В случае темновых реакций константы скорости возрастают с температурой главным образом благодаря увеличению доли активных частиц в соответствии с распределением Максвелла—Больцмана. В фотохимических реакциях скорость образования активных частиц определяется интенсивностью электромагнитного излучения и вероятностью поглощения излучения. Последняя может зависеть от температуры, поскольку она различна для разных колебательных состояний, однако обычно это не приводит к существенному изменению константы скорости с изменением температуры. В случае мономолекулярных реакций никаких дополнительных затрат энергии для фотохимического превращения электронно-возбужденной частицы не требуется. В случае бимолекулярных реакций переход из возбужденной частицы-реагента в частицы продуктов может быть связан с преодолением некоторого энергетического барьера, однако этот барьер не может быть значительным. В противном случае превращение не пошло бы с измеримой скоростью из-за конкурирующих фотофизических превращений электронно-возбужденной частицы — флуоресценции или фосфоресценции и безызлучательной конверсии энергии электронного возбуждения в энергию колебаний и вращений.

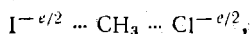
Из приведенных примеров элементарных фотохимических реакций видно, что в большом числе случаев первичными продуктами превращения электронно-возбужденных частиц являются свободные радикалы. Они далее вступают в различные темновые реакции. Поэтому в целом процессы, идущие под действием света, являются сложными, состоящими из нескольких элементарных стадий. Некоторые кинетические закономерности таких процессов будут рассмотрены в § 2 гл. VI.

§ 9. РОЛЬ СРЕДЫ В ЭЛЕМЕНТАРНОМ АКТЕ

Теория переходного состояния, строго говоря, применима только для рассмотрения реакций в идеальных газах, когда исходные частицы и активированный комплекс можно рассматривать изолированно от окружающей среды. В растворе образование активированного комплекса из исходных частиц сопровождается теми или иными изменениями молекулярных взаимодействий реагирующих частиц с молекулами растворителя. Например, в реакции



активированный комплекс должен представлять собой частицу вида



в которой отрицательный заряд, в исходном состоянии сосредоточенный на ионе Cl^- , оказывается распределенным между атомами I и Cl. Следовательно, в ходе образования активированного комплекса будет ослабевать сольватация атома Cl и усиливаться сольватация атома I.

При протекании элементарного химического процесса в растворе частицы окружающей среды — молекулы растворителя и молекулы или ионы растворенных веществ — в какой-то степени участвуют в этом процессе. В связи с этим величина константы скорости в той или иной мере зависит от того, в каком растворителе протекает рассматриваемая элементарная реакция.

Очевидно, что сильного влияния среды на величину константы скорости следует ожидать в реакциях, в которых образование активированного комплекса сопровождается перестройкой сольватных оболочек исходных частиц.

Чтобы применить теорию абсолютных скоростей реакций к рассмотрению кинетики реакций в растворах, необходимо учесть межмолекулярные взаимодействия исходных частиц и активированного комплекса с молекулами окружающей среды. Это можно сделать, исходя из уравнения (III.20) теории абсолютных скоростей реакций:

$$k = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta G_0^\ddagger}{RT}}$$

В этом уравнении ΔG_0^\ddagger есть разность энергий Гиббса активированного комплекса и исходных частиц при концентрациях 1 М. В реальных растворах, как известно из химической термодинамики,

$$G = \bar{G}_0 + RT \ln c + RT \ln \gamma,$$

где \bar{G}_0 — энергия Гиббса при активности, равной единице; γ — коэффициент активности.

Величина G_0 не зависит от состава раствора, т. е. является термодинамической константой. Величины G_0 , из которых складывается ΔG_0^\ddagger , связаны с G_0 соотношением

$$G_0 = \bar{G}_0 + RT \ln \gamma.$$

Обозначая

$$\Delta \bar{G}_0^\ddagger = \bar{G}_0^\ddagger - \bar{G}_{10} - \bar{G}_{20} - \dots,$$

уравнение (III.20) нетрудно привести к выражению

$$k = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta G_0^\ddagger}{RT}} \frac{\gamma_1 \gamma_2 \dots}{\gamma^\ddagger} = k_0 \frac{\gamma_1 \gamma_2 \dots}{\gamma^\ddagger}, \quad (\text{III.93})$$

где k_0 — константа скорости реакции в среде, для которой коэффициенты активности исходных частиц и активированного комплекса приняты равными единице.

Соотношение (III.93), известное как уравнение *Бренстеда—Бьеррума*, в принципе решает вопрос о влиянии среды на скорость элементарной химической реакции, сводя задачу к определению коэффициента активности исходных веществ и активированного комплекса. Однако в то время как существует ряд методов, позволяющих экспериментально определить коэффициенты активности исходных веществ, величину γ^\ddagger не удается определить экспериментально из независимых данных. Поэтому соотношение (III.93) находит ограниченное применение при анализе вопроса о влиянии среды на скорость элементарных реакций. Оно применяется лишь в тех сравнительно немногочисленных случаях, когда можно высказать какое-либо теоретическое суждение, количественное или качественное, о величине γ^\ddagger . Несколько таких случаев будет рассмотрено ниже.

Влияние среды на скорость гомолитических и согласованных реакций

В гомолитических и согласованных реакциях образование активированного комплекса не сопряжено с существенным перераспределением электрических зарядов между реагирующими атомами. Поэтому оно не должно сопровождаться сильным изменением межмолекулярных взаимодействий, т. е. происходит без существенных изменений в окружающей среде. В связи с этим можно ожидать, что переход из газовой фазы в раствор или изменение растворителя в таких случаях не должны сильно сказываться на константе скорости реакции. В табл. 18 приведены константы скорости некоторых гомолитических и согласованных реакций в газовой фазе и в различных растворителях. Для каждой реакции значение константы скорости мало зависит от природы растворителя и лежит в пределах одного порядка.

Влияние ионной силы раствора на скорость реакции между ионами. Солевой эффект

В разбавленных растворах зависимость коэффициента активности от ионной силы раствора для иона, несущего z единиц заряда, описывается предельным законом Дебая—Гюккеля (I.5), выведенным в приближении точечных зарядов. Согласно этому уравнению единственным свойством иона, определяющим значение его коэффициента активности в заданных условиях (растворитель, ионная сила раствора, температура), является его заряд. Для наиболее типичных условий проведения ионных реакций — в водном растворе при температуре, близкой к комнатной, — это уравнение с хорошей степенью точности можно записать в виде

$$\lg \gamma = -0,5z^2 \sqrt{I}. \quad (\text{III.94})$$

В дальнейшем будет использоваться в основном эта форма уравнения (I.5).

Таблица 18. Константы скорости некоторых гомолитических и согласованных реакций в различных средах

Реакция	Температура, °С	Среда	k , с ⁻¹ или М ⁻¹ ·с ⁻¹
α -Пивен \rightleftharpoons Динентен	198	Газовая фаза	$1,43 \cdot 10^{-3}$
Распад N_2O_5	20	Петролейный эфир	$2,13 \cdot 10^{-3}$
	20	Газовая фаза	$1,65 \cdot 10^{-5}$
Распад азонизобутиро-нитрила	20	CCl_4	$2,0 \cdot 10^{-5}$
	20	$CHCl_3$	$2,8 \cdot 10^{-5}$
	20	CH_3NO_2	$1,55 \cdot 10^{-5}$
	80	Бензол	$1,51 \cdot 10^{-4}$
	80	Ксилол	$1,00 \cdot 10^{-4}$
	80	CH_3COOH	$1,50 \cdot 10^{-4}$
	80	N, N-Диметиланилин	$1,83 \cdot 10^{-4}$
	80	$C_{12}H_{23}SH$	$1,46 \cdot 10^{-4}$
Распад нитрозойсетапилида	80	CCl_4	$0,5 \cdot 10^{-4}$
	20	Бензол	$7,7 \cdot 10^{-5}$
	20	Толуол	$5,75 \cdot 10^{-5}$
	20	CCl_4	$6,75 \cdot 10^{-5}$
	20	Нитробензол	$8,35 \cdot 10^{-5}$
	20	Хлорбензол	$6,65 \cdot 10^{-5}$
Присоединение циклопентадиена к бензохинону	25	CH_3COOH	$1,7 \cdot 10^{-5}$
	25	Бензол	$0,72 \cdot 10^{-2}$
	25	CCl_4	$0,72 \cdot 10^{-2}$
Димеризация циклопентадиена	25	Нитробензол	$3,5 \cdot 10^{-2}$
	50	Газовая фаза	$0,62 \cdot 10^{-5}$
	50	C_2H_5OH	$2 \cdot 10^{-5}$
	50	CH_3COOH	$1 \cdot 10^{-5}$
	50	Нитробензол	$2,2 \cdot 10^{-5}$
	50	CS_2	$0,7 \cdot 10^{-5}$
	50	Бензол	$1 \cdot 10^{-5}$
	50	CCl_4	$1,6 \cdot 10^{-5}$
	50	Парафин	$2,5 \cdot 10^{-5}$
	50	Циклопентадиен	$0,7 \cdot 10^{-5}$

Если применить это соотношение для вычисления коэффициентов активности двух взаимодействующих ионов, несущих соответственно z_1 и z_2 единиц заряда, и учесть, что заряд активированного комплекса равен $z_1 + z_2$, то нетрудно привести (III.93) к виду

$$k = k_0 10^{z_1 z_2} \sqrt{I}$$

или

$$\lg k = \lg k_0 + z_1 z_2 \sqrt{I}. \quad (III.95)$$

В общем случае для произвольного растворителя в температуры

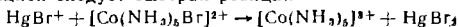
$$\lg k = \lg k_0 + 3,65 \cdot 10^6 e^{-3/2T} z_1 z_2 \sqrt{I}.$$

На рис. 48 в качестве примера приведены зависимости констант скорости нескольких реакций между ионами от ионной силы раствора в диапазоне значений ионной силы 0—0,05M, т. е. в пределах применимости предельного закона Дебая—Гюккеля. В координатах $\lg(k/k_0)$, \sqrt{I} хорошо выполняется линейная зависимость. В табл. 19

Таблица 19. Величины $z_1 z_2$, найденные из зависимости $\lg(k/k_0)$ от \sqrt{I} , для некоторых ионных реакций в водном растворе при 25 °С

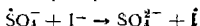
Реакция	z_1	z_2	$z_1 z_2$	
			по (III.95)	найденно из эксперимента
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+} + \text{Hg}^{2+} \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{3+} + \text{HgBr}^+$	+2	+2	4	4,0
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}^- \rightarrow \text{SO}_3^- + \text{SO}_3^{2-} + \text{I}^*$	-2	-1	2	2,0
$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{OH}^- \rightarrow$ инверсия	0	-1	0	0
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]^{2+} + \text{Br}^-$	+2	-1	-2	-1,9

* За этой реакцией следует быстрая реакция



а также присоединение H_2O к $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$ с образованием $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$.

** За этой реакцией следует быстрая реакция



и рекомбинация атомов I^* с образованием I_2 .

приведены вычисленные из наклона прямых величин $z_1 z_2$. Видно, что они хорошо согласуются с ожидаемыми значениями.

Влияние ионной силы на константу скорости реакции носит название *первичного солевого эффекта*.

Согласно изложенной простейшей теории, первичный солевой эффект может проявляться лишь в реакциях между двумя ионами, причем с увеличением ионной силы скорость реакции между одноименно заряженными ионами возрастает, скорость реакции между разноименно заряженными ионами падает.

Уравнение (III.95) является приближенным и применимо лишь для сильно разбавленных растворов, для которых выполняется предельный закон Дебая—Гюккеля. В существенно более широком диапазоне концентраций и значений ионной силы выполняется полуэмпирическое уравнение, которое для водных растворов при 25 °С записывается в виде

$$\lg k = \lg k_0 + \frac{z_1 z_2 \sqrt{I}}{1 + a\sqrt{I}} \quad (\text{III.96})$$

где член $a\sqrt{I}$, содержащий эмпирический коэффициент a , учти-

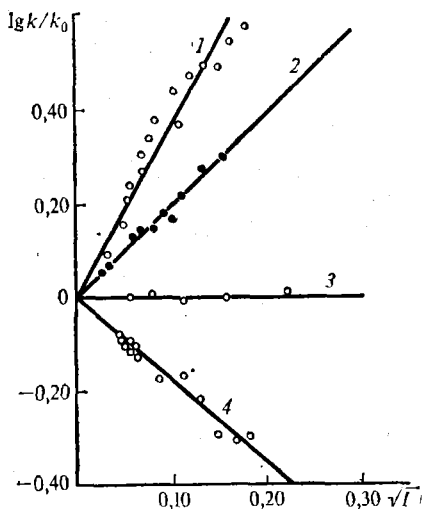
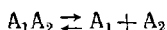


Рис. 48. Зависимость константы скорости реакций между ионами от ионной силы раствора (по данным Ла-Мера): 1 — $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+} + \text{Hg}^{2+}$; 2 — $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}^-$; 3 — $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{OH}^-$; 4 — $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+} + \text{OH}^-$ (см. табл. 19)

тывает, что ионы имеют конечные размеры. Уравнение (III.96) выполняется в ряде случаев до значений ионной силы порядка $1M$. При больших значениях ионной силы неприменимо и это уравнение, причем отклонения от него могут носить качественный характер, в частности может наблюдаться некоторый солевой эффект и в реакциях с участием электронейтральных полярных молекул.

Описанный солевой эффект называют первичным в отличие от так называемого *вторичного солевого эффекта*. Последний обусловлен влиянием ионной силы на концентрацию ионов, образующихся при диссоциации слабых электролитов.

Пусть участником некоторой реакции является ион A_1 , несущий z_1 единиц заряда, образующийся в результате диссоциации слабого электролита A_1A_2 , несущего $z_1 + z_2$ единиц заряда:



Не зависящая от ионной силы термодинамическая константа диссоциации этого электролита записывается в виде

$$K_a = \frac{[A_1][A_2]}{[A_1A_2]} \frac{\gamma_1\gamma_2}{\gamma_{12}},$$

где γ_1 , γ_2 , γ_{12} — коэффициенты активности A_1 , A_2 и A_1A_2 .

Согласно (III. 94)

$$K_a = \frac{[A_1][A_2]}{[A_1A_2]} 10^{-0.5 \sqrt{I} [z_1^2 + z_2^2 - (z_1 + z_2)^2]} = \frac{[A_1][A_2]}{[A_1A_2]} 10^{z_1 z_2 \sqrt{I}}. \quad (\text{III.97})$$

Если z_1 и z_2 оба не равны нулю, т. е. A_1A_2 диссоциирует с образованием двух заряженных частиц, то множитель $\gamma_1\gamma_2/\gamma_{12}$ будет изменяться с изменением ионной силы раствора. Поскольку K_a при этом остается постоянным, то изменение ионной силы будет приводить к изменению соотношения между концентрациями A_1A_2 , A_1 и A_2 , а следовательно, будут изменяться и сами концентрации. В результате при заданной начальной концентрации A_1A_2 скорость реакции будет неодинакова при различных значениях ионной силы раствора. Однако это изменение связано не с изменением константы скорости превращения, в котором участвует ион A_1 , как при первичном солевом эффекте, а с изменением концентрации A_1 при изменении ионной силы раствора.

Для диссоциации слабой кислоты HA , имеющей заряд $(z + 1)$, A_1 есть сопряженное основание A с зарядом z , A_2 — ион H^+ с зарядом 1 . В этом случае можно, используя (III.97), записать выражение для концентрации сопряженного основания A в виде

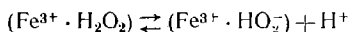
$$\lg [A] = \lg \frac{[HA] K_a}{[H^+]} - z \sqrt{I} = \lg [A]_0 - z \sqrt{I},$$

где $[A]_0$ — концентрация A при такой же концентрации ионов H^+ , экстраполированная к ионной силе, равной нулю. В более широком диапазоне значений ионной силы следует использовать уравнение вида (III.96), которое для диссоциации слабой кислоты запишется

в виде

$$\lg [A] = \lg [A]_0 - \frac{z\sqrt{I}}{1+a\sqrt{I}} \quad (\text{III.98})$$

В качестве примера можно привести реакцию H_2O_2 с Fe^{3+} , рассмотренную в конце § 7 этой главы. Реакция протекает по схеме (III.92) через две обратимые стадии. Одна из этих стадий — ионизация H_2O_2 , находящейся во внутренней координационной сфере комплекса



сопровождается образованием сопряженного основания $(\text{Fe}^{3+} \cdot \text{HO}_2^-)$, несущего две единицы заряда. Концентрация этих частиц, в которых и происходит основное превращение — внутрисферный перенос электрона на ион Fe^{3+} , должна зависеть от ионной силы в соответствии с соотношением (III.98) с $z = 2$.

Поскольку на остальных стадиях процесса, описываемого схемой (III.92), изменения заряда частиц не происходит, то такую же зависимость от ионной силы будет иметь и скорость реакции в целом, а следовательно, и эффективная константа скорости реакции.

На рис. 49 приведена найденная на опыте зависимость $k_{\text{эфф}}$ в реакции H_2O_2 с Fe^{3+} . Экспериментальные точки хорошо ложатся на кривую, описываемую выражением

$$\lg k_{\text{эфф}} = -4,7 - \frac{2\sqrt{I}}{1+2,2\sqrt{I}} \quad (\text{III.99})$$

Влияние растворителя на скорость гетеролитических реакций

В противоположность гомолитическим реакциям гетеролитические реакции сопровождаются существенным перераспределением зарядов между реагирующими частицами. Поэтому в ходе гетеролитических реакций сольватные оболочки должны претерпевать существенную перестройку и в связи с этим в гетеролитических реакциях следует ожидать сильного влияния среды на скорость реакции. Примером могут служить относительные скорости реакции иодистого метила с ионом Cl^- в ряде растворителей, изменяющиеся, в зависимости от растворителя, в пределах семи порядков (табл. 20).

В качестве второго примера можно рассмотреть сольволиз *трет*-бутилхлорида, при котором первичная элементарная реакция, определяющая скорость всего процесса (см. с. 142), состоит в гетеролитическом разрыве связи $\text{C}-\text{Cl}$ с образованием ионной пары:

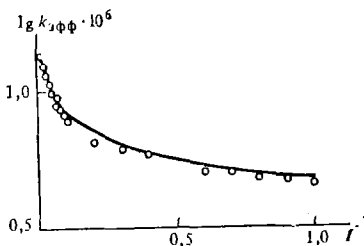
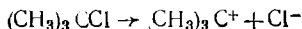


Рис. 49. Зависимость эффективной константы скорости реакции H_2O_2 с Fe^{3+} при 25 °С от ионной силы раствора. Сплошная линия проведена по (III.99) (по данным В. М. Бердникова и О. С. Журавлевой)

Относительно слабо сольватированная молекула *трет*-бутилхлорида дает при этом два сильно сольватированных иона. Естественно полагать, что уже образование активированного комплекса сопровождается значительной поляризацией связи С—Сi и, следовательно, значительной перестройкой сольватной оболочки.

Таблица 20. Относительные константы скорости реакции $\text{CH}_3\text{I} + \text{Cl}^-$ в разных растворителях при 25 °С (по Паркеру)

Растворитель	Относительная константа скорости
CH_3OH	1
HCONH_2	12,5
$\text{HCONHC}_2\text{H}_5$	45,3
$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	$1,2 \cdot 10^6$
$\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$	$7,4 \cdot 10^6$

константы скорости реакций ионов или дипольных молекул с диэлектрической постоянной растворителя, значение которой связано с макроскопической поляризуемостью растворителя.

В качестве примера можно рассмотреть вопрос о влиянии диэлектрической постоянной на реакции между ионами.

При рассмотрении взаимодействия между ионами выше предполагалось, что оба реагирующих иона и активированный комплекс можно рассматривать как точечные заряды. В этом приближении оказывается, что предельная константа скорости k_0 (при ионной силе $I = 0$) не должна зависеть от диэлектрической постоянной среды. Это противоречит опытным данным.

Следовательно, при рассмотрении вопроса о влиянии диэлектрической постоянной на скорость реакции между ионами реагирующие частицы и активированный комплекс нельзя рассматривать как точечные заряды. Если предположить, что ионы имеют сферическую форму, а активи-

На рис. 50 приведены константы скорости сольволиза *трет*-бутилхлорида в ряде растворителей, изменяющиеся в пределах девяти порядков.

Сольватация в первом приближении может рассматриваться как результат ориентирующего и поляризующего действия электростатического поля иона или диполя на молекулы растворителя. Предложено несколько соотношений, связывающих

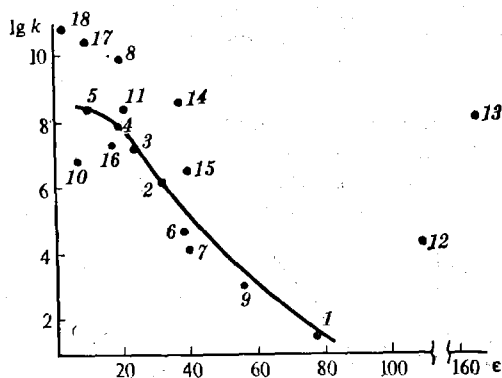


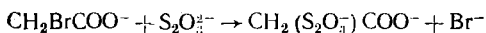
Рис. 50. Зависимость константы скорости сольволиза *трет*-бутилхлорида (с^{-1}) от диэлектрической постоянной растворителя при 25 °С (по данным Е. С. Рудакова):

- 1 — вода; 2 — метанол; 3 — этанол; 4 — изопропанол; 5 — *трет*-бутанол; 6 — этиленгликоль; 7 — глицерин; 8 — ацетон; 9 — муравьиная кислота; 10 — уксусная кислота; 11 — уксусный ангидрид; 12 — формамид; 13 — пропионилметиламид; 14 — диметилформамид; 15 — нитрометан; 16 — аммиак; 17 — *трет*-бутилхлорид; 18 — диоксан

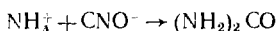
рованный комплекс представить в виде двух соединенных сфер с расстоянием между центрами r , то можно показать, что

$$\frac{d \ln k_0}{d(1/\epsilon)} = - \frac{e^2 z_1 z_2}{kTr},$$

где ϵ — диэлектрическая постоянная; e — заряд электрона; z_1, z_2 — числа единиц заряда взаимодействующих ионов, т. е. $\ln k_0$ оказывается линейной функцией $1/\epsilon$. На рис. 51 приведены зависимость $\lg k_0$ от $1/\epsilon$ для реакции



Видно, что линейная зависимость хорошо выполняется, причем в соответствии с предсказанием теории $\lg k_0$ падает с ростом $1/\epsilon$, т. е. константа скорости реакции между одноименно заряженными ионами растет с увеличением диэлектрической постоянной. Наоборот, в реакциях между разноименно заряженными ионами, например



скорость реакции падает с увеличением диэлектрической постоянной среды (рис. 52).

Однако корреляция величин констант скорости и диэлектрических постоянных оказывается возможной лишь в пределах группы растворителей, принадлежащих к одному гомологическому ряду, или для серии смесей переменного состава, приготовленных из определенной пары растворителей. Так, имеется определенная функциональная зависимость между константой скорости сольволиза *трет*-бутилхлорида и диэлектрической постоянной в ряду вода — спирты (кривая на рис. 50), но эта зависимость неприменима для большого числа растворителей других классов.

Одним из важнейших обстоятельств, часто приводящих к отсутствию простой корреляции между влиянием растворителя на реакцию и его диэлектрической постоянной, является специфическое взаимодействие реагентов с молекулами растворителя, т. е. специфическая сольватация. В качестве примера в табл. 21 приведены относительные константы скорости нуклеофильного замещения галогенов в *n*-

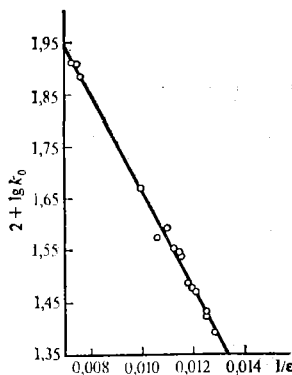


Рис. 51. Зависимость константы скорости реакции $\text{BrCH}_2\text{COO}^- + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{CH}_2(\text{S}_2\text{O}_3^-)\text{COO}^- + \text{Br}^-$ от диэлектрической постоянной среды (по данным Ла-Мера)

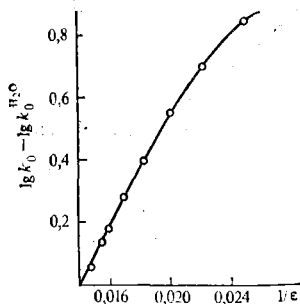

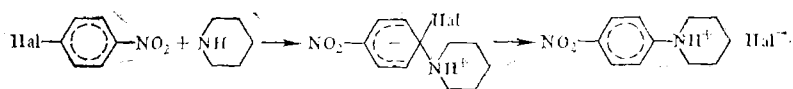


Рис. 52. Зависимость константы скорости реакции $\text{NH}_4^+ + \text{CNO}^- \rightarrow \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ от диэлектрической постоянной среды в смеси вода—гликоль при 40 °С (по данным Ландера и Свербли)

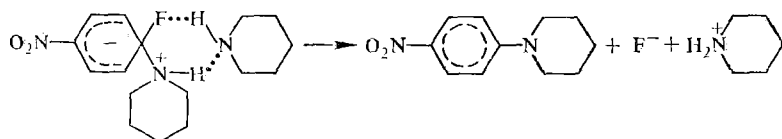
Таблица 21. Относительные константы скорости нуклеофильного замещения атома галогена в *m*-галогеннитробензолах на пиперидин в разных растворителях

Растворитель	ϵ	$\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$	$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$	$\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$
C_6H_6	2,2	1	1	1
$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	6,0	2,6	2	11
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$	34,3	—	34	300
$\text{HC}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	37,6	100	140	1950
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	48	300	410	7000
	5,8	10	20	850

нитрогалогенбензолах в нескольких растворителях. На примере хлор- и бромпроизводных видно, что константа скорости растет с ростом диэлектрической постоянной среды, что обусловлено протеканием реакции через сильно поляризованное промежуточное соединение, так называемый комплекс Мейзенгеймера:



Однако эта тенденция нарушается при проведении реакции в пиперидине как растворителе. Реакция в этом растворителе протекает со скоростью, существенно превышающей скорость в этилацетате, имеющем практически такую же диэлектрическую постоянную. Особенно велико отклонение в случае *m*-нитрофторбензола. Эти результаты нетрудно объяснить, если вспомнить, что атом фтора как элемента второй группы периодической системы элементов имеет повышенную по сравнению с Cl и Br способность к образованию водородных связей. В результате этого возможно образование специфического комплекса между молекулой растворителя и комплексом Мейзенгеймера, в котором вторая стадия реакции может протекать по согласованному механизму, что существенно облегчает ее протекание:



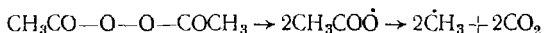
Клеточный эффект

Одной из особенностей реакций в растворах является наличие *клеточного эффекта*. Этот эффект состоит в том, что две частицы растворенного вещества, оказавшиеся вблизи друг от друга, как бы попадают в «клетку» из молекул растворителя (отсюда название клеточный эффект) и не могут сразу разойтись на значительное расстояние. Пока частицы находятся в клетке, существует повышенная вероятность их соударения и, следовательно, взаимодействия между ними.

Поскольку выход частиц из клетки затруднен в той же мере, как и попадание двух частиц в одну клетку, то среднее число соударений некоторой частицы A_1 с частицами A_2 не должно претерпевать существенных изменений по сравнению с числом соударений в газовой фазе. Поэтому большей частью клеточный эффект не оказывает существенного влияния на протекание процесса.

Однако в тех случаях, когда две способные к взаимодействию частицы образуются в одной клетке, в результате клеточного эффекта значительно повышается вероятность взаимодействия между ними. С такого рода процессами приходится встречаться при термическом и фотохимическом распаде ряда молекул на свободные радикалы.

Существование клеточного эффекта убедительно показано на примере распада перекиси ацетила. При этом по реакции



образуются два свободных радикала $\dot{\text{C}}\text{H}_3$, которые могут либо рекомбинировать с образованием молекулы этана, либо отрывать атом Н от молекулы растворителя, давая CH_4 . Если в растворе присутствует хинон, то свободные радикалы $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ могут также присоединяться к молекуле хинона, образуя сложные продукты превращения. Установлено, что при распаде перекиси ацетила в растворе добавление хинона приводит к снижению выхода CH_4 и не влияет на выход C_2H_6 . Это означает, что молекулы C_2H_6 образуются до того, как свободные радикалы получают возможность реагировать с хиноном, т. е. до выхода их из клетки, и, следовательно, образование C_2H_6 есть результат клеточного эффекта.

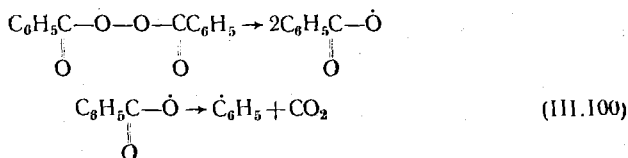
При рассмотрении превращений свободных радикалов, образовавшихся в одной клетке, следует иметь в виду, что взаимная ориентация их электронных спинов не является случайной, как при соударении двух свободных радикалов. Если свободные радикалы образовались в результате термического распада валентно-насыщенной молекулы или в результате взаимодействия двух молекул, то их электронные спины будут ориентированы антипараллельно вследствие сохранения суммарного спина в ходе превращения. То же произойдет и при распаде молекулы, находящейся в синглетном электронно-возбужденном состоянии. В этих случаях и спиновое электронное состояние пары свободных радикалов в целом будет синглетным. Такая пара может легко, без нарушения спинового запрета, рекомбинировать или диспропорционировать. Наоборот,

если свободные радикалы образовались в результате распада молекулы, находившейся в триплетном возбужденном состоянии, то и состояние пары в целом будет триплетным и рекомбинация будет затруднена *, свободные радикалы будут выходить из клетки и преимущественно будут образовываться продукты внеклеточного превращения.

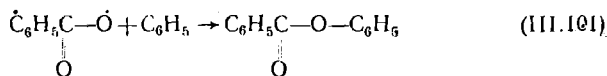
Ситуация может, однако, измениться, если за время пребывания пары в клетке произойдет изменение спинового состояния одного из свободных радикалов. Если пара изначально находилась в синглетном состоянии, она перейдет в триплетное состояние, что сделает невозможной рекомбинацию. Наоборот, если пара, изначально находившаяся в триплетном состоянии, успеет до выхода свободных радикалов из клетки перейти в синглетное состояние, станет возможной рекомбинация (или диспропорционирование). Поэтому любые факторы, ускоряющие взаимные переходы между различными спиновыми состояниями пары свободных радикалов, будут влиять на соотношение продуктов внутриклеточного и внеклеточного превращения этих свободных радикалов.

Одним из факторов, влияющих на такие переходы, является магнитное поле. Это может быть как внешнее магнитное поле, так и локальное магнитное поле, создаваемое расположенным вблизи неспаренного электрона парамагнитным ядром (^1H , ^{13}C и т. п.).

Внешнее магнитное поле способствует взаимным переходам между синглетным и триплетным состояниями пары свободных радикалов, если отличаются g -факторы неспаренных электронов; что в той или иной мере всегда имеет место в случае различных свободных радикалов. Например, при распаде перекиси бензоила в толуоле образуются свободные радикалы $\text{C}_6\text{H}_5\dot{\text{C}}\text{OO}$ и $\dot{\text{C}}_6\text{H}_5$:



Поскольку вторая реакция проходит в меньшей степени, чем первая, то внутриклеточная рекомбинация приводит в основном к исходной перекиси бензоила и фенилбензоату:



Свободные радикалы, выходящие из клетки, легко отрывают атомы Н от толуола с образованием свободных бензилов $\text{C}_6\text{H}_5\dot{\text{C}}\text{H}_2$, которые далее рекомбинируют с образованием 1,2-дифенилэтана. В соответствии с изложенным найдено, что при фотосенсибилизированном

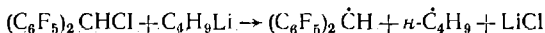
* Если продукт рекомбинации или диспропорционирования имеет достаточно низкое по энергии возбужденное триплетное состояние, возможно образование возбужденной молекулы этого продукта.

разложении перекиси бензоила в толуоле, проходящем через синглетное возбужденное состояние, выход фенолбензоата падает, а выход дифенилэтана растет с увеличением магнитной индукции внешнего поля, способствующего переходу пары в не способное к рекомбинации триплетное состояние. Рассмотренный механизм влияния магнитного поля известен как Δg -механизм.

Существует и другой механизм влияния магнитного поля на соотношение продуктов превращения свободных радикалов, образовавшихся в клетке, — так называемый СТВ-механизм.

В этом случае действие магнитного поля обусловлено его влиянием на взаимодействие спинов неспаренных электронов с ядерными спинами (сверхтонкое взаимодействие, СТВ). Теория этого взаимодействия, которую можно найти в специальных руководствах по магнитным эффектам в химических реакциях, показывает, что увеличение внешнего поля ослабляет взаимодействие. Поэтому обусловленные сверхтонким взаимодействием переходы между синглетным и триплетным состояниями пары свободных радикалов замедляются

с увеличением магнитной индукции внешнего магнитного поля. В этом случае увеличение внешнего магнитного поля оказывает на взаимодействие свободных радикалов в клетке влияние, противоположное тому, которое имеет место при Δg -механизме. Каждый механизм преобладает в своем диапазоне значений магнитной индукции поля. Поэтому зависимость соотношения продуктов превращения внутри и вне клетки как функция магнитной индукции может проходить через максимум. В качестве примера можно привести реакцию бис-(пентафторфенил)-метилхлорида с бутиллитием:



На рис. 53 приведена зависимость отношения количества симметричных продуктов рекомбинации, которые могут образовываться только вне клетки, к количеству продукта несимметричной рекомбинации $(C_6F_5)_2\dot{C}H-C_4H_9$, который преимущественно образуется в клетке, от магнитной индукции внешнего поля. При низких значениях B доля последнего растет с ростом B . Это обусловлено СТВ-механизмом — магнитное поле ослабляет взаимодействие ядерных и электронных спинов, замедляет индуцируемый этим взаимодействием переход синглетного состояния пары свободных радикалов в триплетное, способствуя внутриклеточной рекомбинации. При больших значениях B основным путем воздействия магнитного поля на процессы в клетке становится Δg -механизм, стимулирующий переход между синглетным и триплетным состояниями, что затруд-

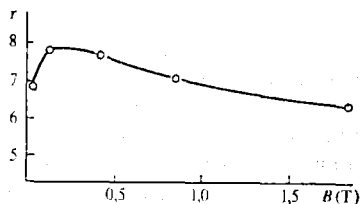
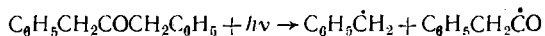


Рис. 53. Соотношение продуктов несимметричной и симметричной рекомбинации свободных радикалов (r) в реакции $(C_6F_5)_2CHCl$ с C_4H_9Li как функция магнитной индукции внешнего магнитного поля B (по данным Подоплелова А. В., Сагдеева Р. З., Лешинной Т. В., Гришина Ю. А., Молдина Ю. Н.)

няет рекомбинацию внутри клетки, благоприятствуя выходу свободных радикалов из клетки.

Действие локального магнитного поля, создаваемого соседними ядрами, проявляется в существовании так называемого *магнитного изотопного эффекта* — влияние спина ядра на изотопный состав продуктов внутриклеточной рекомбинации и внеклеточных превращений. Например, при фотохимическом разложении дибензилкетона



которое проходит через триплетное возбужденное состояние кетона, рекомбинация в клетке запрещена. Поэтому пары свободных радикалов, образующиеся в клетке, преимущественно распадаются и образуются продукты внеклеточного превращения свободных радикалов. Однако та часть пар, которая в соответствии с содержанием в исходном кетоне тяжелого изотопа углерода имеет ядро ^{13}C вблизи одного из неспаренных электронов, обладает повышенной вероятностью перейти в синглетное состояние и рекомбинировать с образованием исходного кетона. Поэтому по мере фотохимического превращения происходит обогащение кетона изотопом углерода ^{13}C , а продукты внеклеточных превращений обеднены этим изотопом.

Интересным явлением, связанным с особенностями взаимодействия свободных радикалов в клетке, является *химическая поляризация ядер*. Это явление нашло широкое применение при исследовании реакций свободных радикалов.

Качественно суть этого явления можно пояснить следующим образом. Если в составе по крайней мере одного из свободных радикалов, образовавшихся в клетке, имеется парамагнитное ядро, расположенное в достаточной близости от неспаренного электрона, то создаваемое этим ядром локальное магнитное поле будет оказывать существенное влияние на скорость взаимных переходов между синглетным и триплетным состояниями пары. При этом ядра в разных спиновых состояниях создают разное магнитное поле и по-разному влияют на скорость этих переходов. Поэтому соотношение продуктов внутриклеточного и внеклеточного превращений будет различным при разных спиновых состояниях ядер. В простейшем случае, если спин ядра равен $1/2$, возможно два ядерных спиновых состояния. В результате одно из этих состояний будет преобладать в продуктах внутриклеточной рекомбинации или внутриклеточного диспропорционирования, а другое — в продуктах внеклеточных превращений свободных радикалов*. В магнитном поле, в том числе при записи спектров ЯМР, в одном из продуктов (или в одной группе продуктов) будут преобладать ядра со спинами, ориентированными по направлению магнитного поля, т. е. находящиеся на более низком энергетическом уровне, а в другом продукте (группе продуктов) — ядра, ориентированные против направления поля, т. е. находящиеся на более высоком энергетическом уровне. Таким образом, ядерные

* Теория показывает, что для проявления этого различия необходимо, чтобы g -факторы рекомбинирующих свободных радикалов не были одинаковыми,

спины обоих продуктов будут поляризованы (имеют некоторую преимущественную ориентацию спинов). При наложении высокочастотного электромагнитного поля резонансной частоты первая группа продуктов будет поглощать радиоизлучение в большей степени, чем то же вещество в неполяризованном состоянии с равновесным распределением ориентаций ядерных спинов. Вторая группа продуктов будет испускать радиоизлучение резонансной частоты. Поэтому спектр ЯМР реакционной смеси для продуктов превращения свободных радикалов будет существенно отличаться от спектра тех же продуктов после окончания реакции.

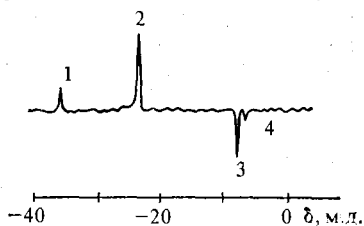
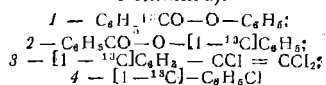
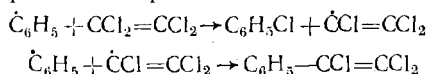


Рис. 54. ^{13}C -ЯМР-спектр продуктов разложения перекиси бензоила в тетрахлоэтилeне (по данным Шульмана, Бертранда, Гранта, Лепли, Уоллинга):



В качестве примера на рис. 54 приведен спектр ЯМР ^{13}C (спектр записан на природном содержании изотопа ^{13}C , поэтому каждая частица имеет не более одного ядра ^{13}C) продуктов разложения перекиси бензоила в тетрахлоэтилeне. Распад перекиси происходит по схеме (III.100), и основным продуктом рекомбинации в клетке является фенилбензоат, образующийся по реакции (III.101). Выходящие из клетки свободные фенилы могут оторвать атом хлора от молекулы растворителя по реакции



и основными продуктами внеклеточного превращения свободных фенилов являются хлорбензол и трихлорстирол. В соответствии с этим одна группа продуктов, в данном случае продукты рекомбинации — два изотопных изомера фенилбензоата, представлены интенсивными линиями поглощения, а продукты внеклеточного превращения, хлорбензол и трихлорстирол, представлены в спектре ЯМР ^{13}C линиями эмиссии.

§ 10. КИНЕТИЧЕСКИЙ ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ

Если в молекуле реагирующего вещества заменить какой-нибудь из атомов на его изотоп, то будет наблюдаться некоторое изменение его реакционной способности, выражающееся в изменении константы скорости реакции, — *кинетический изотопный эффект*.

Обычно кинетическим изотопным эффектом называют отношение константы скорости реакции частицы, содержащей легкий изотоп, к константе скорости реакции частицы, содержащей тяжелый изотоп.

Практически существенные изотопные эффекты наблюдаются лишь в случае замены атома водорода на дейтерий или тритий.

В этом случае скорости реакций для реагентов, содержащих разные изотопы, могут отличаться в несколько раз. Для остальных элементов изотопные эффекты невелики и не превышают обычно нескольких процентов. Поэтому в дальнейшем рассматривается только изотопный эффект водорода.

Пусть k_H и k_D — константы скорости реакций частиц $A_1^{(H)}$ и $A_1^{(D)}$, содержащих соответственно легкий и тяжелый изотоп. Согласно основной формуле (III.12) теории переходного состояния

$$k_H = \frac{kT}{h} \frac{z_H^\ddagger}{z^{(H)} \dots} e^{-\frac{E_a^{(H)}}{RT}}$$

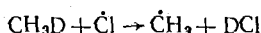
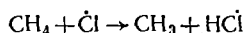
$$k_D = \frac{kT}{h} \frac{z_D^\ddagger}{z^{(D)} \dots} e^{-\frac{E_a^{(D)}}{RT}}$$

Отсюда

$$\frac{k_H}{k_D} = \frac{z_H^\ddagger z_1^{(D)}}{z_D^\ddagger z_1^{(H)}} e^{-\frac{E_a^{(H)} - E_a^{(D)}}{RT}} \quad (\text{III.102})$$

(для бимолекулярных и тримолекулярных реакций статистические суммы для других компонентов реакции, не различающихся по своему изотопному составу, сокращаются).

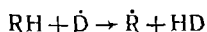
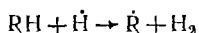
Поступательные и вращательные статистические суммы для частиц, содержащих H и D, в подавляющем большинстве случаев можно считать практически одинаковыми, так как относительное изменение массы молекулы и ее моментов инерции при замене одного из атомов на его изотоп, как правило, невелико. Например, для реакций



отношение поступательных статистических сумм составляет:

$$\frac{(z_H^\ddagger)_n (z_1^{(D)})_n}{(z_D^\ddagger)_n (z_1^{(H)})_n} = \left(\frac{M_H^\ddagger}{M_D^\ddagger} \right)^{3/2} \left(\frac{M_1^{(D)}}{M_1^{(H)}} \right)^{3/2} = \left(\frac{51}{52} \right)^{3/2} \left(\frac{17}{16} \right)^{3/2} = 1,065.$$

Исключение составляют лишь реакции, идущие с участием молекул или атомов водорода. Например, для реакций типа



пренебрегая различием масс активированных комплексов, можно написать:

$$\frac{(z_H^\ddagger)_n (z_1^{(D)})_n}{(z_D^\ddagger)_n (z_1^{(H)})_n} = 2^{3/2} = 2,8.$$

В первом приближении можно считать, что все колебательные степени свободы частицы A_1 сохраняются также в активированном

комплексе, за исключением одной, которая переходит в поступательное движение вдоль координаты реакции. Пусть частота, отвечающая этому колебанию, есть ν , а частоты остальных колебаний — $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_l$. Если считать, что $\nu_i^\ddagger \approx \nu_i$, т. е. частоты колебаний при превращении исходной частицы в активированный комплекс изменяются незначительно, то

$$\frac{z_k^\ddagger}{(z_1)_k} \approx \frac{1}{z_k} = 1 - e^{-h\nu/(kT)}.$$

Следовательно, отношение колебательных статистических сумм равно

$$\frac{(z_H^\ddagger)_k (z_I^{(D)})_k}{(z_D^\ddagger)_k (z_I^{(H)})_k} = \frac{1 - \exp[-h\nu_H/(kT)]}{1 - \exp[-h\nu_D/(kT)]}.$$

Если $h\nu/kT \gg 1$, то и числитель и знаменатель в правой части этого выражения близки к единице. В этом случае изотопный эффект равен

$$\frac{k_H}{k_D} = \exp\left(-\frac{E_a^{(H)} - E_a^{(D)}}{RT}\right)$$

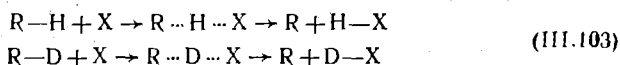
(за исключением реакций с участием атомов Н или молекул H_2). Если же частота ν невелика или реакция идет при значительных температурах, то

$$\frac{k_H}{k_D} = \frac{1 - \exp[-h\nu_H/(kT)]}{1 - \exp[-h\nu_D/(kT)]} \exp\left(-\frac{E_a^{(H)} - E_a^{(D)}}{RT}\right)$$

и при $h\nu/(kT) < 1$, когда можно принять, что $[-h\nu/(kT)] \approx 1 - h\nu/kT$,

$$\frac{k_H}{k_D} = \frac{\nu_H}{\nu_D} \exp\left(-\frac{E_a^{(H)} - E_a^{(D)}}{RT}\right).$$

Если в ходе реакции разрывается связь R—H, т. е. реакция идет по схеме



то ν_H и ν_D — соответственно частоты колебаний по связям R—H и R—D. Известно, что частота колебаний обратно пропорциональна квадратному корню из приведенной массы колеблющихся частиц. Поэтому в случае реакции типа (III.103)

$$\nu_H/\nu_D = \nu_{RH}/\nu_{RD} = \sqrt{m_{RD}^*/m_{RH}^*} \approx \sqrt{m_D/m_H} = \sqrt{2}.$$

Следовательно, при достаточно больших температурах или в случае малой частоты колебаний по связи R—H для реакций типа (III.103) величина изотопного эффекта равна

$$\frac{k_H}{k_D} = \sqrt{2} \exp\left(-\frac{E_a^{(H)} - E_a^{(D)}}{RT}\right).$$

Энергия активации, согласно определению (III.4), может быть представлена как разность нулевых энергий активированного комплекса и исходных частиц

$$E_a = E_0^\ddagger - E_0,$$

или, выражая E_0^\ddagger и E_0 через частоты колебаний,

$$E_a = E + \frac{1}{2} h \sum_i (v_i^\ddagger - v_i) - \frac{1}{2} h \nu,$$

где E — высота потенциального барьера реакции.

Уравнение поверхности потенциальной энергии, а следовательно, и высота потенциального барьера практически не зависят от изотопного состава реагирующих частиц. Поэтому, считая, что все частоты в активированном комплексе и исходных частицах v_i^\ddagger и v_i , за исключением частоты колебания, переходящего в поступательное движение вдоль координаты реакции, попарно одинаковы, для частиц разного изотопного состава можно записать

$$E_a^{(H)} - E_a^{(D)} = \frac{1}{2} h (\nu_D - \nu_H).$$

Для реакций, сопровождающихся разрывом связи R—H,

$$E_a^{(H)} - E_a^{(D)} = \frac{1}{2} h (\nu_{RD} - \nu_{RH}) = \frac{1}{2} h \nu_{RH} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} - 1 \right) = -0,15 h \nu_{RH}.$$

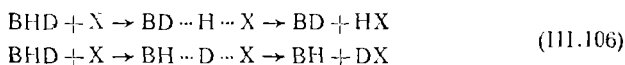
Изотопный эффект в таких реакциях равен, следовательно,

$$\frac{k_H}{k_D} = \frac{1 - \exp[-h\nu_{RH}/(kT)]}{1 - \exp[-h\nu_{RH}/(\sqrt{2}kT)]} \exp[0,15h\nu_{RH}/(kT)], \quad (III.104)$$

и, аналогично, для трития

$$\frac{k_H}{k_T} = \frac{1 - \exp[-h\nu_{RH}/(kT)]}{1 - \exp[-h\nu_{RH}/(\sqrt{3}kT)]} \exp[0,21h\nu_{RH}/(kT)]. \quad (III.105)$$

Изотопный эффект может проявиться не только в различной реакционной способности молекул, отличающихся по своему изотопному составу, но и в различной реакционной способности эквивалентных атомов H и D, находящихся в составе одной молекулы (например, различие в реакционной способности атомов H и D в CH_3D , $C_6H_5CH_2D$). В этом случае сопоставляются процессы типа



При сопоставлении скоростей реакций (III.103) отличались лишь исходные состояния, а статистические суммы и нулевые энергии активированных комплексов для обеих сравниваемых реакций были идентичны. Для реакций (III.106), наоборот, исходные состояния идентичны, а активированные комплексы отличаются на одну связь,

т. е. на одну частоту колебаний и одну нулевую энергию. При этом

$$\frac{(z_{\text{H}}^{\ddagger})_{\text{к}}}{(z_{\text{D}}^{\ddagger})_{\text{к}}} = \frac{(z_{\text{HD}}^{\ddagger})_{\text{к}}}{(z_{\text{BH}}^{\ddagger})_{\text{к}}} = \frac{1 - \exp[-h\nu_{\text{BH}}/(kT)]}{1 - \exp[-h\nu_{\text{BD}}/(kT)]},$$

$$E_{\text{a}}^{(\text{H})} - E_{\text{a}}^{(\text{D})} = (E_{\text{a}}^{\ddagger})_{\text{H}} - (E_{\text{a}}^{\ddagger})_{\text{D}} = \frac{1}{2} (h\nu_{\text{BD}} - h\nu_{\text{BH}}) = -0,15h\nu_{\text{RH}}.$$

Для изотопного эффекта в этом случае получаются выражения, идентичные (III.104) и (III.105), с тем отличием, что в них вместо ν_{RH} , т. е. частоты разрываемой связи, входит частота ν_{BH} эквивалентной ей связи, сохраняющейся в активированном комплексе.

Из формул (III.104) и (III.105) следует, что изотопный эффект дейтерия и особенно трития может быть весьма значительным. Поскольку частота колебаний по связи R—H может достигать 10^{14}с^{-1} , то $0,15 h\nu_{\text{RH}}$ может достигать значений

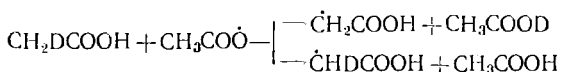
$$0,15h\nu_{\text{RH}} = 0,15 \cdot 6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 10^{14} = 10^{-20} \text{ Дж},$$

или, в пересчете на 1 моль,

$$10^{-20} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 6020 \text{ Дж/моль} = 6,02 \text{ кДж/моль}.$$

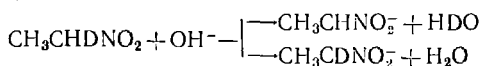
При комнатной температуре множитель $\exp [0,15 h\nu_{\text{RH}}/(kT)]$ может быть равен 10.

В соответствии с выражениями (III.104) и (III.105) в ряде случаев наблюдаются значительные изотопные эффекты для реакций, сопровождающихся переносом атома H. Например, для реакции



при 120°C $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 8,3$.

Для реакции



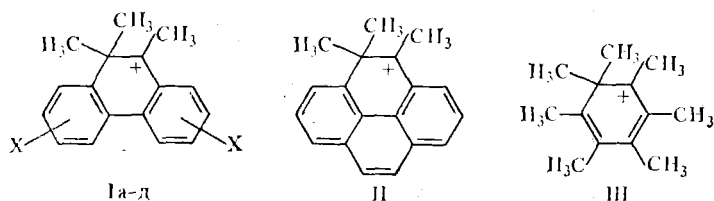
являющейся одной из стадий енолизации нитроэтана, при 5°C $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 5,5$.

Согласно (III.104) и (III.105) замена легкого водорода в одном из реагентов на какой-либо из тяжелых изотопов должна замедлять реакцию. Следует, однако, помнить, что это положение относится только к элементарным химическим реакциям. В некоторых сложных реакциях может наблюдаться обратное соотношение. В этом случае наблюдаемый изотопный эффект не является чисто кинетическим изотопным эффектом и поэтому указанные соотношения могут не выполняться даже качественно.

§ 11. ПРИМЕНЕНИЕ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ СООТНОШЕНИЙ ДЛЯ РАСЧЕТА КОНСТАНТ СКОРОСТИ

Абсолютный расчет констант скорости элементарных реакций до сих пор осуществлен только в простейших случаях в первую очередь из-за огромных математических трудностей, с которыми

связано определение поверхности потенциальной энергии реакции, а следовательно, и энергии активации. В связи с этим существенное значение для вычисления констант скорости приобрели так называемые корреляционные соотношения, которые связывают значения констант скорости в некотором ряду сходных реакций с какими-либо достаточно легко измеряемыми характеристиками реагента или реакции. В качестве примера можно рассмотреть внутримолекулярную миграцию радикала метила в карбокатионах структуры I—III:



здесь X = H (а); 2,7-Br (б), 3,6-Br (в), 3,6-CH₃ (г), 3,6-CF₃ (д).

Введение заместителей, оттягивающих на себя электроны, должно повышать реакционную способность карбокатионного центра

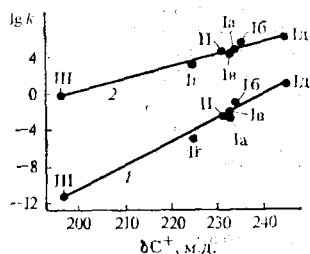


Рис. 55. Зависимость $\lg k$ 1,2-сдвига метильной группы в ионах (I—III) от химического сдвига ^{13}C (δC^+) карбокатионного центра (по данным Г. И. Бородинна, М. М. Шакирова, В. Г. Шубина, В. А. Коптюга):

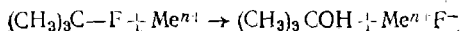
1 — значения k для температуры -110°C ; 2 — то же, для 25°C

этих ионов и приводить к росту константы скорости вырожденной перегруппировки. Вместе с тем оттягивание электронов должно приводить к меньшему экранированию ядра углерода в карбокатионном центре и, тем самым, к увеличению химического сдвига сигнала, соответствующего этому центру в спектре ЯМР ^{13}C . В соответствии с этим имеет место хорошая корреляция между константой скорости вырожденной перегруппировки и величиной химического сдвига (рис. 55), причем в полулогарифмической шкале точки ложатся на прямую линию в диапазоне изменения констант скорости более чем на 10 порядков.

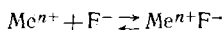
В большом числе случаев удается связать линейной зависимостью логарифмы константы скорости k_i и соответствующей константы равновесия K_i , т. е. получить соотношение вида

$$\lg k_i = A + \rho \lg K_i, \quad (\text{III.107})$$

где A , ρ — постоянные в рассматриваемом ряду реакций величины. В качестве примера на рис. 56 приведена зависимость для константы скорости реакции *tert*-бутилфторида с различными ионами



от константы устойчивости комплексов фторид-иона с теми же металлами, т. е. от константы равновесия реакции



Видно, что (III.107) выполняется в широком диапазоне изменения констант скорости и констант равновесия.

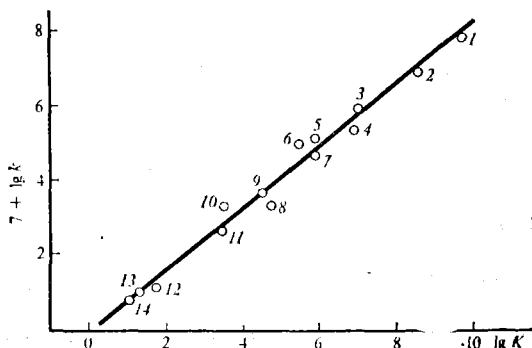


Рис. 56. Зависимость константы скорости гидролиза *трет*-бутилфторида под действием ионов металлов от константы равновесия образования фторидных комплексов металлов (по данным И. В. Кожевникова и Е. С. Рудакова):

1 — Zr^{4+} ; 2 — Th^{4+} ; 3 — Sc^{3+} ; 4 — Al^{3+} ; 5 — Fe^{3+} ;
6 — Be^{2+} ; 7 — Ce^{3+} ; 8 — Y^{3+} ; 9 — In^{3+} ; 10 — H^+ ; 11 — La^{3+} ;
12 — Mg^{2+} ; 13 — Zn^{2+} ; 14 — Cd^{2+}

Соотношение (III.107) можно переписать в виде

$$\lg \frac{k_i}{k_0} = \rho \lg \frac{K_i}{K_0}, \quad (\text{III.108})$$

где k_0 — константа скорости для компонента, выбранного в качестве стандартного; K_0 — константа равновесия стандартной реакции. Поскольку

$$k_i = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta G_i^\ddagger}{RT}}; \quad K_i = e^{-\frac{\Delta G_i^0}{RT}},$$

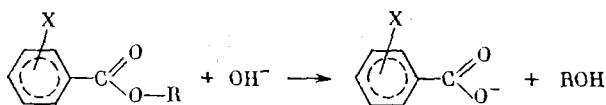
то выполнение (III.108) означает одновременно выполнение соотношения

$$\Delta G_i^\ddagger - \Delta G_0^\ddagger = \rho (\Delta G_i^0 - \Delta G_0^0).$$

В связи с этим соотношения вида (III.107) и (III.108) получили название *линейных соотношений свободных энергий*.

Из корреляционных соотношений вида (III.108) наиболее широко известно соотношение Гаммета. Это соотношение введено для расчета констант скорости реакций, происходящих в боковой цепи

фенильного кольца, например гидролиза эфиров замещенных бензойных кислот в зависимости от природы заместителей X, в *m*- или *p*-положении к реакционному центру:



В качестве термодинамической характеристики заместителя выбрана константа ионизации соответствующей замещенной бензойной кислоты. В связи с этим отношение $\lg(K_i/K_0)$, обозначаемое в соотношении Гаммета как σ , является характеристикой заместителя. В качестве стандартного заместителя берется атом H, в качестве

K_0 — константа ионизации бензойной кислоты. Таким образом, уравнение Гаммета записывается в виде

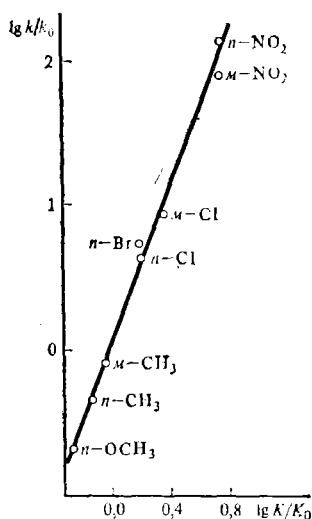


Рис. 57. Зависимость $\lg(k/k_0)$ для щелочного гидролиза этиловых эфиров замещенных бензойных кислот при 25 °С в 85 %-ном этаноле от $\lg(K/K_0)$ бензойных кислот при 25 °С в воде (по данным Эванса, Гордона и Уотсона)

реакция существенно ускоряется с ростом σ , т. е. с уменьшением электронной плотности на реакционном центре (рис. 57). Это трудно понять, поскольку реакционный центр этой реакции является электрофильным центром, который атакуется нуклеофильной частицей OH^- . Наоборот, в реакции бензоилирования ароматических аминов, где аминогруппа является нуклеофильным центром, атакуемым электрофильным бензоилирующим компонентом, повышение электронной плотности должно приводить к повышению

$$\lg \frac{k_i}{k_0} = \rho \sigma_i, \quad (\text{III.109})$$

В соответствии с принятым определением заместителя, повышающие электронную плотность на реакционном центре и этим затрудняющие отрыв протона при диссоциации карбоксильной группы, понижают константу ионизации соответствующей замещенной бензойной кислоты и характеризуются отрицательным значением σ . Заместители, понижающие электронную плотность на реакционном центре, имеют $\sigma > 0$.

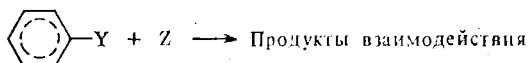
Величина ρ является константой в ряду однотипных реакций и различна для реакций разного типа. Она характеризует чувствительность данной реакции к изменению электронной плотности на реакционном центре. Например, для щелочного гидролиза замещенных этилбензоатов в 85 %-ном этаноле $\rho = 2,6$, следовательно,

Т а б л и ц а 22. Значения констант заместителей σ Гаммета

Группа	σ -мета	σ -пара	Группа	σ -мета	σ -пара
NH ₂	-0,14	-0,38	COCH ₃	+0,34	+0,46
CH ₃	-0,07	-0,15	COOR	+0,36	+0,46
H	0,00	0,00	C≡N	+0,62	+0,69
OCH ₃	+0,13	-0,12	NO ₂	+0,70	+0,82
Cl	+0,37	+0,27			

константы скорости и, соответственно, эта реакция характеризуется значением $\rho = -2,8$.

Значения σ для некоторых заместителей приведены в табл. 22. Соотношение (III.109) позволяет при изучении серии реакций типа



ограничиться измерением констант скорости для небольшого числа замещенных реагентов, необходимого для вычисления ρ , после чего константы скорости для всех остальных производных, константы σ_i для которых известны, могут быть получены расчетным путем.

Соотношение (III.109) становится неприменимым уже в случае *o*-замещенных производных бензола, так как не учитывает пространственное влияние заместителей. Более общее соотношение, применимое и для реакций алифатических соединений, у которых пространственные затруднения играют более существенную роль, предложено Тафтом и имеет вид

$$\lg \frac{k_i}{k_0} = \rho^* \sigma_i^* + \delta E_i. \quad (\text{III.110})$$

В уравнении (III.110) заместитель характеризуется двумя параметрами: σ_i^* , учитывающим влияние заместителя на электронную плотность на реакционном центре, и E_i , характеризующим пространственное влияние заместителя. Константы ρ^* и δ характеризуют чувствительность рассматриваемого типа реакций соответственно к изменению электронной плотности и к пространственным затруднениям.

Поскольку предэкспоненциальные множители в элементарных реакциях могут быть оценены с помощью теории абсолютных скоростей реакций, наибольший интерес представляет возможность оценки с помощью корреляционных соотношений энергий активации. Для гомолитических реакций отрыва атома от молекулы свободным атомом или радикалом удовлетворительно выполняется

Таблица 23. Экспериментальные и рассчитанные по формулам (III.112) и (III.113) энергии активации некоторых реакций передачи атома от молекулы к свободному радикалу

Реакция	Тепловой эффект		Энергия активации			
	кДж/моль	ккал/моль	экспериментальная		рассчитанная	
			кДж/моль	ккал/моль	кДж/моль	ккал/моль
$\dot{\text{H}} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$	-7	-1,7	54	12,9	46	11,0
$\dot{\text{H}} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \dot{\text{C}}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$	-26	-6,3	40	9,6	41	9,9
$\dot{\text{H}} + \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{H}_2 + \text{изо-}\dot{\text{C}}_3\text{H}_7$	-38	-9	26	6,2	38	9,2
$\dot{\text{H}} + \text{HCHO} \rightarrow \text{H}\dot{\text{C}}\text{O} + \text{H}_2$	-105	-25	18	4,2	22	5,2
$\dot{\text{H}} + \text{CCl}_4 \rightarrow \text{HCl} + \dot{\text{C}}\text{Cl}_3$	-147	-35,2	15	3,5	11	2,7
$\dot{\text{O}}\text{H} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \dot{\text{C}}\text{H}_3$	-59	-14	24	5,8	34	8,0
$\dot{\text{O}}\text{H} + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{O}$	-117	-28	17	4,0	19	4,5
$\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{CH}_4 + \dot{\text{C}}_2\text{H}_5$	-17	-4	42	10,0	44	10,5
$\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \text{C}_4\text{H}_{10} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{втор-}\dot{\text{C}}_3\text{H}_9$	-33	-8,0	38	9,0	40	9,5
$\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{O}$	-92	-22,0	31	7,5	25	6,0
$\dot{\text{N}}\text{a} + \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{NaCl} + \dot{\text{C}}\text{H}_3$	-77	-18,5	43	10,2	28	6,8
$\dot{\text{N}}\text{a} + \text{CH}_3\text{Br} \rightarrow \text{NaBr} + \dot{\text{C}}\text{H}_3$	-84	-20	29	7,0	27	6,5
$\dot{\text{F}} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HF} + \dot{\text{H}}$	-134	-32	16-31	3,7-7,5	16	3,7
$\dot{\text{C}}\text{l} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HCl} + \dot{\text{C}}\text{H}_3$	-4	-1	56	13,4	47	11,2
$\dot{\text{C}}\text{l} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \dot{\text{H}}$	+5	+1,1	25	5,9	52	12,3
$\dot{\text{B}}\text{r} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HBr} + \dot{\text{H}}$	+69	+16,6	81	19,3	100	24,0

соотношение Поляны—Семенова, связывающее высоту активационного барьера реакции E^* с ее тепловым эффектом:

$$E^* = 48 - 0,25 |Q|, \quad (III.111)$$

Из (III.111) следует, что энергия активации для экзотермической реакции равна

$$E_{\text{экз}} = 48 - 0,25 |Q|, \quad (III.112)$$

а для эндотермической реакции

$$E_{\text{внд}} = 48 + 0,75Q, \quad (III.113)$$

В табл. 23 приведены экспериментальные и рассчитанные по (III.112) и (III.113) значения энергии активации для ряда реакций типа (III.86). Из данных таблицы видно, что в большинстве случаев расхождение между экспериментальными и вычисленными значениями лежит в пределах 10 кДж/моль.

Глава IV

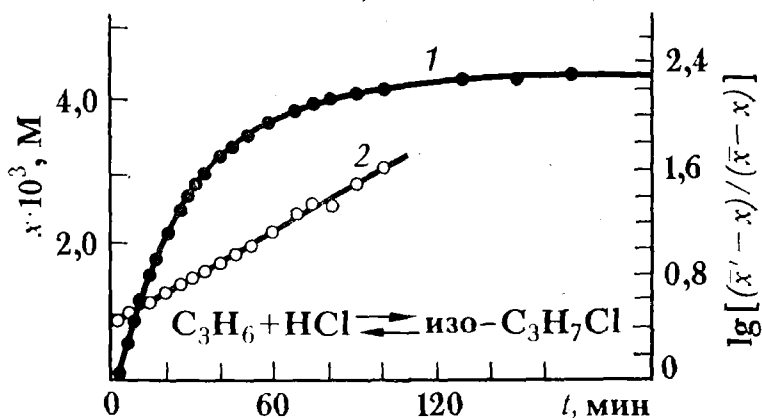
Кинетика реакций простых типов



$$-\frac{dC}{dt} = kC \quad C = C_0 e^{-kt}$$



$$-\frac{dC}{dt} = kC^2 \quad C = \frac{C_0}{1 + kC_0 t}$$



Если скорость реакции является степенной функцией концентрации исходных частиц, то реакции относятся к простому типу. Кинетическое уравнение содержит одну, а в случае обратимой реакции — две константы скорости. Для односторонних и обратимых реакций первого и второго порядка могут быть получены в явном виде зависимости $C(t)$ и существуют простые графические критерии, позволяющие проверить выполнимость этих зависимостей. Из зависимостей $v(c)$ и $c(t)$ можно определить порядок реакции по каждому из компонентов.

§ 1. ОБЩИЙ ВИД И СВОЙСТВА КИНЕТИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ РЕАКЦИИ ПРОСТЫХ ТИПОВ

К реакциям простых типов принято относить процессы, описываемые одним стехиометрическим уравнением



если скорости как прямого, так и обратного процесса являются степенными функциями концентраций реагентов, т. е. описываются выражением вида (II.23) для прямой реакции и аналогичным выражением, содержащим концентрации B_j , для обратной реакции

$$v = k \prod_{i=1}^l [A_i]^{a_i} - k' \prod_{j=1}^m [B_j]^{b_j}. \quad (IV.2)$$

Положительному значению v соответствует протекание реакции: слева направо, отрицательному — справа налево. Значению $v = 0$ соответствует состояние химического равновесия. Знак скорости определяется соотношением между константой равновесия реакции (IV.1)

$$K = k/k' \quad (IV.3)$$

и произведением реакции (Π)

$$\Pi = \frac{\prod_{j=1}^m [B_j]^{b_j}}{\prod_{i=1}^l [A_i]^{a_i}} \quad (IV.4)$$

Как следует из (IV.2) — (IV.4), при $\Pi < K$ $v > 0$, т. е. реакция идет вправо, а при $\Pi > K$ $v < 0$ и реакция идет влево. Значение $\Pi = K$ соответствует равновесию. Концентрации, соответствующие равновесию, в дальнейшем будут отмечаться чертой сверху.

Связь между величинами Π , K и направлением реакции, как известно, составляет сущность одного из основных уравнений химической термодинамики — уравнения изотермы химической реакции, которое для реакции (IV.1) записывается в виде

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{\prod_{j=1}^m [B_j]^{b_j}}{\prod_{i=1}^l [A_i]^{a_i}} = -RT \ln \frac{K}{\Pi}.$$

Величина ΔG для любого самопроизвольно протекающего процесса должна быть отрицательной. Для реакции (IV.1), протекающей слева направо, это имеет место при $\Pi < K$.

Если выразить скорость через удельную химическую переменную x , а концентрации $[A_i]$, $[B_j]$ через x с помощью (II.11), то (IV.2) запишется в виде

$$\frac{dx}{dt} = k \prod_{i=1}^l ([A_i]_0 - a_i x)^{a_i} - k' \prod_{j=1}^m ([B_j]_0 + b_j x)^{b_j}. \quad (IV.5)$$

Значение x может изменяться от $-([B_j]_0/b_j)_{\min}$ до $+([A_i]_0/a_i)_{\min}$, где индекс «min» означает, что берется минимальное из значений, характеризующих исходную реакционную смесь. За пределами этого диапазона либо одно из $[B_j]$, либо одно из $[A_i]$ становится отрицательной величиной, что физически бессмысленно.

Правая часть (IV.5), как функция x , представляет собой полином, который содержит в качестве параметров константы скорости прямой и обратной реакции и начальные концентрации компонентов реакции. Вид полинома зависит от набора целых чисел a_i , b_j , характеризующих реакцию. Таким образом, в развернутом виде можно записать правую часть (IV.5) выражением

$$P(x) = P \frac{\bar{a}_i}{a_i} \frac{\bar{b}_j}{b_j} (x, [A_i]_0, [B_j]_0, k, k'),$$

где индексами отмечено, что вид полинома зависит от набора \bar{a}_i значений a_i и набора \bar{b}_j значений b_j , характеризующих рассматриваемый процесс. Полином

$$P(x) = k \prod_{i=1}^l ([A_i]_0 - a_i x)^{a_i} - k' \prod_{j=1}^m ([B_j]_0 + b_j x)^{b_j}$$

в указанном диапазоне значений x монотонно убывает с ростом x в диапазоне

$$k \prod_{i=1}^l \left\{ [A_i]_0 - a_i \left(\frac{[B_j]_0}{b_j} \right)_{\min} \right\}^{a_i} \div -k' \prod_{j=1}^m \left\{ [B_j]_0 + b_j \left(\frac{[A_i]_0}{a_i} \right)_{\min} \right\}^{b_j},$$

и, следовательно, имеет в этом диапазоне один и только один корень \bar{x} . Этот корень соответствует положению химического равновесия.

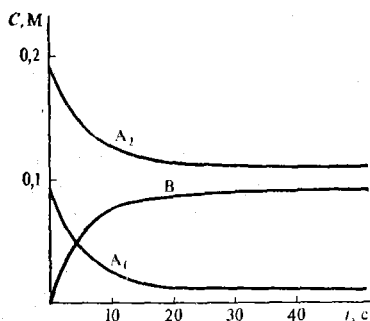


Рис. 58. Кинетические кривые для исходных веществ A_1 и A_2 и продукта B реакции $A_1 + A_2 \rightleftharpoons B$ с $k = 1 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$, $k' = 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ при начальных концентрациях $[A_1]_0 = 0,1 \text{ М}$; $[A_2]_0 = 0,2 \text{ М}$; $[B]_0 = 0$

Если P_0 (значение произведения реакции при $t = 0$, и, тем самым, при $x = 0$) меньше K , то dx/dt положительно и x монотонно растет, пока не достигнет значения \bar{x} , при котором наступит равновесие и дальнейшее изменение x прекратится. При этом dx/dt падает, т. е. d^2x/dt^2 отрицательно. Поэтому кинетическая кривая для изменения по ходу реакции есть монотонно возрастающая кривая, обращенная выпуклостью вверх.

Аналогично легко убедиться, что при $P_0 > K$ x будет убывающей функцией времени, стремящейся к равновесному отрицательному значению \bar{x} , а кинетическая кривая изобразится монотонно убывающей функцией, обращенной выпуклостью вниз.

Из этих рассуждений и из (II.11) следует, что для реакции (IV.1), идущей слева направо, кинетические кривые расходования реагентов в реакциях простого типа будут монотонно убывающими кривыми, обращенными выпуклостью вниз, а кинетические кривые образования продуктов будут монотонно возрастающими кривыми, обращенными выпуклостью вверх (рис. 58).

Степень полинома $P(x)$ называют *порядком обратимой реакции*. Реакция (IV.1) записана как обратимая. Строго говоря, обратимой является любая гомогенная химическая реакция. Однако, как это часто бывает, положение равновесия может быть настолько сильно смещено вправо, что скоростью обратной реакции на всем протяжении процесса можно пренебречь и рассматривать (IV.1) как односторонний (необратимый) процесс. В этом случае (IV.2) можно записать как

$$v = k \prod_{i=1}^l [A_i]^{n_i}.$$

Это выражение совпадает с полученным для скорости элементарных реакций в теории переходного состояния и поэтому применимо ко всем необратимым процессам, протекающим через одну элементарную стадию. Однако в ряде случаев оно может быть применимо в достаточно широком диапазоне для сложных реакций, как это уже указывалось в § 3 гл. II. В этом случае вдали от равновесия не является обязательным совпадение показателей степени в кинетическом уравнении и стехиометрических коэффициентов для всех компонентов реакции. Поэтому общее кинетическое уравнение необратимой реакции простого типа определяется выражением (II.23) или, через удельную химическую переменную, как

$$v = \frac{dx}{dt} = k \prod_{i=1}^l ([A_i]_0 - a_i x)^{n_i}. \quad (IV.6)$$

В принципе n_i не обязательно являются целыми числами. Однако ниже речь будет идти лишь о целочисленных значениях n_i . Уравнения (IV.5) и (IV.6) представляют собой обыкновенные дифференциальные уравнения для функции $x(t)$. Интегрирование их при начальном условии $x = 0$ при $t = 0$ (оно следует из определения величины x , см. гл. II, § 2) приводит к уравнению кинетической кривой для необратимой реакции в виде

$$x = f_{\vec{a}_i, \vec{n}_i}(t, k, [A_i]_0) \quad (IV.7)$$

и для обратимой в виде

$$x = f_{\vec{a}_i, \vec{b}_j}(t, k, k', [A_i]_0, [B_j]_0), \quad (IV.8)$$

где $\vec{a}_i, \vec{n}_i, \vec{b}_j$ — наборы чисел a_i, n_i, b_j , характеризующих рассматриваемый процесс.

Уравнения (IV.5) и (IV.6) являются уравнениями с разделяющимися переменными. Поэтому во всех случаях, когда можно записать корни полинома $P(x)$ как функции параметров полинома, можно записать решение в виде, разрешенном относительно t :

$$t = \int_0^x du/P(u),$$

в элементарных функциях: для обратимой реакции

$$t = F_{\vec{a}_l, \vec{b}_j}(x, k, k', [A_i]_0, [B_j]_0) \quad (IV.9)$$

и для необратимой реакции

$$t = F_{\vec{a}_l, \vec{n}_i}(x, k, [A_i]_0). \quad (IV.10)$$

Это можно сделать всегда, если известны численные значения $k, k', [A_i]_0, [B_j]_0$. В общем виде это возможно для односторонней реакции любого порядка и для обратимых реакций первого и второго порядка. Располагая зависимостью (IV.9) или (IV.10) для реакции первого и второго порядка, а в некоторых специальных случаях и для реакций высших порядков, можно разрешить (IV.9) и (IV.10) относительно x и записать (IV.7) и (IV.8) в элементарных функциях.

Поскольку в реакции, описываемой одним стехиометрическим уравнением, x однозначно связано с концентрациями всех исходных веществ и продуктов реакции соотношениями (II.11), то для определения x достаточно определить концентрацию любого из компонентов реакционной смеси. Аналогично для определения скорости реакции достаточно определить ее по любому из компонентов реакционной смеси.

По той же причине с помощью функций (IV.7) или (IV.8) и соотношений (II.11) легко находится уравнение кинетической кривой для любого из компонентов реакции. Вид функций (IV.7) и (IV.8), отсюда и вид уравнений кинетических кривых различен для реакций разных порядков. Уравнения кинетических кривых для односторонних и обратимых реакций первого и второго порядков и для односторонней реакции третьего порядка будут выведены и проанализированы в следующем параграфе.

В кинетике реакций простых типов решаются главным образом следующие задачи.

1. Прямая задача. Известен порядок реакции и ее константа скорости (в случае обратимой реакции — обе константы скорости). Требуется найти концентрацию какого-либо из исходных веществ или продуктов реакции в определенный момент времени или найти время, за которое концентрация какого-либо из реагентов или продуктов реакции достигает определенного значения. Задача легко решается с помощью функций (IV.7) и (IV.8).

2. Обратная задача. Получены экспериментальные данные по кинетике ранее не изученной реакции. Требуется определить порядок реакции и константу скорости или, в случае обратимой реакции, константы скорости прямой и обратной стадий.

Если из эксперимента получена зависимость скорости реакции от концентраций исходных веществ $[A_i]$ или, в случае обратимой реакции, зависимость скорости v от $[A_i]$ и концентраций продуктов реакции $[B_j]$, то обратная задача решается соответственно с помощью уравнений (II.23) и (IV.2). В случае односторонней реакции логарифмирование кинетического уравнения приводит к соотношению

$$\lg v = \lg k + \sum_{i=1}^l n_i \lg [A_i],$$

линейному относительно $\lg k$ и всех n_i . Использование этого соотношения для определения порядка реакции по отдельным компонентам и суммарного порядка реакции будет рассмотрено в § 4 этой главы. Одновременно с определением n_i из этого же соотношения находят $\lg k$ и, тем самым, константу скорости k .

В случае обратимой реакции простого типа вопрос о порядке прямой и обратной стадий не возникает, поскольку порядок по любому компоненту совпадает со стехиометрическим коэффициентом этого компонента. Константы скорости k и k' легко находятся непосредственно из уравнения (IV.2), линейного относительно искомым величин.

Если из эксперимента определена зависимость концентрации какого-либо из компонентов от времени (кинетическая кривая реакции), то, следовательно, определена зависимость x от t . Дифференцированием этой зависимости по времени можно определить скорость реакции v как функцию t , после чего несложно найти v как функцию x . В соответствии с соотношениями (II.11) последняя зависимость эквивалентна зависимости v от концентраций компонентов реакционной смеси, т. е. задача сводится к уже описанной.

Можно, однако, для решения обратной задачи непосредственно воспользоваться функциями (IV.7) или (IV.8) и не прибегать к дифференцированию экспериментальных зависимостей, которое может существенно уменьшить точность вычисляемых параметров. Для этого необходимо сначала путем сопоставления экспериментальных данных с уравнениями кинетических кривых реакций разных порядков установить, какое из этих уравнений наилучшим образом описывает экспериментальные зависимости. Выбрав соответствующее уравнение, т. е. установив порядок реакции, нетрудно вычислить константы скорости.

Принятые способы сопоставления экспериментальных данных с функциями (IV.7) для односторонних реакций первого, второго и третьего порядков и с функциями (IV.8) для обратимых реакций первого и второго порядков и способы вычисления констант скоростей для таких реакций описываются в следующем параграфе.

Общие приемы определения порядка реакции из кинетических кривых, не требующие предварительного вычисления скоростей, т. е. позволяющие избежать дифференцирования экспериментальных зависимостей, описаны в § 4 этой главы.

§ 2. УРАВНЕНИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ КРИВЫХ РЕАКЦИИ ПРОСТЫХ ТИПОВ В ЗАМКНУТЫХ СИСТЕМАХ

Односторонние реакции первого порядка

Для односторонней реакции первого порядка дифференциальное уравнение (IV.6) принимает вид

$$\frac{dx}{dt} = k([A]_0 - ax). \quad (\text{IV.11})$$

Если в реакции принимает участие более одного исходного вещества (как, например, в приведенной на с. 71 реакции ацетона с I_2), то под A подразумевается вещество, концентрация которого определяет скорость реакции.

Функция (IV.7), получаемая интегрированием уравнения (IV.11) при начальных условиях $x = 0$ при $t = 0$, для односторонней реакции первого порядка имеет вид

$$x = \frac{[A]_0}{a} (1 - e^{-akt}). \quad (\text{IV.12})$$

При $t = \infty$ величина x равна $[A]_0/a$. Поэтому $[A]_0/a$ можно обозначить через x_{∞} . Тогда

$$x = x_{\infty} (1 - e^{-akt}). \quad (\text{IV.13})$$

В случае $a = 1$ (IV.11) — (IV.13) можно записать в виде

$$\frac{dx}{dt} = k([A]_0 - x), \quad (\text{IV.14})$$

$$x = [A]_0 (1 - e^{-kt}) = x_{\infty} (1 - e^{-kt}). \quad (\text{IV.15})$$

В дальнейшем будут использоваться преимущественно именно эти соотношения.

В (IV.15) можно заменить x на $[A]$ с помощью соотношения $[A] = [A]_0 - x$. Тогда (IV.15) можно записать в виде

$$[A] = [A]_0 e^{-kt}. \quad (\text{IV.16})$$

Логарифмирование (IV.16) приводит к соотношению

$$\ln [A] = \ln [A]_0 - kt. \quad (\text{IV.17})$$

Аналогично (IV.15) приводится к виду

$$\ln ([A]_0 - x) = \ln [A]_0 - kt. \quad (\text{IV.18})$$

Таким образом, зависимость $\ln [A]$ или $\ln ([A]_0 - x)$ от времени, так называемая *полулогарифмическая анаморфоза* кинетической кривой, для односторонней реакции первого порядка должна изображаться прямой линией с тангенсом угла наклона, равным $-k$. Выполнение линейной зависимости $\ln [A]$ или $\ln ([A]_0 - x)$ (или соответствующих десятичных логарифмов) от времени является основным критерием, позволяющим считать, что исследуемая реакция является реакцией первого порядка.

Константу скорости реакции можно также вычислить с помощью (IV.17) или (IV.18), которые легко преобразуются к виду

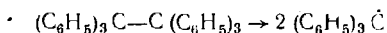
$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{[A]_0}{[A]} = \frac{1}{t} \ln \frac{[A]_0}{[A]_0 - x} \quad (\text{IV.19})$$

В этом случае k находят для каждой из экспериментальных точек и берут среднее из полученных значений.

Расчет константы скорости с помощью (IV.19) возможен, если известно $[A]_0$. Это не всегда выполняется. Например, если время, требующееся для того, чтобы в реакторе установились условия, необходимые для протекания реакции (температура, pH среды и др.), соизмеримо с временем протекания реакции, то за это время успевает прореагировать заметная доля исходного вещества. Поскольку интегрирование (IV.11) проводилось в предположении, что k постоянно, соотношение (IV.19) можно применять лишь с момента времени, когда в реакторе установились постоянные условия. Поэтому величина, определяемая из количества исходного вещества, вносимого в реактор, не может быть отождествлена с величиной $[A]_0$ в (IV.16) — (IV.19).

В подобных случаях k следует определять с помощью соотношений (IV.17) — (IV.18) одновременно с определением $[A]_0$ по методу наименьших квадратов.

В качестве примера односторонней реакции первого порядка можно рассмотреть реакцию распада гексафенилэтана на два свободных радикала трифенилметила:



Кинетика этой реакции изучалась в присутствии оксида азота, который связывает образующиеся свободные радикалы, по количеству израсходованного NO, из которого рассчитывалось количество непрореагировавшего гексафенилэтана.

На рис. 59 приведены кинетическая кривая распада гексафенилэтана и ее полулогарифмическая анаморфоза. Экспериментальные данные хорошо укладываются на прямую линию в координатах $\lg [A] - t$ ($[A]$ — текущая концентрация гексафенилэтана). Таким образом, рассматриваемая реакция является односторонней реакцией первого порядка.

В табл. 24 приведены константы скорости, вычисленные с помощью (IV.19) для различных пар значений ($[A]$, t). Полученные значения k совпадают в пределах разброса экспериментальных точек.

Из (IV.19) видно, что в формулу для вычисления k входят не сами величины $[A]$, $[A]_0$, x , а отношения величин $[A]$ или x к $[A]_0$. Поэтому для определения константы скорости могут использоваться

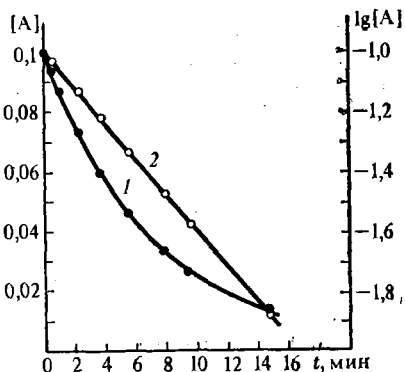


Рис. 59. Кинетическая кривая распада гексафенилэтана в смеси 95 % толуола + 5 % анилина при 0 °С (1) и ее полулогарифмическая анаморфоза (2) (по данным Циглера, Орта и Вебера)

Таблица 24. Разложение гексафенилэтана при 0°C в смеси 95% толуола + 5% анилина

t , мин	Концентрация [A] гексафенилэтана, M	$k = \frac{1}{t} \ln \frac{[A]_0}{[A]}$	t , мин	Концентрация [A] гексафенилэтана, M	$k = \frac{1}{t} \ln \frac{[A]_0}{[A]}$
0	0,1000	—	5,5	0,0465	0,139
0,50	0,0934	0,138	7,85	0,0334	0,140
1,05	0,0867	0,136	9,45	0,0265	0,140
2,20	0,0733	0,141	14,75	0,0134	0,136
3,65	0,0600	0,140			
					Среднее: 0,139 мин ⁻¹

не только концентрации, но и любые пропорциональные им величины, например давление, оптическая плотность, вращение плоскости поляризации.

Более того, как правило, достаточно знать закон изменения рассматриваемого свойства G в ходе реакции для всей системы в целом и нет необходимости измерять изменение соответствующих величин для отдельных компонентов реакции.

Действительно, согласно (II. 16) для случая, когда имеется один реагент A и $a = 1$, суммарное свойство G равно

$$G = G_A [A]_0 + \sum_{j=1}^m G_{B_j} [B_j]_0 + \left(\sum_{j=1}^m b_j G_{B_j} - G_A \right) x.$$

При $x = 0$, т. е. в начале реакции, G имеет значение

$$G_0 = G_A [A]_0 + \sum_{j=1}^m G_{B_j} [B_j]_0$$

и, следовательно

$$G = G_0 + \left(\sum_{j=1}^m b_j G_{B_j} - G_A \right) x. \quad (IV.20)$$

В конце реакции при $t = \infty$ $x = [A]_0$, поэтому

$$G_\infty = G_0 + \left(\sum_{j=1}^m b_j G_{B_j} - G_A \right) [A]_0. \quad (IV.21)$$

Из (IV.20) и (IV.21) нетрудно получить, что

$$\frac{[A]_0}{[A]_0 - x} = \frac{G_\infty - G_0}{G_\infty - G}.$$

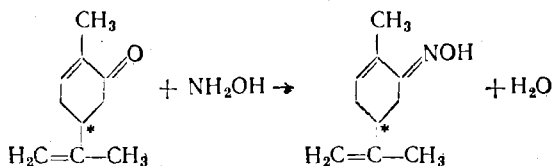
Отсюда из (IV.19)

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{G_\infty - G_0}{G_\infty - G}.$$

Для изменения G по ходу реакции первого порядка должно выполняться соотношение

$$\ln |G - G_\infty| = \ln |G_0 - G_\infty| - kt. \quad (IV.22)$$

В качестве примера можно привести реакцию взаимодействия *d*-карвона с гидроксиламином:



При проведении реакции в присутствии большого избытка гидроксиламина концентрация последнего практически постоянна и реакция протекает по закону реакции первого порядка. *d*-Карвон и продукт его превращения оксим имеют асимметрический атом углерода и, следовательно, оптически активны, причем их удельное вращение различно. Поэтому за ходом реакции можно следить по изменению угла α вращения плоскости поляризации света раствором, в котором происходит реакция. Поскольку вращение, обусловленное каждым из оптически активных компонентов, пропорционально их концентрации, то применима формула (IV.22) которая в рассматриваемом случае имеет вид

$$\ln |\alpha_\infty - \alpha| = \ln |\alpha_\infty - \alpha_0| - kt.$$

На рис. 60 приведена зависимость $\lg(\alpha_\infty - \alpha)$ от t для этой реакции при 30 °С. Экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую, соответствующую значению k 0,0198 мин⁻¹.

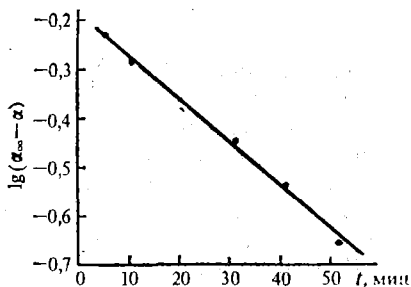


Рис. 60. Изменение угла вращения плоскости поляризации света раствором *d*-карвона в ходе его превращения в оксим (по данным Стемпеля и Шеффеля).

Зависимости, аналогичные уравнениям (IV.11) — (IV.19), могут соблюдаться и в реакциях более высоких порядков в следующих частных случаях.

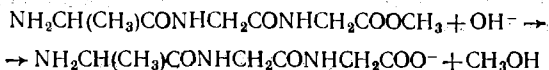
1. Скорость реакции пропорциональна концентрации какого-нибудь вещества и, кроме того, является функцией концентрации катализатора C . В этом случае

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

Поскольку катализатор в реакции не расходуется, то на протяжении опыта его концентрация $[C]$ и, следовательно, $f([C])$ остаются постоянными величинами. Такого рода случаи встретятся при рассмотрении вопросов кислотного катализа.

2. Концентрация всех компонентов реакции, кроме одного, который расходуется по закону реакции первого порядка, поддерживается постоянной.

В качестве примера можно рассмотреть кинетику гидролиза метилового эфира трипептида — аланилглицилглицина — в боратном буфере с pH 9,24:



Так как по ходу реакции рН остается постоянным, то сохраняется постоянной и концентрация OH^- и реакция идет по закону реакций первого порядка:

$$-\frac{d[\text{Э}]}{dt} = k[\text{Э}][\text{OH}^-] = k'[\text{Э}],$$

где $k' = k[\text{OH}^-]$ — кажущаяся константа скорости реакции первого порядка.

Из кинетической кривой расходования эфира определена по (IV.19) кажущаяся константа скорости $k = 2,72 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$.

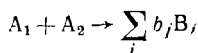
Поскольку известно рН, то, определив $[\text{OH}^-]$

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-9,21}} = 1,74 \cdot 10^{-5} \text{ М},$$

можно найти константу скорости второго порядка:

$$k = \frac{k'}{[\text{OH}^-]} = \frac{2,72 \cdot 10^{-5}}{1,74 \cdot 10^{-5}} = 1,56 \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

3. Реакция подчиняется закону первого порядка по какому-либо одному компоненту, а остальные компоненты взяты в таком избытке, что изменением их концентрации в ходе химического превращения можно пренебречь. Например, если в реакции



A_2 взято в большом избытке, то

$$-\frac{d[\text{A}_1]}{dt} = k[\text{A}_1][\text{A}_2] = k'[\text{A}_1],$$

где $k' = k[\text{A}_2]$ — приблизительно постоянная величина.

Примером может служить рассмотренная выше реакция *d*-карвона с гидросиламином, взятом в большом избытке (см. рис. 60).

Во всех этих случаях получается линейная зависимость $\ln[\text{A}_1]$ от времени, из которой можно определить кажущуюся константу скорости k . Чтобы установить, является ли эта величина истинной константой, необходимо проверить, как влияет на полученную константу скорости первого порядка изменение начальных концентраций остальных компонентов и других частиц, присутствующих в системе. Иными словами, необходимо проверять выполнение закона реакции первого порядка не только по времени, но и по начальным концентрациям участвующих в реакции или присутствующих в системе веществ.

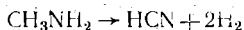
Из (IV.15) следует, что время, в течение которого реакция пройдет на долю ξ , т. е. отношение $x/[\text{A}]_0$ станет равным ξ , равно

$$t_\xi = -\frac{1}{k} \ln(1 - \xi).$$

Следовательно, величина t_ξ для реакции первого порядка не зависит от начальной концентрации исходного вещества и однозначно определяется величиной константы скорости процесса. Так, время, в течение которого исходное вещество израсходуется наполовину (*время полупревращения*), равно

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}.$$

В качестве примера можно привести реакцию распада метиламина в газовой фазе. Реакция идет по брутто-уравнению.



Давление в ходе реакции растет от p_0 до $p_\infty = 3p_0$ (это соотношение выполняется не вполне точно из-за протекания побочных процессов). На рис. 61 приведены кинетические кривые изменения общего давления в системе при разных начальных давлениях метиламина. Видно, что период полупревращения не зависит от начального давления и достигается через 4,6 мин, т. е. через 276 с после начала процесса. Следовательно, константа скорости процесса

$$k = \frac{0,693}{t_{1/2}} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}.$$

Из изложенного видно, что в качестве количественной характеристики скорости реакции первого порядка можно вместо константы скорости использовать период полупревращения или, применительно к реакции распада, *период полураспада*. Особенно часто эту величину используют применительно к реакциям радиоактивного распада, которые протекают по кинетическому закону реакций первого порядка.

Наряду с периодом полураспада частицы часто используется понятие «среднее время жизни» частицы. Замена в (IV.16) концентрации A на число частиц n в единице объема приводит к выражению $n = n_0 e^{-kt}$. Дифференцирование дает величину dn — убыль числа частиц A в единице объема за время, равное dt , т. е. число частиц, которые подвергаются превращению за время от t до $t + dt$:

$$-dn = kn_0 e^{-kt} dt.$$

Эта формула дает распределение частиц по времени жизни. Среднее время жизни частицы (\bar{t}) равно

$$\bar{t} = \frac{\int_0^{\infty} t kn_0 e^{-kt} dt}{n_0} = \frac{1}{k}. \quad (\text{V.23})$$

Таким образом, константа скорости реакции первого порядка, в том числе мономолекулярной реакции, есть величина, обратная среднему времени жизни исходных частиц.

Это соотношение справедливо и для кажущихся констант скорости. Так, если A_1 реагирует по реакции второго порядка с A_2 , причем A_2 присутствует в достаточном избытке, то среднее время

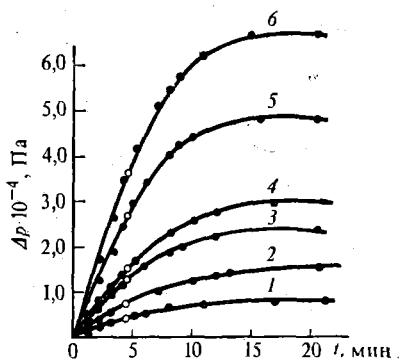


Рис. 61. Кинетические кривые роста давления Δp в реакции распада CH_3NH_2 при различных начальных давлениях (по данным Эмелнуса и Джолли):

1 — $0,44 \cdot 10^4$ Па; 2 — $0,75 \cdot 10^4$ Па; 3 — $1,21 \cdot 10^4$ Па; 4 — $1,52 \cdot 10^4$ Па; 5 — $2,61 \cdot 10^4$ Па; 6 — $3,57 \cdot 10^4$ Па. Кружками отмечено время, соответствующее 50% превращения

жизни частиц A_1 запишется в виде

$$t = 1/(k[A_2]), \quad (IV.24)$$

где k — константа скорости реакции второго порядка.

Обратимые реакции первого порядка

В обратимых реакциях первого порядка обе стадии, прямая и обратная, являются реакциями первого порядка. Уравнение (IV.5) для обратимых реакций в этом случае имеет вид

$$\frac{dx}{dt} = k([A]_0 - x) - k'([B]_0 + x),$$

или

$$\frac{dx}{dt} = k[A]_0 - k'[B]_0 - (k + k')x,$$

где A — исходное вещество, B — продукт реакции.

Интегрирование этого уравнения при начальном условии $x = 0$ при $t = 0$ приводит к соотношению

$$x = \frac{k[A]_0 - k'[B]_0}{k + k'} (1 - e^{-(k + k')t}), \quad (IV.25)$$

или, учитывая, что отношение констант k/k' есть константа равновесия,

$$x = \frac{K[A]_0 - [B]_0}{1 + K} (1 - e^{-(k + k')t}). \quad (IV.26)$$

Равновесное значение x при $(t \rightarrow \infty)$ равно

$$\bar{x} = (K[A]_0 - [B]_0)/(1 + K).$$

Следовательно, изменение x во времени может быть описано уравнением

$$x = \bar{x} (1 - e^{-(k + k')t}), \quad (IV.27)$$

аналогичным (IV.13) для односторонних реакций первого порядка.

Выражение для концентрации исходного вещества получается из (IV.26) в виде

$$[A] = \frac{[A]_0 + [B]_0}{1 + K} + \frac{K[A]_0 - [B]_0}{1 + K} e^{-(k + k')t}. \quad (IV.28)$$

Равновесное значение $[A]$ (при $t \rightarrow \infty$) равно

$$[A] = ([A]_0 + [B]_0)/(1 + K),$$

следовательно, (IV.28) можно записать в виде

$$[A] = [A] + ([A]_0 - [A]) e^{-(k + k')t}. \quad (IV.29)$$

Аналогичное соотношение для продукта реакции имеет вид

$$[B] = \frac{K}{1 + K} ([A]_0 + [B]_0) - \frac{K[A]_0 - [B]_0}{1 + K} e^{-(k + k')t}. \quad (IV.30)$$

Откуда

$$[B] = [\bar{B}] - ([\bar{B}] - [B]_0) e^{-(k+k')t}, \quad (IV.31)$$

где $[B]$ — равновесное значение $[B]$;

$$[\bar{B}] = \frac{K}{1+K} ([A]_0 + [B]_0).$$

Уравнение (IV.25) может быть непосредственно использовано для решения обратной задачи — нахождения значений k и k' по найденной в эксперименте зависимости $x(t)$. При этом придется решать задачу на минимизацию суммы квадратичных отклонений как функции параметров k и k' , нелинейной относительно этих параметров. Если x_i — значения x , соответствующие временам t_i , то минимизируемая сумма имеет вид

$$S(k, k') = \sum_i \left\{ x_i - \frac{k[A]_0 - k'[B]_0}{k+k'} (1 - e^{-(k+k')t}) \right\}^2.$$

Такая минимизация требует применения быстродействующих ЭВМ. Можно, однако, найти k и k' с помощью простых приемов, если проводить расчет в два этапа.

Определив из эксперимента равновесные значения $[A]$, $[B]$, или x , вычисляют константу равновесия по формуле

$$K = \frac{[B]}{[A]_0 + [B]_0 - [B]} = \frac{[A]_0 + [B]_0 - [A]}{[A]} = \frac{[B]_0 + \bar{x}}{[A]_0 - \bar{x}}.$$

Зная равновесные концентрации, можно по формулам (IV.27) или (IV.29) найти из экспериментальных данных сумму констант скорости прямой и обратной реакций:

$$k+k' = \frac{1}{t} \ln \frac{[A]_0 - [A]}{[A] - [A]},$$

или

$$k+k' = \frac{1}{t} \ln \frac{\bar{x}}{\bar{x} - x}. \quad (IV.32)$$

Соотношения (IV.27) и (IV.29) можно записать также в виде

$$\ln ([A] - [\bar{A}]) = \ln ([A]_0 - [A]) - (k+k')t;$$

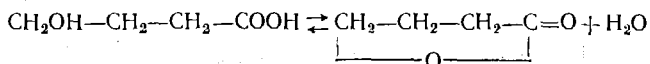
$$\ln (\bar{x} - x) = \ln \bar{x} - (k+k')t.$$

Таким образом, в обратимой реакции первого порядка должна соблюдаться линейная зависимость $\ln ([A] - [\bar{A}])$ и $\ln (\bar{x} - x)$ или соответствующих десятичных логарифмов от времени.

Имея величины $k+k'$ и K , нетрудно найти отдельно k и k' :

$$k = \frac{K}{1+K} (k+k'); \quad k' = \frac{k+k'}{1+K}. \quad (IV.33)$$

В качестве примера можно привести реакцию превращения γ -оксимасляной кислоты в лактон:



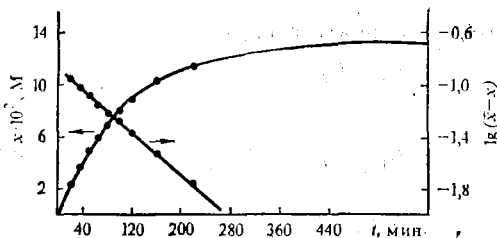


Рис. 62. Кинетическая кривая образования лактона γ -оксимасляной кислоты при 25 °С (обратимая реакция первого порядка) и ее анаморфоза в координатах $\lg(\bar{x} - x)$, t (по данным Анри)

мическая анаморфоза. Видно, что зависимость $\lg(\bar{x} - x)$ от времени линейна, т. е. реакция протекает по закону обратимых реакций первого порядка.

Поскольку реакция проводится в водном растворе, концентрация воды постоянна и обратный процесс также является реакцией первого порядка.

В табл. 25 приведены данные по накоплению лактона при 25 °С и начальной концентрации кислоты 0,1823 М. Через двое суток достигается предельная, т. е. далее не изменяющаяся концентрация, соответствующая равновесию. Следовательно, $\bar{x} = 0,1328$ М. На рис. 62 приведена кинетическая кривая реакции и ее полулогарифмическая анаморфоза.

Таблица 25. Кинетика образования лактона γ -оксимасляной кислоты

Время, мин	Концентрация лактона x , М	$k + k' = \frac{1}{t} \ln \frac{\bar{x}}{\bar{x} - x}$	Время, мин	Концентрация лактона x , М	$k + k' = \frac{1}{t} \ln \frac{\bar{x}}{\bar{x} - x}$
0	—	—	100	0,0811	0,00945
21	0,0241	0,00953	120	0,0900	0,00942
36	0,0373	0,00915	160	0,1035	0,00942
50	0,0499	0,00940	220	0,1155	0,00942
65	0,0610	0,00943	47 ч	0,1328	—
80	0,0708	0,00950	60 ч	0,1326	—

Среднее: 0,00939 мин⁻¹,
или 1,56 · 10⁻⁴ с⁻¹

Из равновесной концентрации лактона находят константу равновесия

$$K = \frac{0,1328}{0,0495} = 2,68.$$

По (IV.32) находят значения $k + k'$, соответствующие разным экспериментальным точкам, приведенные в табл. 25. Среднее значение $k + k' = 1,56 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Отсюда по (IV.33)

$$k = \frac{2,68}{1 + 2,68} \cdot 1,56 \cdot 10^{-4} = 1,14 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1},$$

$$k' = \frac{1,56 \cdot 10^{-4}}{1 + 2,68} = 0,42 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}.$$

Сумма $k + k'$ в обратимой реакции первого порядка может быть определена, если измерять по ходу реакции изменение какого-либо аддитивного физического свойства G реакционной смеси, пропорционального концентрациям А и В. В этом случае имеется всего один продукт реакции В со стехиометрическим коэффициентом

$b = 1$. Поэтому (IV.20) можно записать в виде

$$G = G_0 + (G_B - G_A) x.$$

По достижении равновесия

$$\bar{G} = G_0 + (G_B - G_A) \bar{x}. \quad (IV.34)$$

Следовательно,

$$\bar{G} - G = (G_B - G_A) (\bar{x} - x).$$

Подстановка в это выражение (IV.27) дает

$$\bar{G} - G = (G_B - G_A) \bar{x} e^{-(k+k')t}.$$

С учетом (IV.34)

$$\bar{G} - G = (\bar{G} - G_0) e^{-(k+k')t},$$

и, следовательно,

$$k + k' = \frac{1}{t} \ln \frac{\bar{G} - G_0}{\bar{G} - G}.$$

Односторонние реакции второго порядка

Скорость односторонних реакций второго порядка пропорциональна произведению концентраций двух исходных веществ A_1 и A_2 или квадрату концентрации одного исходного вещества A . Уравнение (IV.6) записывается в этом случае в виде

$$\frac{dx}{dt} = k ([A_1]_0 - a_1 x) ([A_2]_0 - a_2 x) \quad (IV.35)$$

или

$$\frac{dx}{dt} = k ([A]_0 - ax)^2. \quad (IV.36)$$

Как правило, если в реакции второго порядка участвует два исходных вещества, то $a_1 = a_2 = 1$ и уравнение (IV.35) принимает вид

$$\frac{dx}{dt} = k ([A_1]_0 - x) ([A_2]_0 - x). \quad (IV.37)$$

Уравнение (IV.37) приводится к виду (IV.36), если начальные концентрации A_1 и A_2 равны $[A_1]_0 = [A_2]_0 = [A]_0$. В этом случае при $a = 1$

$$\frac{dx}{dt} = k ([A]_0 - x)^2.$$

Интегрирование уравнения (IV.37) при начальных условиях $x = 0$ при $t = 0$ дает

$$k ([A_2]_0 - [A_1]_0) t = \ln \frac{[A_1]_0 ([A_2]_0 - x)}{[A_2]_0 ([A_1]_0 - x)}, \quad (IV.38)$$

или в виде, разрешенном относительно x ,

$$x = \frac{[A_1]_0 [A_2]_0 (e^{k ([A_2]_0 - [A_1]_0) t} - 1)}{[A_2]_0 e^{k ([A_2]_0 - [A_1]_0) t} - [A_1]_0} \quad (IV.39)$$

Замена в (IV.38) и (IV.39) x на $[A_1]_0 - [A_1]$ после несложных преобразований приводит к соотношениям:

$$k ([A_2]_0 - [A_1]_0) t = \ln \frac{[A_1]_0 ([A_2]_0 - [A_1]_0 + [A_1])}{[A_2]_0 [A_1]}$$

$$[A_1] = \frac{[A_1]_0 ([A_2]_0 - [A_1]_0)}{[A_2]_0 e^{k ([A_2]_0 - [A_1]_0) t} - [A_1]_0}$$

Соотношение (IV.38) может быть использовано для нахождения константы скорости реакции из экспериментальных данных:

$$k = \frac{1}{([A_2]_0 - [A_1]_0) t} \ln \frac{[A_1]_0 ([A_2]_0 - x)}{[A_2]_0 ([A_1]_0 - x)} \quad (IV.40)$$

Соотношение (IV.38) можно записать в виде

$$\ln \frac{[A_2]_0 - [A_1]_0 + [A_1]}{[A_1]} = \ln \frac{[A_2]_0 - x}{[A_1]_0 - x} = \ln \frac{[A_2]_0}{[A_1]_0} + k ([A_2]_0 - [A_1]_0) t$$

Следовательно, в реакции второго порядка должна соблюдаться линейная зависимость $\ln \{([A_2]_0 - [A_1]_0 + [A_1])/[A_1]\}$ или $\ln \{([A_2]_0 - x)/([A_1]_0 - x)\}$ от времени.

Интегрирование (IV.36) дает

$$k [A]_0 t = \frac{x}{[A]_0 - ax} \quad (IV.41)$$

или

$$x = \frac{k [A]_0^2 t}{1 + ak [A]_0 t} \quad (IV.42)$$

Замена в (IV.41), (IV.42) x на $([A]_0 - [A])/a$ приводит к выражениям

$$ak [A]_0 t = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]} \quad (IV.43)$$

$$[A] = \frac{[A]_0}{1 + ak [A]_0 t} \quad (IV.44)$$

Из (IV.43) и (IV.44) следует, что

$$1/[A] = 1/[A]_0 + akt, \quad (IV.45)$$

т. е. $1/[A]$ линейно зависит от времени. Аналогично

$$\frac{1}{x} = \frac{a}{[A]_0} + \frac{1}{k [A]_0^2 t} \quad (IV.46)$$

т. е. $1/x$ линейно зависит от $1/t$.

Выполнение линейной зависимости $1/[A]$ от t и линейной зависимости $1/x$ от $1/t$ для превращения одного вещества или взаимодействия двух веществ, присутствующих в стехиометрическом соотношении, является критерием, показывающим, что процесс является реакцией второго порядка. Константа скорости может быть вычислена из экспериментальных данных по формулам

$$k = \frac{1}{[A]_0 t} \frac{x}{[A]_0 - ax} \quad (IV.47)$$

$$k = \frac{1}{a[A]_0 t} \frac{[A]_0 - [A]}{[A]} \quad (IV.48)$$

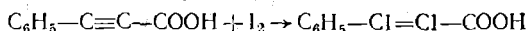
Как уже указывалось выше, (IV.36), а следовательно, и все вытекающие из него соотношения (IV.41) — (IV.46) применимы к двум случаям:

1) когда в реакции участвуют два вещества A_1 и A_2 со стехиометрическими коэффициентами 1 и их начальные концентрации равны, в этом случае во всех этих соотношениях $a = 1$;

2) в реакции участвует одно вещество, скорость реакции пропорциональна квадрату концентрации этого вещества. Чаще всего в этом случае стехиометрический коэффициент $a = 2$.

Ниже рассматривается несколько примеров:

1. Реакция иодирования β -фенилпропиоловой кислоты



β -Фенилпропиоловая
кислота

α , β -диодкоричная
кислота

За ходом процесса удобно следить по скорости расходования иода. Концентрация иода определяется титрованием раствора тиосульфатом.

На рис. 63 приведена кинетическая кривая реакции (при одинаковых начальных концентрациях реагентов) и ее анаморфоза в координатах $1/[I_2] - t$. Видно, что точки ложатся на прямую линию, т. е. взаимодействие происходит как реакция второго порядка. В табл. 26 представлены значения $[I_2]$, соответствующие разным моментам времени и вычисленные по каждой паре значений $[I_2]$, t с помощью (IV.48) значения константы скорости.

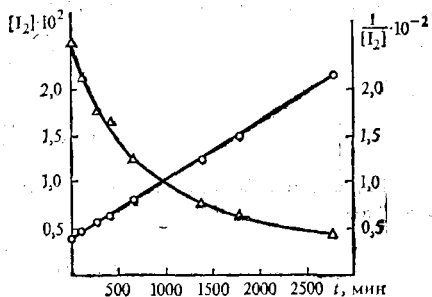
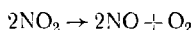


Рис. 63. Кинетическая кривая реакции иодирования β -фенилпропиоловой кислоты и ее анаморфоза в координатах $1/[I_2]$, t

2. Реакция распада NO_2

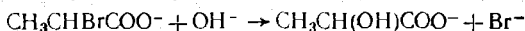


при малых давлениях и высокой температуре может рассматриваться как практически необратимая. В табл. 27 приведены значения концентрации NO_2 как функции времени, полученные при $546^\circ C$ и начальном давлении 1260 Па. Константа скорости в этом случае ($a = 2$) равна

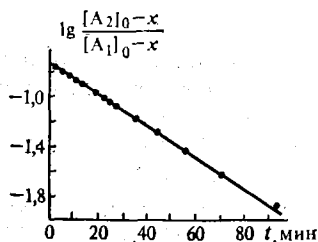
$$k = \frac{1}{2[NO_2]_0 t} \frac{[NO_2]_0 - [NO_2]}{[NO_2]}$$

Видно, что значения k , вычисленные по этой формуле, постоянны в пределах точности эксперимента.

3. Щелочной гидролиз α -бромпропионовой кислоты



Реакция проводится в водном растворе в отсутствие буфера при начальных концентрациях $NaOH [A_1]_0 = 1,07 M$, а $C_3H_4BrO_2Na [A_2]_0 = 0,2 M$. За ходом реакции наблюдают по концентрации Br^- . Данные по накоплению Br^- представлены в табл. 28. В координатах $\lg \frac{[A_2]_0 - x}{[A_1]_0 - x} - t$ экспериментальные точки ложатся



на прямую линию (рис. 64), т. е. процесс подчиняется уравнению реакции второго порядка. В табл. 28 приведены значения константы скорости, рассчитанные по (IV.40).

Рис. 64. Зависимость $\lg \left\{ \frac{([A_2]_0 - x)}{([A_1]_0 - x)} \right\}$ от времени в реакции щелочного гидролиза α -бромпропионовой кислоты в водном растворе при 64 °С (по данным Каудри, Хьюза и Ингольда); A_1 — NaOH, A_2 — α -бромпропионовая кислота

Таблица 26. Кинетика взаимодействия I_2 с β -фенилпропионовой кислотой

t , мин	Концентрация иода, M	k по (IV.48)	t , мин	Концентрация иода, M	k по (IV.48)
0	0,0251	—	662	0,0124	0,0615
114	0,0213	0,0577	1388	0,0079	0,0625
273	0,0177	0,0610	1780	0,0066	0,0627
405	0,0155	0,0608	2790	0,0046	0,0636
Среднее значение: $0,0614 \text{ M}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ ($1,02 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$)					

Таблица 27. Кинетика термического распада NO_2

t , с	$[\text{NO}_2]$, M	k , $\text{M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	t , с	$[\text{NO}_2]$, M	k , $\text{M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
0	$18,5 \cdot 10^{-6}$	—	60	$5,7 \cdot 10^{-6}$	101,1
20	$10,6 \cdot 10^{-6}$	100,7	80	$4,6 \cdot 10^{-6}$	102,1
40	$7,4 \cdot 10^{-6}$	101,3	100	$4 \cdot 10^{-6}$	98,0
Среднее значение: 100,6					

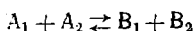
Таблица 28. Кинетика щелочного гидролиза α -бромпропионовой кислоты

t , мин	Концентрация Br^- , x, M	$k \cdot 10^2$, $\text{M}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ по (IV.40)	t , мин	Концентрация Br^- , x, M	$k \cdot 10^2$, $\text{M}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ по (IV.40)
1,65	0,012	3,52	15,7	0,083	3,40
2,27	0,018	3,49	19,5	0,098	3,42
3,27	0,020	3,55	31,9	0,133	3,40
4,50	0,030	3,52	43,6	0,154	3,37
6,17	0,040	3,42	55,2	0,168	3,40
8,25	0,050	3,45	69,3	0,180	3,46
10,4	0,062	3,43	92,4	0,191	3,40
12,95	0,073	3,44			
Среднее значение: $3,44 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ ($5,73 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$)					

Обратимые реакции второго порядка

Обратимые реакции второго порядка — это реакции, в которых по крайней мере одна из стадий, прямая или обратная, является реакцией второго порядка. Скорость реакций второго порядка может быть пропорциональна либо произведению концентраций двух веществ, либо квадрату концентрации одного вещества.

В кинетическом отношении все возможные случаи обратимых реакций аналогичны друг другу. Поэтому подробно будет рассмотрен только один случай, когда скорости обеих стадий пропорциональны произведению концентраций двух веществ:



Уравнение (IV.5) при этом имеет вид

$$\frac{dx}{dt} = k ([A_1]_0 - x) ([A_2]_0 - x) - k' ([B_1]_0 + x) ([B_2]_0 + x). \quad (IV.49)$$

Константа равновесия равна:

$$K = \frac{([B_1]_0 + \bar{x}) ([B_2]_0 + \bar{x})}{([A_1]_0 - \bar{x}) ([A_2]_0 - \bar{x})}, \quad (IV.50)$$

где \bar{x} — равновесное значение x .

Величина \bar{x} может быть найдена решением квадратного уравнения:

$$F(x) = K ([A_1]_0 - x) ([A_2]_0 - x) - ([B_1]_0 + x) ([B_2]_0 + x) = 0,$$

или

$$(K - 1)x^2 - \{K([A_1]_0 + [A_2]_0) + [B_1]_0 + [B_2]_0\}x + (K[A_1]_0[A_2]_0 - [B_1]_0[B_2]_0) = 0. \quad (IV.51)$$

Второй корень полинома, \bar{x}' , как указывалось в предыдущем параграфе, лежит вне интервала значений x , имеющих физический смысл.

$F(x)$ можно записать через корни в виде

$$F(x) = (K - 1)(\bar{x} - x)(\bar{x}' - x).$$

При этом \bar{x} и \bar{x}' связаны между собой соотношением

$$\bar{x} + \bar{x}' = \frac{1}{K - 1} \{K([A_1]_0 + [A_2]_0) + [B_1]_0 + [B_2]_0\} \quad (IV.52)$$

(сумма корней квадратного уравнения равна отношению коэффициента при x к коэффициенту при x^2 со знаком минус). Соответственно уравнение (IV.49) можно переписать в следующей форме:

$$\frac{dx}{dt} = k'(K - 1)(\bar{x} - x)(\bar{x}' - x) = (k - k')(\bar{x} - x)(\bar{x}' - x).$$

Решение этого уравнения записывается так:

$$\ln \left(\left| \frac{\bar{x}}{\bar{x}'} \right| \left| \frac{\bar{x}' - x}{\bar{x} - x} \right| \right) = (\bar{x}' - \bar{x})(k - k')t, \quad (IV.53)$$

или в виде, разрешенном относительно x ,

$$x = \bar{x}\bar{x}' \frac{\exp [(\bar{x}' - \bar{x})(k - k')t] - 1}{\bar{x}' \exp [(\bar{x}' - \bar{x})(k - k')t] - \bar{x}}.$$

Величина \bar{x} определяется из опытных данных, если известны состав исходной смеси и состав смеси по достижении равновесия. Зная \bar{x} , по (IV.50) можно определить K , а по (IV.52) — \bar{x}' . После этого по (IV.53) можно определить $(k - k')$. Зная K и $(k - k')$, нетрудно определить раздельно значения k и k' .

В остальных случаях обратимых реакций второго порядка получаются во многом аналогичные соотношения. Во всех случаях дифференциальное уравнение может быть записано в виде

$$\frac{dx}{dt} = q(\bar{x} - x)(\bar{x}' - x),$$

а решение его

$$\ln \left| \frac{\bar{x}}{\bar{x}'} \right| \left| \frac{\bar{x}' - x}{\bar{x} - x} \right| = (\bar{x}' - \bar{x}) qt, \quad (IV.54)$$

где \bar{x} — равновесное значение x ; q — некоторая функция k и k' . Изменяются лишь выражения для \bar{x}' и q .

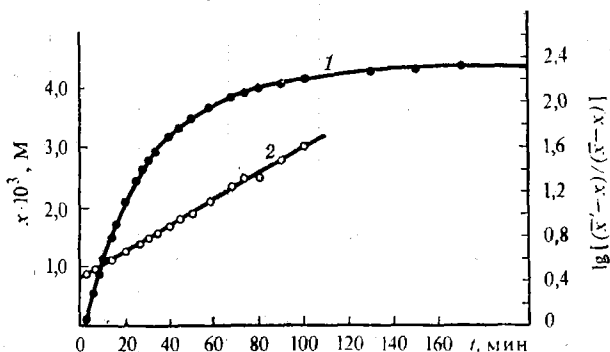
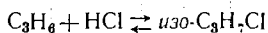


Рис. 65. Кинетическая кривая накопления *изо*- C_3H_7Cl (1) и зависимость $\lg [(\bar{x}' - x)/(\bar{x} - x)]$ от t (2) для реакции $C_3H_6 + HCl \rightarrow \text{изо-}C_3H_7Cl$ в присутствии фосфорной кислоты при $160^\circ C$ (по данным С. Г. Энтелиса)

В табл. 29 приведены результаты соответствующих расчетов (они могут быть легко проведены аналогично рассмотренному случаю) для всех возможных типов обратимых реакций второго порядка.

Из соотношения (IV.54) следует, что в случае обратимой реакции второго порядка должна иметь место линейная зависимость $\ln |(\bar{x}' - x)/(\bar{x} - x)|$ от времени.

В качестве примера можно привести реакцию



Реакция идет в присутствии катализатора — фосфорной кислоты, которую наносят в виде пленки на стеклянные трубочки, заполняющие реактор. При постоянном количестве катализатора прямая и обратная реакции являются реакциями соответственно второго и первого порядка и, следовательно, относятся к типу 5 (см. табл. 29).

Т а б л и ц а 29. Формулы для определения констант равновесия K и параметров \bar{x} и q в уравнении (IV.58) для обратимых реакций второго порядка различных типов

	Скорость реакции	K	$\bar{x} + \bar{x}'$	q
1	$k [A_1] [A_2] - k' [B_1] [B_2]$	$\frac{([B_1]_0 + \bar{x})([B_2]_0 + \bar{x})}{([A_1]_0 - \bar{x})([A_2]_0 - \bar{x})}$	$\frac{K([A_1]_0 + [A_2]_0) + [B_1]_0 + [B_2]_0}{K - 1}$	$k - k'$
2	$k [A_1] [A_2] - k [B]^2$	$\frac{([B]_0 + 2\bar{x})^2}{([A_1]_0 - \bar{x})([A_2]_0 - \bar{x})}$	$\frac{K([A_1]_0 + [A_2]_0) + 4[B]_0}{K - 4}$	$k - 4k'$
3	$k [A]^2 - k' [B_1] [B_2]$	$\frac{([B_1]_0 + \bar{x})([B_2]_0 + \bar{x})}{([A]_0 - 2\bar{x})^2}$	$\frac{4K[A]_0 + [B_1]_0 + [B_2]_0}{4K - 1}$	$4k - k'$
4	$k [A]^2 - k' [B]^2$	$\frac{([B]_0 + 2\bar{x})^2}{([A]_0 - 2\bar{x})^2}$	$\frac{[A]_0 + [B]_0}{K - 1}$	$4(k - k')$
5	$k [A_1] [A_2] - k' [B]$	$\frac{[B]_0 + \bar{x}}{([A_1]_0 - \bar{x})([A_2]_0 - \bar{x})}$	$\frac{K([A_1]_0 + [A_2]_0) + 1}{K}$	k
6	$k [A]^2 - k' [B]$	$\frac{[B]_0 + \bar{x}}{([A]_0 - 2\bar{x})^2}$	$\frac{4K[A]_0 + 1}{4K}$	$4k$
7	$k [A] - k' [B_1] [B_2]$	$\frac{([B_1] + \bar{x})([B_2]_0 + \bar{x})}{[A]_0 - \bar{x}}$	$-(K + [B_1]_0 + [B_2]_0)$	$-k'$
8	$k [A] - k' [B]^2$	$\frac{([B]_0 + 2\bar{x})^2}{[A]_0 - \bar{x}}$	$-(K + 4[B]_0)$	$-4k'$

За ходом реакции можно следить по уменьшению давления. Это уменьшение равно парциальному давлению образующегося *изо*-C₃H₇Cl.

На рис. 65 приведена кинетическая кривая накопления *изо*-C₃H₇Cl в стехиометрической смеси C₃H₇ и HCl при начальных парциальных давлениях 200 мм рт. ст. (1 мм рт. ст. равен 133,4 Па) и начальной концентрации *изо*-C₃H₇Cl, равной нулю при 160 °С (433 К). Предельное значение парциального давления *изо*-C₃H₇Cl составляет 116 мм рт. ст. Следовательно,

$$[A_1]_0 = [A_2]_0 = \frac{200 \cdot 133,4}{8310 \cdot 433} = 7,42 \cdot 10^{-3} \text{ М},$$

$$\bar{x} = \frac{116 \cdot 133,4}{8310 \cdot 433} = 4,30 \cdot 10^{-3} \text{ М}.$$

Константа равновесия

$$K = \frac{4,30 \cdot 10^{-3}}{(7,41 \cdot 10^{-3} - 4,30 \cdot 10^{-3})^2} = 445 \text{ М}^{-1},$$

$$\bar{x} + \bar{x}' = \frac{K ([A_1]_0 + [A_2]_0) + 1}{K} = \frac{445 \cdot 14,84 \cdot 10^{-3} + 1}{445} = 17,1 \cdot 10^{-3} \text{ М},$$

откуда $\bar{x}' = 12,8 \cdot 10^{-3} \text{ М}$.

На рис. 65 приведена анаморфоза кинетической кривой в координатах $\lg [(\bar{x}' - x)/(\bar{x} - x)] - t$. Видно, что экспериментальные точки лежат на одной прямой, т. е. превращение действительно протекает как обратимая реакция второго порядка. Обсчет экспериментальных данных по (IV.54) дает среднее значение $q (\bar{x}' - \bar{x}) = k (\bar{x}' - \bar{x}) = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Следовательно,

$$k = \frac{4,5 \cdot 10^{-4}}{\bar{x}' - \bar{x}} = \frac{4,5 \cdot 10^{-4}}{8,5 \cdot 10^{-3}} = 0,053 \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1},$$

$$k' = k/K = 0,053/445 = 1,19 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}.$$

Уравнение (IV.53) неприменимо при $k = k'$. Между тем именно с этим вариантом приходится иметь дело в реакциях изотопного обмена в случае, когда можно пренебречь изотопным эффектом. При этом в уравнении (IV.49) исчезает член, содержащий x^2 , и оно записывается в виде

$$\frac{dx}{dt} = -k ([A_1]_0 + [A_2]_0 + [B_1]_0 + [B_2]_0) x + k ([A_1]_0 [A_2]_0 - [B_1]_0 [B_2]_0).$$

Это уравнение формально аналогично уравнению для обратимой реакции первого порядка, и изменение x в ходе реакции описывается уравнением

$$x = \frac{[A_1]_0 [A_2]_0 - [B_1]_0 [B_2]_0}{[A_1]_0 + [A_2]_0 + [B_1]_0 + [B_2]_0} \{1 - \exp [-k ([A_1]_0 + [A_2]_0 + [B_1]_0 + [B_2]_0) t]\}, \quad (\text{IV.55})$$

или

$$x = \bar{x} \{1 - \exp [-k ([A_1]_0 + [A_2]_0 + [B_1]_0 + [B_2]_0) t]\},$$

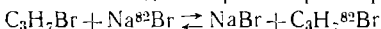
где \bar{x} — предельное (равновесное) значение x . Это уравнение можно записать в логарифмической форме:

$$\ln (\bar{x} - x) = \ln \bar{x} - k ([A_1]_0 + [A_2]_0 + [B_1]_0 + [B_2]_0) t$$

Таким образом, для обратимых реакций второго порядка при $k = k'$ $\ln (\bar{x} - x)$ оказывается линейной функцией t , так же как и для односторонних и обратимых реакций первого порядка. Однако в отличие от реакций первого порядка наклон прямой оказывается

функцией не только константы скорости, но и начальных концентраций реагирующих веществ.

В качестве примера можно привести реакцию изотопного обмена Br между бромистым пропилом и Na^{82}Br в водно-спиртовом растворе при 75 °C:



Эта реакция проводилась в присутствии значительного избытка $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ и NaBr по сравнению с Na^{82}Br . В исходной смеси $\text{C}_3\text{H}_7^{82}\text{Br}$ отсутствовал. Уравнение (IV.55) при этом преобразуется в следующее:

$$x = \frac{[\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}]_0 [\text{Na}^{82}\text{Br}]_0}{[\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}]_0 + [\text{NaBr}]_0 + [\text{Na}^{82}\text{Br}]_0} \times \\ \times \{1 - \exp[-k([\text{Na}^{82}\text{Br}]_0 + [\text{NaBr}]_0 + [\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}]_0)t]\} \approx \\ \approx \frac{[\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}]_0 [\text{Na}^{82}\text{Br}]_0}{[\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}]_0 + [\text{NaBr}]_0} \{1 - \exp[-k([\text{NaBr}]_0 + [\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}]_0)t]\},$$

причем $x = [\text{C}_3\text{H}_7^{82}\text{Br}]$.

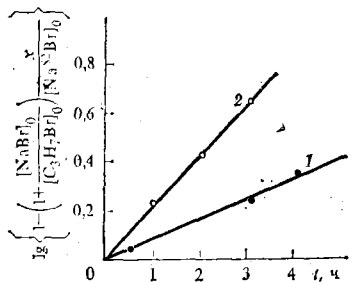
Из этого соотношения следует, что

$$-\ln \left\{ 1 - \left(1 + \frac{[\text{NaBr}]_0}{[\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}]_0} \right) \frac{x}{[\text{Na}^{82}\text{Br}]_0} \right\} = k([\text{NaBr}]_0 + [\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}]_0)t.$$

Экспериментальные данные в координатах $-\lg \left\{ 1 - \left(1 + \frac{[\text{NaBr}]_0}{[\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}]_0} \right) \times \frac{x}{[\text{Na}^{82}\text{Br}]_0} \right\}$, t (рис. 66) укладываются на прямые линии, проходящие через начало координат. Однако в отличие от реакций первого порядка наклон этих прямых зависит от начальных концентраций NaBr и $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$.

Рис. 66. Зависимость $-\lg \left\{ 1 - \left(1 + \frac{[\text{NaBr}]_0}{[\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}]_0} \right) \frac{x}{[\text{Na}^{82}\text{Br}]_0} \right\}$ от времени для реакции изотопного обмена $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br} + \text{Na}^{82}\text{Br} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_7^{82}\text{Br} + \text{NaBr}$ в водно-спиртовом растворе при 75 °C при начальных концентрациях (по данным Ю. Н. Шаповалова):

1 — $[\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}]_0 = 0,1\text{M}$; $[\text{NaBr}]_0 = 0,01\text{M}$;
2 — $[\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}]_0 = 0,1\text{M}$; $[\text{NaBr}]_0 = 0,1\text{M}$



Уравнения для обратимых реакций второго и более высоких порядков вырождаются в уравнения для реакций первого порядка также в случае, когда процесс проходит вблизи равновесия, т. е. $\bar{x} - x$ есть малая величина по сравнению с x и ее степенями выше первой можно пренебречь. С такими процессами, в частности, приходится сталкиваться при изучении кинетики быстропротекающих процессов релаксационными методами (см. § 2 гл. II). Если вместо удельной химической переменной x ввести переменную $\Delta x = x - \bar{x}$, то (IV.5) преобразуется к виду

$$\frac{d\Delta x}{dt} = k \prod_{i=1}^l ([A_i]_0 - a_i \bar{x} - a_i \Delta x)^{a_i} - k' \prod_{j=1}^m ([B_j]_0 + b_j \bar{x} + b_j \Delta x)^{b_j} = \\ = k \prod_{i=1}^l ([A_i] - a_i \Delta x)^{a_i} - k' \prod_{j=1}^m ([B_j] + b_j \Delta x)^{b_j}. \quad (\text{IV.56})$$

Если ограничиться членами, содержащими Δx в первой степени, то (IV.56) легко преобразуется к виду

$$\frac{d \Delta x}{dt} = k \prod_{i=1}^l [\bar{A}_i]^{a_i} - k' \prod_{j=1}^m [\bar{B}_j]^{b_j} - k \sum_{i=1}^l \frac{a_i \prod_{r=1}^l [\bar{A}_r]}{[\bar{A}_i]} \Delta x - k' \sum_{j=1}^m \frac{b_j \prod_{r=1}^m [\bar{B}_r]}{[\bar{B}_j]} \Delta x.$$

Поскольку $k = \prod_{i=1}^l [\bar{A}_i]^{a_i} = k' \prod_{j=1}^m [\bar{B}_j]^{b_j}$, то окончательно можно записать

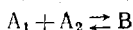
$$-\frac{d \Delta x}{dt} = \left(k \sum_{i=1}^l \frac{a_i \prod_{r=1}^l [\bar{A}_r]}{[\bar{A}_i]} + k' \sum_{j=1}^m \frac{b_j \prod_{r=1}^m [\bar{B}_r]}{[\bar{B}_j]} \right) \Delta x,$$

или после интегрирования и вынесения за скобку в показателе k' в виде

$$\Delta x = \Delta x_0 \exp \left[-k' \left(K \sum_{i=1}^l \frac{a_i \prod_{r=1}^l [\bar{A}_r]}{[\bar{A}_i]} + \sum_{j=1}^m \frac{b_j \prod_{r=1}^m [\bar{B}_r]}{[\bar{B}_j]} \right) t \right], \quad (IV.57)$$

где Δx_0 — значение Δx при $t = 0$. Таким образом, Δx убывает по экспоненциальному закону. Записывая изменение какого-либо свойства системы, линейно зависящего от Δx (флуоресценция, оптическая плотность), можно из полученной зависимости определить значение множителя при t в показателе экспоненты. Зная равновесные концентрации и константу равновесия K , нетрудно из величины этого множителя определить k' , а следовательно, и k .

Например, для процесса ассоциации—диссоциации



множитель при t в (IV.57) имеет вид

$$k_a \left(\frac{[A_1][A_2]}{[A_1]} + \frac{[A_1][A_2]}{[A_2]} \right) + k_d \frac{[B]}{[B]} = k_a ([\bar{A}_1] + [\bar{A}_2]) + k_d.$$

Величина $t = 1 / \{k_d + k_a ([\bar{A}_1] + [\bar{A}_2])\}$ представляет собой среднее время релаксации (время, в течение которого Δx , т. е. расстояние до положения равновесия, уменьшается в e раз).

Реакции третьего порядка

Кинетическое уравнение реакции третьего порядка в случае, если реакция идет между тремя веществами, имеет вид

$$\frac{dx}{dt} = k ([A_1]_0 - x) ([A_2]_0 - x) ([A_3]_0 - x) \quad (IV.58)$$

Это уравнение интегрируется методом разделения переменных

$$\frac{dx}{([A_1]_0 - x) ([A_2]_0 - x) ([A_3]_0 - x)} = k dt,$$

Разложение на простые дроби левой части этого соотношения приводит к уравнению

$$-x \left(\frac{[A_3]_0 - [A_2]_0}{[A_1]_0 - x} + \frac{[A_1]_0 - [A_3]_0}{[A_2]_0 - x} + \frac{[A_2]_0 - [A_1]_0}{[A_3]_0 - x} \right) = \\ = k ([A_3]_0 - [A_2]_0) ([A_1]_0 - [A_3]_0) ([A_2]_0 - [A_1]_0) dt,$$

что после интегрирования и подстановки начального условия $x = 0$ при $t = 0$ дает

$$\ln \left[\left(\frac{[A_1]_0 - x}{[A_1]_0} \right)^{[A_3]_0 - [A_2]_0} \left(\frac{[A_2]_0 - x}{[A_2]_0} \right)^{[A_1]_0 - [A_3]_0} \left(\frac{[A_3]_0 - x}{[A_3]_0} \right)^{[A_2]_0 - [A_1]_0} \right] = \\ = k ([A_3]_0 - [A_2]_0) ([A_1]_0 - [A_3]_0) ([A_2]_0 - [A_1]_0) t. \quad (IV.59)$$

Если в реакции принимают участие два вещества, причем по одному из них (A_2) реакция имеет второй порядок, то в случае соответствия между стехиометрическим и кинетическим уравнением последнее имеет вид

$$\frac{dx}{dt} = k ([A_1]_0 - x) ([A_2]_0 - 2x)^2.$$

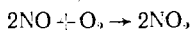
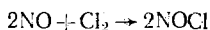
Разделение переменных и разложение левой части уравнения на простые дроби приводит к выражению

$$\left[\frac{1}{[A_1]_0 - x} - \frac{2}{[A_2]_0 - 2x} + \frac{2([A_1]_0 - [A_2]_0)}{([A_2]_0 - 2x)^2} \right] dx = k (2[A_1]_0 - [A_2]_0)^2,$$

что после интегрирования и подстановки начальных условий $x = 0$ при $t = 0$ дает

$$\ln \frac{[A_1]_0 ([A_2]_0 - 2x)}{[A_2]_0 ([A_1]_0 - x)} + \frac{2([A_1]_0 - [A_2]_0)x}{[A_2]_0 ([A_2]_0 - 2x)} = k (2[A_1]_0 - [A_2]_0)^2 t. \quad (IV.60)$$

Примером таких реакций могут служить тримолекулярные реакции с участием NO:



Аналогичное (IV.60) решение получается из уравнения (IV.58), если какие-либо две из начальных концентраций совпадают. Пусть, например, $[A_2]_0 = [A_3]_0$. Тогда

$$\frac{dx}{dt} = k ([A_1]_0 - x) ([A_2]_0 - x)^2, \quad (IV.61)$$

а решение имеет вид

$$\ln \frac{[A_1]_0 ([A_2]_0 - x)}{[A_2]_0 ([A_1]_0 - x)} + \frac{([A_1]_0 - [A_2]_0)x}{[A_2]_0 ([A_2]_0 - x)} = k ([A_1]_0 - [A_2]_0)^2 t. \quad (IV.62)$$

Наконец, если равны начальные концентрации всех трех веществ, то (IV.56) приводится к дифференциальному уравнению

$$\frac{dx}{dt} = k ([A]_0 - x)^3. \quad (IV.63)$$

Интегрирование (IV.63) приводит к выражению

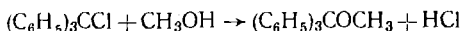
$$\frac{1}{([A]_0 - x)^2} - \frac{1}{[A]_0^2} = 2kt,$$

или в виде, разрешенном относительно x ,

$$x = [A]_0 \frac{\sqrt{1 + 2k[A]_0^2 t} - 1}{\sqrt{1 + 2k[A]_0^2 t}}.$$

Соотношения (IV.59) и (IV.60) в виде, разрешенном относительно x , записаны быть не могут.

В качестве примера реакции третьего порядка можно привести реакцию трифенилметилхлорида с метиловым спиртом. Стехиометрическое уравнение реакции



Эта реакция протекает по кинетическому закону третьего порядка, так как в элементарном акте принимает участие еще одна молекула CH_3OH , играющая роль катализатора. В рассматриваемом случае имеет место несоответствие кинетического и стехиометрического уравнений реакции и нужно пользоваться общим кинетическим уравнением для реакций простых типов (IV.6):

$$\frac{dx}{dt} = k \prod_{i=1}^l ([A_i]_0 - a_i x)^{n_i}.$$

Если обозначить через A_1 — трифенилметилхлорид, а через A_2 — метиловый спирт, то $a_1 = a_2 = 1$, $n_1 = 1$, $n_2 = 2$ и уравнение принимает вид

$$\frac{dx}{dt} = k ([A_1]_0 - x) ([A_2]_0 - x)^2,$$

т. е. совпадает с (IV.61). В табл. 30 приведены значения x — концентрации продукта реакции в разные моменты времени и значения константы скорости третьего

Таблица 30. Кинетика реакции трифенилметилхлорида (A_1) с метиловым спиртом (A_2) в бензоле при 25 °C
($[A_1]_0 = 0,106$ М; $[A_2]_0 = 0,054$ М)

t , мин	Концентрация продукта реакции $x \cdot 10^2$, М	k , М ⁻² ·мин ⁻¹ по формуле (IV.62)	t , мин	Концентрация продукта реакции $x \cdot 10^2$, М	k , М ⁻² ·мин ⁻¹ по формуле (IV.62)
168	0,91	0,220	1440	3,34	0,251
174	1,10	0,266	1510	3,45	0,269
418	1,81	0,234	1660	3,54	0,264
426	1,89	0,232	2890	4,18	0,293
444	2,07	0,277	2900	4,14	0,283
1150	3,18	0,276	3120	4,16	0,269
Среднее значение:					0,261 ($4,48 \cdot 10^{-3}$ М ⁻² ·с ⁻¹)

порядка k , вычисленные по формуле (IV.62). Удовлетворительное постоянство величины k по ходу реакции показывает, что рассматриваемая реакция действительно является реакцией третьего порядка.

§ 3. КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАКЦИИ ПРОСТЫХ ТИПОВ В РЕАКТОРЕ ИДЕАЛЬНОГО СМЕШЕНИЯ

Условие материального баланса для реакций, описываемых одним стехиометрическим уравнением, в реакторе идеального смешения

Кинетическое уравнение химического процесса не зависит от того, проводится реакция в открытой или замкнутой системе. Однако в открытой системе производная от концентрации по времени уже не является скоростью реакции, а соотношения (II.10) не могут быть использованы для установления связи между концентрациями компонентов реакционной смеси. Последнее, конечно, не означает, что концентрации компонентов реакционной смеси не зависят друг от друга. Для реактора объемом V , из которого отбирается реакционная смесь с объемной скоростью u , изменение концентрации какого-либо реагента в реакторе описывается дифференциальным уравнением

$$\frac{d[A_i]}{dt} = v_{A_i} + \frac{\Delta n_{A_i}}{V} - \frac{u}{V} [A_i], \quad (\text{IV.64})$$

где Δn_{A_i} — число молей реагента, поступающее в реактор объемом V в единицу времени.

Аналогично для продукта реакции

$$\frac{d[B_j]}{dt} = v_{B_j} + \frac{\Delta n_{B_j}}{V} - \frac{u}{V} [B_j]. \quad (\text{IV.65})$$

Поскольку для реакции, описываемой одним стехиометрическим уравнением,

$$-\frac{1}{a_i} v_{A_i} = \frac{1}{b_j} v_{B_j} = v,$$

где a_i , b_j — стехиометрические коэффициенты, то для любой пары компонентов A_i , $A_{i'}$ или A_i , B_j можно записать следующее уравнение:

$$\frac{d([A_i]/a_i - [A_{i'}/a_{i'}])}{dt} = \left(\frac{\Delta n_{A_i}}{a_i V} - \frac{\Delta n_{A_{i'}}}{a_{i'} V} \right) - \frac{u}{V} \left(\frac{[A_i]}{a_i} - \frac{[A_{i'}]}{a_{i'}} \right),$$

или

$$\frac{d([A_i]/a_i + [B_j]/b_j)}{dt} = \left(\frac{\Delta n_{A_i}}{a_i V} + \frac{\Delta n_{B_j}}{b_j V} \right) - \frac{u}{V} \left(\frac{[A_i]}{a_i} + \frac{[B_j]}{b_j} \right).$$

Интегрирование этих уравнений при начальных условиях при $t = 0$, $[A_i] = [A_i]_0$, $[B_j] = [B_j]_0$ ($[A_i]_0$ и $[B_j]_0$ — начальные концентрации компонентов в реакторе) приводит к соотношениям, связывающим между собой текущие концентрации компонентов реак-

ционной смеси:

$$\frac{[A_i]}{a_i} - \frac{[A_{i'}]}{a_{i'}} = \frac{\Delta n_{A_i}/a_i - \Delta n_{A_{i'}}/a_{i'}}{u} + \left(\frac{[A_i]_0}{a_i} - \frac{[A_{i'}]_0}{a_{i'}} - \frac{\Delta n_{A_i}/a_i - \Delta n_{A_{i'}}/a_{i'}}{u} \right) \exp(-ut/V); \quad (IV.66)$$

$$\frac{[A_i]}{a_i} + \frac{[B_j]}{b_j} = \frac{\Delta n_{A_i}/a_i + \Delta n_{B_j}/b_j}{u} + \left(\frac{[A_i]_0}{a_i} + \frac{[B_j]_0}{b_j} - \frac{\Delta n_{A_i}/a_i + \Delta n_{B_j}/b_j}{u} \right) \exp(-ut/V). \quad (IV.67)$$

Соотношения (IV.66) и (IV.67) позволяют, зная концентрацию одного из компонентов реакционной смеси, величины Δn_{A_i} , Δn_{B_j} , характеризующие поступление компонентов {реакционной смеси в реактор, и скорость отвода реакционной смеси из реактора, вычислить концентрации остальных компонентов в реакторе.

В частном случае, если все компоненты поступают в реактор из одного резервуара, в котором их концентрации равны $[A_i]_0$, $[B_j]_0$ (т. е. в реакторе в начальный момент времени находилась реакционная смесь из того же резервуара), $\Delta n_{A_i} = u [A_i]_0$, $\Delta n_{B_j} = u [B_j]_0$, и в этом случае множитель при $\exp(-ut/V)$ обращается в нуль, а (IV.66) и (IV.67) преобразуются в соотношения

$$\frac{[A_i]}{a_i} - \frac{[A_{i'}]}{a_{i'}} = \frac{[A_i]_0}{a_i} - \frac{[A_{i'}]_0}{a_{i'}},$$

$$\frac{[A_i]}{a_i} + \frac{[B_j]}{b_j} = \frac{[A_i]_0}{a_i} + \frac{[B_j]_0}{b_j}.$$

Кинетические закономерности реакций первого порядка в открытой системе

Уравнения, описывающие зависимость концентрации компонентов в реакторе от времени, в случае реактора идеального смешения существенно сложнее, чем в замкнутой системе. Поэтому ниже будет рассмотрен только простейший пример — односторонняя реакция первого порядка $A \rightarrow B$. Для этой реакции

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] + \frac{\Delta n_A}{V} - \frac{u}{V}[A]. \quad (IV.68)$$

Интегрирование этого уравнения приводит к выражению

$$[A] = \frac{\Delta n_A}{V(k+u/V)} + \left\{ [A]_0 - \frac{\Delta n_A}{V(k+u/V)} \right\} \exp[-(u/V+k)t]. \quad (IV.69)$$

Если в поступающем в реактор растворе отсутствует В, то (IV.67) принимает вид

$$[A] + [B] = \frac{\Delta n_A}{u} + \left([A]_0 - \frac{\Delta n_A}{u} \right) \exp(-ut/V)$$

и, следовательно,

$$[B] = \Delta n_A \left(\frac{1}{u} - \frac{1}{kV + u} \right) + \left([A]_0 - \frac{\Delta n_A}{u} \right) \exp \left(- \frac{u}{V} t \right) - \left[[A]_0 - \frac{\Delta n_A}{V(k + u/V)} \right] \exp \left[- (u/V + k) t \right]. \quad (IV.70)$$

Из (IV.69) и (IV.70) видно, что за время $t \gg V/u$ концентрации $[A]$ и $[B]$ достигают предельных постоянных значений. Это означает, что сумма скоростей расходования A за счет химической реакции и увода A вместе с реакционной смесью из реактора уравнивается со скоростью его поступления в реактор. Аналогично для B установление постоянной концентрации означает, что скорость его накопления в результате образования из A уравнивается со скоростью его увода из реактора. Такой режим получил название *стационарного режима*. Концентрации компонентов в стационарном режиме называются *стационарными концентрациями* и в дальнейшем обозначаются индексом «ст». Установление стационарного режима является важнейшей особенностью процессов, протекающих в открытых системах при постоянной скорости массопередачи.

Нахождение стационарных концентраций может быть выполнено без интегрирования уравнений (IV.68) путем приравнивания нулю производных от концентраций компонентов реакционной смеси. Так, стационарные концентрации $[A]_{ст}$ и $[B]_{ст}$ находятся из условий

$$-k[A]_{ст} + \frac{\Delta n_A}{V} - \frac{u}{V}[A]_{ст} = 0;$$

$$k[A]_{ст} - \frac{u}{V}[B]_{ст} = 0,$$

откуда

$$[A]_{ст} = \Delta n_A / (kV + u); \quad (IV.71)$$

$$[B]_{ст} = kV \Delta n_A / [u(kV + u)]. \quad (IV.72)$$

Такие же значения для $[A]_{ст}$ и $[B]_{ст}$ получаются из функций (IV.69) и (IV.70) при $t \rightarrow \infty$ после приведения подобных членов.

Из (IV.66) и (IV.67) следует, что в случае реакции, описываемой одним стехиометрическим уравнением, имеется однозначная связь между стационарными концентрациями компонентов в реакторе:

$$\frac{[A_i]_{ст}}{a_i} - \frac{[A_{i'}]_{ст}}{a_{i'}} = \frac{\Delta n_{A_i}/a_i - \Delta n_{A_{i'}}/a_{i'}}{u}; \quad (IV.73)$$

$$\frac{[A_i]_{ст}}{a_i} + \frac{[B_j]_{ст}}{b_j} = \frac{\Delta n_{A_i}/a_i + \Delta n_{B_j}/b_j}{u}. \quad (IV.74)$$

Если в реактор подается из резервуара со скоростью u реакционная смесь с концентрациями компонентов $[A_i]^0$, $[B_j]^0$, то, поскольку в этом случае $\Delta n_{A_i} = u[A_i]^0$ и $\Delta n_{B_j} = u[B_j]^0$, соотношения (IV.73)

и (IV.74) приводятся к виду

$$\frac{[A_i]_{ст} - [A_i']_{ст}}{a_i} = \frac{[A_i]^0 - [A_i']^0}{a_i};$$

$$\frac{[A_i]_{ст}}{a_i} + \frac{[B_j]_{ст}}{b_j} = \frac{[A_i]^0}{a_i} + \frac{[B_j]^0}{b_j}.$$

Как уже указывалось в § 2 гл. II, установление стационарного режима позволяет легко определить скорость процесса путем измерения концентрации компонента в реакторе при заданных условиях массопередачи. По известной скорости реакции и стационарной концентрации исходных веществ легко может быть определена константа скорости процесса. Для определения константы скорости реакции первого порядка можно пользоваться непосредственно соотношениями (IV.71) и (IV.72). Для случая, когда в реактор подается раствор с концентрацией исходного вещества $[A]^0$, (IV.71) и (IV.72) легко приводятся к виду

$$k = \frac{u}{V} \left(\frac{[A]^0}{[A]_{ст}} - 1 \right); \quad k = \frac{u}{V} \frac{[B]_{ст}/[A]^0}{1 - [B]_{ст}/[A]^0} \quad (IV.75)$$

Пример. Реакция термического распада этилацетата (А) в газовой фазе при 650 К сопровождается образованием уксусной кислоты (В) и этилена:



При проведении реакции в реакторе идеального смешения объемом $V = 330 \text{ см}^3$ и скорости подачи газовой смеси $u = 4,5 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ в системе устанавливается стационарная концентрация уксусной кислоты, равная 2,85 % от исходного этилацетата, т. е. $[B]_{ст}/[A]^0 = 0,0285$. Реакция проводится в большом избытке азота, так что изменением объема в реакции можно пренебречь.

Согласно (IV.75) константа скорости этой реакции равна

$$k = \frac{4,5}{330} \frac{0,0285}{1 - 0,0285} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}.$$

Стационарный режим в открытой системе

Одной из наиболее характерных особенностей реакций в открытых системах является установление в системе через некоторое время после начала реакции стационарных концентраций всех компонентов реакции, включая исходные вещества и продукты реакции (стационарный режим).

Существенно, что стационарная концентрация определяется только константами скоростей реакций, концентрациями веществ в подаваемом в реактор растворе, скоростью обмена открытой системы со средой u и объемом реактора V и не зависит от начальной концентрации компонентов реакции в открытой системе.

Стационарные концентрации, как показано в предыдущем разделе, можно определить, приравняв к нулю дифференциальные уравнения, описывающие изменение концентрации реагирующих

веществ и продуктов реакции:

$$\frac{d[A_i]}{dt} = v_0^{(i)} - v_p^{(i)} + \frac{\Delta n_{A_i}}{V} - \frac{u}{V} [A_i] = 0;$$

$$[A_i]_{\text{ст}} = \left(v_0^{(i)} - v_p^{(i)} + \frac{\Delta n_{A_i}}{V} \right) \frac{V}{u}. \quad (\text{IV.76})$$

Поскольку $v_0^{(i)}$ — скорость образования A_i и скорость его расходования $v_p^{(i)}$ зависят только от текущих концентраций всех A_i в системе и не зависят от начальной концентрации $[A_i]_0$ в растворе, величины $[A]_{\text{ст}}$ также не должны зависеть от начальных концентраций.

В качестве иллюстрации на рис. 67 приведены кинетические кривые для адипиновой кислоты, образующейся при окислении циклогексана в реакторе идеального смешения, снятые при разных начальных концентрациях адипиновой кислоты от 0 до 1,12 М. Во всех случаях через несколько часов в реакторе устанавливается одна и та же стационарная концентрация адипиновой кислоты 0,45 М.

Как следует из соотношения (IV.76), стационарная концентрация $[A]_{\text{ст}}$ должна зависеть от скорости обмена открытой системы со средой (рис. 68).

Зависимость стационарной концентрации от скорости подачи реагентов является одной из существенных характеристик процесса в открытой системе.

Для реакций простых типов характерно уменьшение стационарной концентрации продукта реакции и увеличение стационарной концентрации исходного вещества по мере увеличения скорости массообмена. Так, для реакции первого порядка дифференцирование (IV.71) по u при условии $\Delta n_A = u [A]^0$ дает

$$\frac{d[A]_{\text{ст}}}{du} = \frac{kV [A]^0}{(kV + u)^2} > 0,$$

т. е. стационарная концентрация A — $[A]_{\text{ст}}$ растет с увеличением скорости подачи.

Для продукта реакции B аналогично из (IV.72) получается

$$\frac{d[B]_{\text{ст}}}{du} = - \frac{kV [A]^0}{(kV + u)^2} < 0$$

и стационарная концентрация B падает с ростом u .

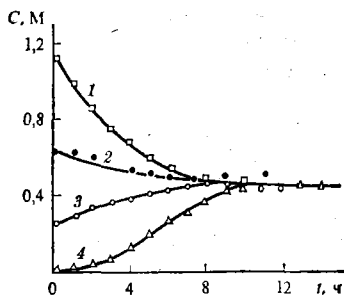


Рис. 67. Кинетические кривые накопления адипиновой кислоты при окислении циклогексана при 110 °С в реакторе идеального смешения объемом $V = 25,5 \text{ см}^3$ и скорости подачи циклогексана $6 \text{ см}^3/\text{ч}$ при начальных концентрациях (по данным Денисова Е. Т., Майзус З. К., Скибиды И. П., Н. М. Эмануэля):

1 — 1,12 М; 2 — 0,62 М; 3 — 0,35 М;
4 — 0,0

Интересной и одновременно очень важной особенностью открытых систем является возможность сколь угодно долгого поддержания термодинамически неравновесных концентраций в случае обратимых реакций.

Так, для обратимой реакции первого порядка



кинетические уравнения для накопления А и В в системе имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{d[A]}{dt} &= -k[A] + k'[B] + \frac{\Delta n_A}{V} - \frac{u}{V}[A], \\ \frac{d[B]}{dt} &= k[A] - k'[B] + \frac{\Delta n_B}{V} - \frac{u}{V}[B], \end{aligned}$$

Рис. 68. Кинетические кривые накопления адипиновой кислоты при окислении циклогексанона при 110 °С в реакторе идеального смешения объемом $V = 25,5 \text{ см}^3$ при начальной концентрации адипиновой кислоты 0,35 М и скоростях подачи циклогексанона (по данным Е. Т. Денисова, З. К. Майзус, И. П. Скибиды, Н. М. Эмануэля):

1 — 2 $\text{см}^3/\text{ч}$; 2 — 6 $\text{см}^3/\text{ч}$; 3 — 15 $\text{см}^3/\text{ч}$; 4 — 30 $\text{см}^3/\text{ч}$

где Δn_A и Δn_B — число молей А и В, поступающих в реактор.

Стационарные концентрации А и В, устанавливающиеся в открытой системе, определяются системой алгебраических уравнений

$$\begin{aligned} -k[A]_{\text{ст}} + k'[B]_{\text{ст}} + \frac{\Delta n_A}{V} - \frac{u}{V}[A]_{\text{ст}} &= 0; \\ k[A]_{\text{ст}} - k'[B]_{\text{ст}} + \frac{\Delta n_B}{V} - \frac{u}{V}[B]_{\text{ст}} &= 0. \end{aligned}$$

Решение этой системы приводит к соотношению

$$\frac{[B]_{\text{ст}}}{[A]_{\text{ст}}} = \frac{k(\Delta n_A + \Delta n_B) + \frac{u}{V}\Delta n_B}{k'(\Delta n_A + \Delta n_B) + \frac{u}{V}\Delta n_A}$$

Отношение стационарных концентраций А и В, следовательно, не равно константе равновесия реакции $K = k/k'$. Таким образом, в открытой системе, несмотря на протекание в ней химического процесса, могут сколь угодно долго поддерживаться термодинамически неравновесные концентрации веществ. Это положение, показанное на простейшем примере обратимой реакции первого порядка, сохраняется и в случае сложных химических процессов. Оно имеет исключительно важное значение для понимания процессов, протекающих в живых организмах, которые представляют собой термодинамически неравновесные системы, сохраняющиеся в стационарном состоянии только благодаря наличию обмена веществ с окружающей средой.

§ 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРЯДКА РЕАКЦИИ

При изучении кинетики химических реакций часто приходится решать задачу определения порядка реакции по отдельным компонентам или порядка реакции в целом. В § 2 настоящей главы приведен ряд соотношений, позволяющих определить, соответствует ли кинетическая кривая закону реакции первого, второго или третьего порядка. Однако, чтобы использовать эти соотношения, необходимо последовательно подставлять в них экспериментальные данные и выбирать, какое из соотношений выполняется. Кроме того, этот прием ничего не дает в случае, если порядок реакции превышает третий или является дробным.

В этом параграфе приводятся общие методы определения порядка реакции. Наиболее общим методом является использование соотношения

$$\lg v = \lg k + \sum_{i=1}^l n_i \lg [A_i], \quad (IV.77)$$

которое линейно относительно искомых величин $\lg k$ и n_i . Чтобы воспользоваться им, необходимо найти из эксперимента зависимость v от всех $[A_i]$, т. е. определить значения v при достаточно большом наборе значений $[A_1], [A_2], \dots, [A_l]$ (не меньше чем $l + 1$ набор значений).

Практически для реакции, протекающей в замкнутой системе или в реакторе идеального смешения и описываемой одним стехиометрическим уравнением, достаточно определить скорость по одному из компонентов как функцию концентрации этого компонента, так как значения остальных концентраций в замкнутой системе находятся с помощью соотношения (II.10), а в реакторе идеального смешения — с помощью (IV.67).

Зависимость v от $[A_i]$ может быть найдена непосредственно, если реакцию проводить в реакторе идеального смешения. Если из эксперимента находится зависимость концентрации какого-либо из компонентов от времени в замкнутой системе, то эта зависимость может быть легко преобразована в зависимость v ($[A_i]$) дифференцированием.

Широко используются для установления кинетического уравнения начальные скорости v_0 при различных наборах начальных концентраций $[A_i]_0$. Эта зависимость, естественно, имеет тот же вид, что и для скорости вообще:

$$\lg v_0 = \lg k + \sum_{i=1}^l n_i \lg [A_i]_0. \quad (IV.78)$$

Наиболее просто и точно задача определения порядка реакции по какому-либо компоненту решается, если скорость реакции может быть получена как функция концентрации только одного из реагентов. Это возможно при следующих условиях:

1. В реакции принимает участие одно исходное вещество.

2. В реакции участвует несколько исходных веществ, но концентрации всех веществ, кроме одного, не входят в кинетическое уравнение. Примером может служить уже упоминавшаяся реакция ацетона с I_2 , скорость которой в широком диапазоне концентрации I_2 не зависит от концентрации иода.

3. Скорость реакции зависит от концентрации одного реагента и катализатора. Так как концентрация катализатора остается постоянной по ходу реакции, то множитель, содержащий постоянную концентрацию катализатора, при определении порядка реакции по реагенту можно включить в константу скорости.

4. Концентрация всех реагентов, кроме одного, поддерживается постоянной каким-либо искусственным приемом. Например, проводя реакцию с участием иона OH^- как реагента (любая реакция щелочного гидролиза) при постоянном pH в присутствии какого-либо буфера или подтитровывая реакцию смесь, можно поддерживать $[OH^-]$ постоянной по ходу процесса.

5. Все реагенты, кроме того, порядок по которому определяется, берутся в большом избытке, в результате чего их концентрации мало изменяются по ходу реакции и могут рассматриваться как постоянные.

6. Из эксперимента находится зависимость начальной скорости от начальной концентрации одного из компонентов реакции при постоянном наборе начальных концентраций остальных компонентов.

В случаях (1) и (2) соотношения (IV.77) и (IV.78) преобразуются к виду

$$\begin{aligned} \lg v &= \lg k + n \lg [A]; \\ \lg v_0 &= \lg k + n \lg [A]_0. \end{aligned} \quad (IV.79)$$

В случаях (3) — (6)

$$\begin{aligned} \lg v &= \lg k_{\text{каж}} + n \lg [A]; \\ \lg v_0 &= \lg k_{\text{каж}} + n \lg [A]_0, \end{aligned} \quad (IV.80)$$

где A — компонент, концентрация которого варьируется в проводимой серии экспериментов; n — порядок по этому компоненту; $k_{\text{каж}}$ — кажущаяся константа скорости, не зависящая от $[A]$, но зависящая от концентрации остальных компонентов, влияющих на скорость реакции.

Соотношения (IV.79)—(IV.80) дают возможность определить константы скорости k или $k_{\text{каж}}$ и порядок реакции n из зависимости v от $[A]$ или v_0 от $[A]_0$ методом наименьших квадратов.

Приближенно можно определить порядок реакции по компоненту A по значениям v_0 при двух начальных концентрациях A , $[A]_{0,1}$ и $[A]_{0,2}$:

$$n = \frac{\lg (v_{0,2}/v_{0,1})}{\lg ([A]_{0,2}/[A]_{0,1})}. \quad (IV.81)$$

Второй широко используемый метод определения порядка реакции по какому-либо компоненту основан на сравнении времени $t_{\frac{1}{2}}$, в течение которого достигается определенная степень превращения

по этому компоненту ξ , при разных начальных концентрациях этого компонента. Для этого нужно располагать кинетическими кривыми расходования этого компонента в условиях постоянства концентрации остальных влияющих на скорость реакции компонентов. Метод, естественно, применим, если в превращении участвует один реагент и продукты реакции не влияют на скорость его превращения. В рассматриваемом случае

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n,$$

где k — истинная или кажущаяся константа скорости. При $n \neq 1$ интегрирование этого уравнения приводит к выражению

$$\frac{1}{n-1} \left\{ \left(\frac{[A]_0}{[A]} \right)^{n-1} - 1 \right\} = k [A]_0^{n-1} t, \quad (IV.82)$$

а поскольку $[A]/[A]_0^1$ — доля непрореагировавшего А, равна $1 - \xi$, то (IV.82) записывается в виде

$$\frac{1}{n-1} \left[\frac{1}{(1-\xi)^{n-1}} - 1 \right] = k [A]_0^{n-1} t. \quad (IV.83)$$

Из (IV.83) следует, что для двух кинетических кривых, снятых при разных значениях $[A]_0$, одинаковые значения ξ достигаются при одинаковых значениях $[A]_0^{n-1} t$. Следовательно,

$$\lg t_\xi + (n-1) \lg [A]_0 = \text{const}. \quad (IV.84)$$

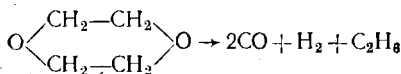
При $n = 1$ это соотношение также выполняется, поскольку, как отмечалось в § 2 этой главы, время t_ξ для реакции первого порядка не зависит от $[A]_0$. Порядок реакции определяется по (IV.84) из серии значений t_ξ , соответствующих различным значениям $[A]_0$ обработкой данных методом наименьших квадратов или по двум значениям t_ξ по формуле

$$n = 1 + \frac{\lg(t_{\xi, 1}/t_{\xi, 2})}{\lg([A]_{0, 2}/[A]_{0, 1})}. \quad (IV.85)$$

Можно определить порядок реакции, располагая одной кинетической кривой. Действительно, момент t_1 реакции, соответствующий доле превращения ξ_1 , можно рассматривать как начало новой реакции с начальной концентрацией А, равной $[A]_0(1 - \xi_1)$. Если определить время t_2 достижения концентрации $\xi_2 = 1 - (1 - \xi_1)^2$, то это эквивалентно проведению новой реакции с начальной концентрацией $[A]_0(1 - \xi_1)$ до той же глубины превращения ξ_1 . Поэтому к временам t_1 и $t_2 - t_1$ применимо (IV.84), если в качестве начальных концентраций принять $[A]_0$ и $[A]_0(1 - \xi_1)$. Следовательно,

$$n = 1 + \frac{\lg \frac{t_2 - t_1}{t_1}}{\lg \frac{[A]_0}{[A]_0(1 - \xi_1)}} = 1 + \frac{\lg \left(\frac{t_2 - t_1}{t_1} \right)}{\lg (1 - \xi_1)}. \quad (IV.86)$$

В качестве примера рассмотрим определение порядка реакции термического распада диоксана. Реакция идет по уравнению



На рис. 69 приведены кинетические кривые распада диоксана при двух различных начальных концентрациях: $[A]_{0,1} = 1,65 \cdot 10^{-2}$ М (кривая 1) и $[A]_{0,2} = 8,25 \cdot 10^{-3}$ М (кривая 2). По начальным прямолинейным участкам кинетических кривых можно определить начальную скорость реакции как $\Delta [A]/\Delta t$. Эта скорость соответственно равна $v_{0,1} = 7,4 \cdot 10^{-3}$ М/мин, $v_{0,2} = 2,6 \cdot 10^{-4}$ М/мин. Отсюда по (IV.81)

$$n = \frac{\lg \frac{2,6 \cdot 10^{-4}}{7,4 \cdot 10^{-3}}}{\lg \frac{8,25 \cdot 10^{-3}}{1,65 \cdot 10^{-2}}} = 1,51.$$

На этих же кривых отмечено время 50%-ного превращения, равное соответственно 13,4 и 19,0 мин. Согласно (IV.85)

$$n = 1 + \frac{\lg \frac{13,4}{19,0}}{\lg \frac{8,25 \cdot 10^{-3}}{1,65 \cdot 10^{-2}}} = 1,50.$$

Наконец, можно оценить порядок с помощью каждой из кинетических кривых, воспользовавшись соотношением (IV.86). В качестве значения ξ

можно, например, взять $\xi_1 = 0,4$. Время, отвечающее $\xi_1 = 0,4$ на первой кинетической кривой, равно 10 мин. Время, отвечающее

$$\xi_2 = 1 - (1 - 0,4)^2 = 0,64,$$

равно 22 мин. Отсюда

$$n = 1 + \frac{\lg \left(\frac{22}{10} - 1 \right)}{\lg 0,6} = 1,36.$$

Соответственно для второй кинетической кривой при $\xi_1 = 0,4$ $t_1 = 13$ мин, а при $\xi_2 = 0,64$ $t_2 = 30$ мин. Отсюда

$$n = 1 + \frac{\lg \left(\frac{30}{13} - 1 \right)}{\lg 0,6} = 1,525.$$

Таким образом, все описанные методы дают порядок реакции, близкий к 1,5.

Найденная $k_{\text{каж}}$ может быть далее использована для определения порядка реакции по другим компонентам. Пусть, например, скорость реакции зависит от концентрации компонентов A_1 и A_2 :

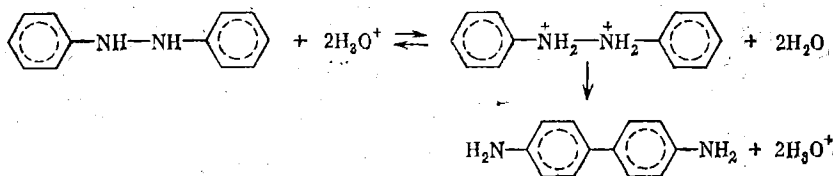
$$v = k [A_1]^{n_1} [A_2]^{n_2}.$$

Воспользовавшись одним из приемов, описанных выше, можно при постоянном $[A_2]$ найти n_1 и $k_{\text{каж}} = k [A_2]^{n_2}$. Проводя аналогич-

ные измерения $k_{\text{каж}}$ при нескольких значениях $[A_2]$, можно найти n_2 из полученной таким путем зависимости $k_{\text{каж}}$ от $[A_2]$ с помощью соотношения

$$\lg k_{\text{каж}} = \lg k + n_2 \lg [A_2].$$

Для иллюстрации можно привести реакцию бензидиновой перегруппировки. Эта реакция идет при участии двух ионов водорода, играющих роль катализатора:



При заданном рН среды эта реакция первого порядка по гидразобензолу и ее константа скорости может быть найдена любым из методов, описанных выше. Определяя константу скорости при различных значениях рН, можно по зависимости ее от концентрации H^+ найти порядок реакции по H^+ . На рис. 70 приведена зависимость $\lg k_{\text{каж}}$ от $\lg [H^+]$ при $0^\circ C$. Экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую линию, описываемую уравнением

$$\lg k_{\text{каж}} = 5,88 - 2,16 \lg [H^+],$$

т. е. порядок реакции по иону H^+ приблизительно равен 2.

Если определен порядок реакции по отдельным компонентам n_i , то суммарный порядок реакции находится простым сложением всех n_i . Можно, однако, его найти, не определяя порядок по отдельным компонентам, а используя некоторые особенности кинетического уравнения реакции простого типа.

Для дальнейшего рассмотрения вместо переменной x в уравнение (IV.6) удобно ввести безразмерную величину ξ , характеризующую степень превращения какого-либо из реагентов, например первого:

$$\xi = x/[A_1]_0.$$

Тогда дифференциальное уравнение (IV.6) преобразуется к виду

$$\frac{d\xi}{dt} = k [A_1]_0^{n-1} \prod_i (\alpha_{i,0} - a_i \xi)^{n_i},$$

где $\alpha_{i,0} = [A_i]_0/[A_1]_0$.

Интегрирование этого уравнения приводит к соотношению

$$F(\xi, \alpha_{i,0}) = k_1 [A_1]_0^{n-1} t.$$

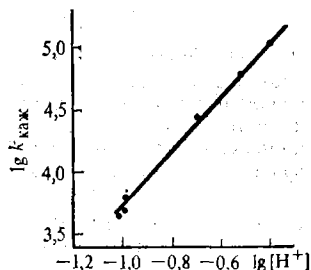


Рис. 70. Зависимость константы скорости $k_{\text{каж}}$ от концентрации H^+ (в логарифмических координатах) в реакции бензидиновой перегруппировки при $0^\circ C$ (по данным Хаммонда и Шайна)

Из этого соотношения следует, что если провести серию экспериментов при одинаковых соотношениях начальных концентраций реагентов $\alpha_{i,0}$, но разных абсолютных значениях этих концентраций, то одна и та же степень превращения ξ будет достигаться при одном и том же значении произведения $[A_1]_0^{n-1} t$. Частным случаем этого положения является независимость времени, в течение которого достигается определенная степень превращения, от начальной концентрации реагента в реакции первого порядка.

Поскольку $[A]_0^{n-1} t_\xi = \text{const}$, суммарный порядок реакции может быть определен из значений t_ξ при двух различных $[A_1]_0$ по формуле

$$n = 1 + \frac{\lg (t_{\xi, 2} / t_{\xi, 1})}{\lg ([A_1]_{0, 1} / [A_1]_{0, 2})}$$

Глава V

Кинетика сложных химических реакций

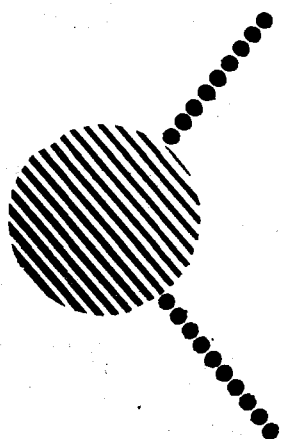


Схема реакции:

$$\sum_{n=1}^N x_{s,n} x_n = 0 \quad (s=1, 2, \dots, S)$$

Система кинетических и балансовых уравнений:

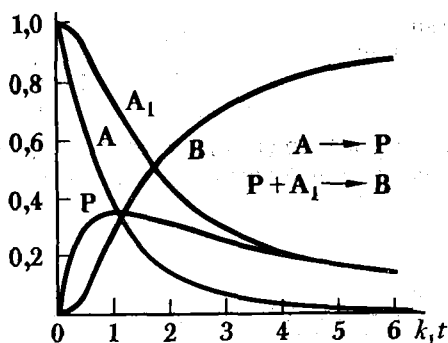
$$v^{(n)} = \sum_{s=1}^S x_{s,n} v_s \quad (N - J' \text{ соотношений})$$

$$\sum_{n=1}^N A_{n,j} v^{(n)} = 0 \quad (J' \text{ соотношений})$$

$\|x_{s,n}\|$ - стехиометрическая матрица

$\|A_{n,j}\|$ - матрица состава ранга J'

v_s - скорость стадии



Развитие во времени сложного химического процесса описывается системой дифференциальных уравнений, число которых равно числу независимых стадий. Численное интегрирование при известных значениях констант скоростей k_s стадий позволяет решить прямую задачу — найти зависимости концентраций от времени $C_k(t)$. Обратная задача — нахождение k_s из полученных в эксперименте зависимостей $C_k(t)$ — задача на минимизацию отклонений расчетных значений C_k от экспериментальных по значениям k_i и связана с поиском глобального минимума. Для активных промежуточных частиц выполняется квазистационарное приближение, предполагающее равенство скоростей образования и расходования. Оно позволяет заменить часть дифференциальных уравнений на алгебраические, что упрощает решение прямой и обратной задач.

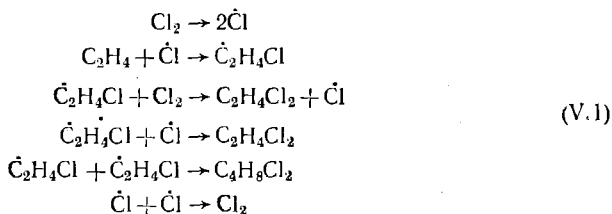
§ 1. СИСТЕМА КИНЕТИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ ХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА, СОСТОЯЩЕГО ИЗ НЕСКОЛЬКИХ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ СТАДИЙ

Схема сложного химического процесса

В начале гл. II уже указывалось, что реакции, как правило, не протекают путем одновременного взаимодействия всех частиц исходных веществ с прямым переходом их в продукты реакции, а состоят из нескольких элементарных стадий. Это прежде всего относится к реакциям, в которых в соответствии с их стехиометрическим уравнением участвует более двух частиц. Примерами таких реакций являются протекающая по схеме (II.2) реакция окисления ионов Fe^{2+} молекулярным кислородом, состоящая из семи элементарных стадий, и реакция окисления бензола смесью перекиси водорода и соли железа (II), протекающая по схеме (II.4), и состоящая из шести элементарных стадий.

Даже если в реакции участвуют одна или две частицы реагентов, в большом числе случаев реакция оказывается сложной, т. е. также проходит через ряд элементарных стадий. В качестве примера можно рассмотреть реакцию присоединения молекулярного хлора к этилену. Прямое взаимодействие между этиленом и Cl_2 запрещено по орбитальной симметрии и скорость его чрезвычайно мала. Если же в системе тем или иным путем (например, при действии света на Cl_2) образуются атомы \dot{Cl} , то процесс может пойти по цепному механизму. Атом \dot{Cl} легко присоединяется по двойной связи C_2H_4 с образованием свободного радикала \dot{C}_2H_4Cl . Этот свободный радикал может легко оторвать атом Cl от молекулы Cl_2 с образованием конечного продукта — $C_2H_4Cl_2$, в результате чего регенерируется свободный атом \dot{Cl} .

В результате этих двух стадий одна молекула C_2H_4 и одна молекула Cl_2 превращаются в молекулу продукта — $C_2H_4Cl_2$, а регенерированный атом \dot{Cl} вступает во взаимодействие со следующей молекулой этилена. Обе стадии имеют невысокие энергии активации (см. гл. III, § 7), и этот путь обеспечивает быстрое протекание процесса. С учетом возможности рекомбинации свободных атомов и свободных радикалов полная схема процесса может быть записана в виде



Для характеристики взаимосвязи между отдельными стадиями сложного химического процесса вводятся понятия: последовательные, параллельные и последовательно-параллельные стадии.

Две стадии называются *последовательными*, если частица, образующаяся в одной стадии, является исходной частицей в другой стадии. Например, в схеме (V.1) последовательными являются первая и вторая стадии.

Две стадии называются *параллельными*, если в обеих в качестве исходной принимает участие одна и та же частица. Например, в схеме (V.1) параллельными являются четвертая и пятая стадии.

Две стадии называются *последовательно-параллельными*, если они являются параллельными относительно одной и последовательными относительно другой из участвующих в этих стадиях частиц. Примером последовательно-параллельных стадий являются вторая и четвертая стадии схемы (V.1). По отношению к $\dot{\text{C}}\text{I}$ эти стадии являются параллельными, а по отношению к $\dot{\text{C}}_2\text{H}_4\text{Cl}$ — последовательными.

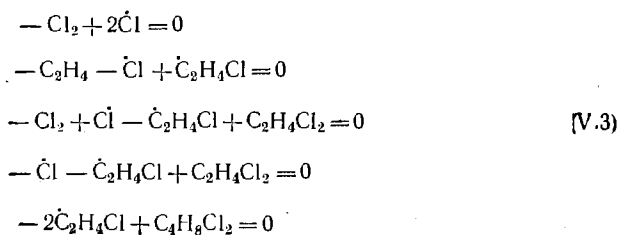
Несколько последовательных или последовательно-параллельных стадий могут образовывать цикл, т. е. приводить к образованию на последней из этих стадий какой-либо из частиц, расходуемых в первой стадии. Совокупность таких стадий называют *циклическим маршрутом*. Циклические маршруты играют фундаментальную роль в каталитических и цепных процессах. В схеме (V.1) циклический маршрут образуют вторая и третья стадии. На первой из этих стадий атомы хлора расходуются, а на второй вновь образуются в результате отрыва атома $\dot{\text{C}}\text{I}$ от молекулы Cl_2 свободным радикалом $\dot{\text{C}}_2\text{H}_4\text{Cl}$.

При рассмотрении общих свойств схем сложных химических реакций эти схемы удобно записывать в виде

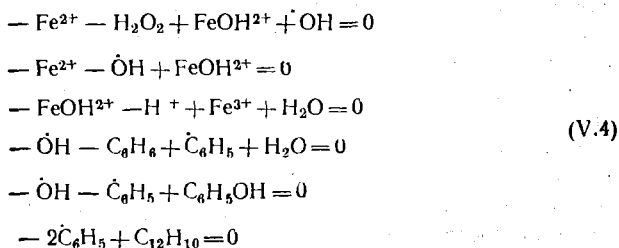
$$\sum_{n=1}^N x_{sn} X_n = 0 \quad (s=1, 2, \dots, S), \quad (\text{V.2})$$

где s — номер стадии; S — общее число стадий; n — номер компонента реакции; N — общее число компонентов; x_{sn} — стехиометрический коэффициент, с которым компонент X_n входит в s -ю стадию. При этом x_{sn} считается положительным для компонентов X_n , образующихся в s -й стадии, и отрицательным для компонентов, расходуемых в этой же стадии. Обратимые стадии или взаимно обратные реакции, как, например, фотохимическая диссоциация Cl_2 и рекомбинация атомов $\dot{\text{C}}\text{I}$ в схеме (V.1), записываются в виде одной стадии.

Так, схема реакции (V.1) в форме (V.2) имеет вид



а схема реакции (II.4)



Стехиометрические коэффициенты x_{sn} образуют прямоугольную матрицу стехиометрических коэффициентов (стехиометрическая матрица), в которой каждая строка соответствует определенной стадии, а каждый столбец — определенному компоненту. Для записи матрицы необходимо присвоить каждому компоненту свой порядковый номер. В дальнейшем первые номера будут присваиваться реагентам, следующие — продуктам реакции и последние — активным промежуточным частицам. Так, обозначая для схемы (V.3) $X_1 = \text{C}_2\text{H}_4$, $X_2 = \text{Cl}_2$, $X_3 = \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, $X_4 = \text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_2$, $X_5 = \dot{\text{C}}\text{I}$, $X_6 = \dot{\text{C}}_2\text{H}_4\text{Cl}$, можно записать стехиометрическую матрицу в виде

$$\{x_{sn}\} = \begin{vmatrix} 0 & -1 & 0 & 0 & 2 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & -1 & 1 \\ 0 & -1 & 1 & 0 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -2 \end{vmatrix}
 \tag{V.5}$$

Аналогично, обозначая $X_1 = \text{Fe}^{2+}$, $X_2 = \text{H}_2\text{O}_2$, $X_3 = \text{C}_6\text{H}_6$, $X_4 = \text{H}^+$, $X_5 = \text{FeOH}^{2+}$, $X_6 = \text{Fe}^{3+}$, $X_7 = \text{H}_2\text{O}$, $X_8 = \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, $X_9 = \text{C}_{12}\text{H}_{10}$, $X_{10} = \dot{\text{O}}\text{H}$, $X_{11} = \dot{\text{C}}_6\text{H}_5$, можно записать стехиометрическую матрицу для схемы (V.4) в виде

$$\{x_{sn}\} = \begin{vmatrix} -1 & -1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & -1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & -1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -2 \end{vmatrix}
 \tag{V.6}$$

На стехиометрические коэффициенты каждой стадии наложены жесткие ограничения, обусловленные тем, что должно сохраняться постоянным число атомов каждого из элементов, участвующих в этой стадии, а в случае реакций с участием ионов должен также сохраняться суммарный заряд. Если обозначить как A_{nj} число атомов j -го элемента в частице X_n , а A_{n0} — число единиц заряда этой частицы, то должны выполняться соотношения

$$\sum_{n=1}^N A_{nj}x_{sn} = 0 \quad (s=1, 2, \dots, S; j=0, 1, \dots, J),
 \tag{V.7}$$

где J — число элементов, участвующих в процессе. Коэффициенты A_{nj} также образуют прямоугольную матрицу, которая называется *молекулярной матрицей* или *матрицей состава*. Каждая строка этой матрицы соответствует определенному компоненту реакции, а каждый столбец — определенному элементу. Если в реакции участвуют заряженные частицы, то нужно ввести нулевой столбец, соответствующий числам единиц заряда. Если все компоненты реакции электронейтральны, вводить этот столбец не имеет смысла — он будет состоять только из нулей. Так, для реакции, описываемой схемой (V.3), присваивая индексы 1, 2 и 3 соответственно H, C и Cl, матрицу состава можно записать в виде

$$\|A_{nj}\| = \begin{vmatrix} 4 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \\ 4 & 2 & 2 \\ 8 & 4 & 2 \\ 0 & 0 & 1 \\ 4 & 2 & 1 \end{vmatrix} \quad (\text{V.8})$$

Аналогично для реакции, описываемой схемой (V.4), присвоив индексы 1, 2, 3 и 4 соответственно H, C, O, Fe, можно записать матрицу состава в виде

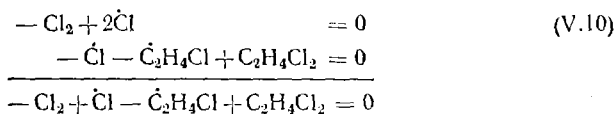
$$\|A_{nj}\| = \begin{vmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 6 & 6 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 2 & 1 & 0 & 1 & 1 \\ 3 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 6 & 6 & 1 & 0 \\ 0 & 10 & 12 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 5 & 6 & 0 & 0 \end{vmatrix} \quad (\text{V.9})$$

Каждая строка и каждый столбец матрицы представляют собой упорядоченный набор чисел. В принципе из K чисел можно построить K линейно независимых наборов, т. е. наборов, ни один из которых не может быть представлен как линейная комбинация других наборов. Число линейно независимых строк матрицы равно числу линейно независимых столбцов и называется *рангом матрицы*. Ранг матрицы, в соответствии со сказанным выше, не может быть больше, чем число строк или число столбцов матрицы. В линейной алгебре доказывается, что если матрица имеет ранг r , то существует по крайней мере один определитель порядка r , составленный из элементов строк и столбцов матрицы, отличный от нуля.

Например, ранг матрицы состава (V.9) не может быть выше 5, поскольку имеется всего пять столбцов. Легко убедиться, что определитель пятого порядка, составленный из первых четырех и седьмой строк матрицы, равен -12 , т. е. отличен от нуля. Следовательно, ранг матрицы (V.9) равен пяти, т. е. все столбцы матрицы линей-

но независимы. Ранг матрицы (V.8) не может быть больше трех. Однако очевидно, что первый и второй столбцы пропорциональны друг другу, т. е. линейно зависимы. Поэтому имеется всего два линейно независимых столбца и ранг матрицы равен двум. В данном случае смысл линейной зависимости первых двух столбцов очевиден — элементы С и Н во всех компонентах входят в соотношении 1 : 2, так как представлены во всех случаях фрагментом C_2H_4 одного и того же состава.

Ранг стехиометрической матрицы сложного химического процесса не может превышать число стадий S , равно как и число компонентов, участвующих в процессе N . Следовательно, число *линейно независимых стадий*, т. е. стадий, стехиометрическое уравнение ни одной из которых не может быть получено как линейная комбинация стехиометрических уравнений остальных стадий, не может быть выше N . Однако на стехиометрические коэффициенты каждой стадии наложены дополнительные ограничения (V.7). Число этих ограничений равно рангу матрицы состава J' . Поэтому число линейно независимых стадий не может превосходить $N - J'$. Например, в реакции окисления бензола смесью $H_2O_2 + Fe^{2+}$ $N = 11$, $J' = 5$ и, следовательно, число линейно независимых стадий не может быть больше 6. Нетрудно убедиться, что оно действительно равно шести, подсчитав, например, определитель шестого порядка, составленный из первых четырех, восьмого и девятого столбцов матрицы (V.6), который равен 1, т. е. отличен от нуля. Аналогично для схемы (V.3) ранг стехиометрической матрицы не может превышать $6 - 2 = 4$, поскольку число компонентов равно 6, а ранг матрицы состава равен 2. Таким образом, среди строк матрицы (V.5) имеются линейно зависимые и, следовательно, существует линейная зависимость между стадиями схемы (V.3). Действительно, легко убедиться, что третья стадия может быть записана как сумма первой и четвертой стадий:



Система кинетических уравнений сложного химического процесса

Для каждой стадии можно ввести понятие скорости стадии как числа элементарных актов в единице объема в единицу времени, протекающих по стехиометрическому уравнению стадии. Если стадия обратима, то принято считать скоростью стадии разность скоростей прямого v_s^+ и обратного v_s^- элементарных процессов:

$$v_s = v_s^+ - v_s^- \quad (V.11)$$

Выражения для v_s^+ и v_s^- , а тем самым и для v_s определяются стехиометрическим уравнением стадии и легко записываются в виде линейных функций констант скорости стадии и степенных функций

концентраций компонентов $[X_n]$. Например, для хлорирования этилена скорости стадий могут быть записаны в виде

$$\begin{aligned} v_1 &= k_1 [Cl_2] - k_{-1} [\dot{Cl}]^2; & v_2 &= k_2 [\dot{Cl}] [C_2H_4]; \\ v_3 &= k_3 [Cl_2] [\dot{C}_2H_4Cl]; & v_4 &= k_4 [\dot{Cl}] [\dot{C}_2H_4Cl]; \\ v_5 &= k_5 [\dot{C}_2H_4Cl]^2. \end{aligned} \quad (V.12)$$

Непосредственно из экспериментальных данных по кинетике сложного химического процесса измеряются не скорости отдельных стадий v_s , а скорости реакции по определенному компоненту $v^{(n)}$. Величины v_s и $v^{(n)}$ можно легко связать между собой, если принять положение о *независимом протекании элементарных реакций*. Согласно этому положению константа скорости элементарной химической реакции не зависит от того, протекают ли в данной системе одновременно другие элементарные реакции.

Положение о независимом протекании элементарных реакций вытекает из выражения для константы скорости, полученного по теории переходного состояния. В это выражение входят только температура и параметры, характеризующие частицы реагентов и активированный комплекс, — масса, моменты инерции, частоты колебаний, нулевые энергии, коэффициенты активности. Все эти параметры не зависят от того, протекает ли одновременно в той же системе еще какой-либо химический процесс.

В то же время это положение может не выполняться, если нарушены некоторые условия, лежащие в основе теории переходного состояния, в первую очередь если в результате каких-либо параллельных процессов в системе нарушается распределение Максвелла — Больцмана.

При дальнейшем рассмотрении принимается, что реакции протекают без нарушения распределения Максвелла — Больцмана и, следовательно, положение о независимом протекании элементарных реакций выполняется. В этом случае скорость реакции по компоненту X_n , $v^{(n)}$ равна алгебраической сумме скоростей его образования и расходования во всех стадиях и может быть записана в виде

$$v^{(n)} = \sum_{s=1}^S x_{sn} v_s \quad (n=1, 2, \dots, N), \quad (V.13)$$

Умножение каждой скорости $v^{(n)}$ на множитель A_{nj} матрицы состава с суммированием по n с учетом (V.7) дает

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^N A_{nj} v^{(n)} &= \sum_{n=1}^N A_{nj} \sum_{s=1}^S x_{sn} v_s = \\ &= \sum_{s=1}^S \left(\sum_{n=1}^N A_{nj} x_{sn} \right) v_s = 0 \quad (j=1, 2, \dots, J). \end{aligned}$$

Таким образом, существует J линейных соотношений между скоростями $v^{(n)}$. Среди этих соотношений могут быть и линейно зависимые, если ранг матрицы состава $J' < J$. Число независимых

скоростей по отдельным компонентам равно, следовательно, $N - J'$. Так, в реакции окисления бензола смесью $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$ существует шесть линейно независимых скоростей по отдельным компонентам. Остальные скорости могут быть выражены через эти шесть. Аналогично в реакции присоединения Cl_2 к этилену, где $J' = 2$, а $N = 6$, число линейно независимых скоростей равно 4.

Окончательно можно записать N соотношений для скоростей $v^{(n)}$ по отдельным компонентам в виде

$$v^{(n)} = \sum_{s=1}^S x_{sn} v_s \quad (N - J' \text{ соотношений}), \quad (\text{V.14})$$

$$\sum_{n=1}^N A_{nj} v^{(n)} = 0 \quad (J' \text{ соотношений}). \quad (\text{V.15})$$

Часто в литературе по химической кинетике (V.7), (V.14), (V.15) записывают в виде матричных уравнений. В этом случае наборы скоростей v_s и $v^{(n)}$ также представляют в виде матриц, состоящих из одного столбца. Такие матрицы обычно называют векторами (вектор-столбец) и обозначают соответственно \vec{v}_s и $\vec{v}^{(n)}$. В соответствии с правилами перемножения матриц (V.7) запишется в виде

$$\|x_{sn}\| \cdot \|A_{nj}\| = \|0\|, \quad (\text{V.16})$$

где $\|0\|$ — нулевая матрица, состоящая из одних нулей (она имеет S строк и J столбцов).

Соотношение (V.14) записывается в виде

$$\vec{v}^{(n)} = x_{ns} \vec{v}_s, \quad (\text{V.17})$$

где $\|x_{ns}\|$ — транспонированная матрица $\|x_{sn}\|$ (операция транспонирования матрицы состоит в том, что ее строки записываются в виде столбцов, а столбцы — в виде строк). Очевидно, что если произведение матриц равно нулевой матрице, то и произведение транспонированных матриц также равно нулевой матрице. Поэтому

$$\|A_{jn}\| \|x_{ns}\| = \|0\|,$$

где $\|A_{jn}\|$ — транспонированная матрица $\|A_{nj}\|$. Умножение (V.17) слева на $\|A_{jn}\|$ приводит к соотношению

$$\|A_{jn}\| \vec{v}^{(n)} = \|A_{jn}\| \|x_{ns}\| \vec{v}_s = \|0\| \vec{v}_s = \vec{0},$$

где $\vec{0}$ — столбец из J нулей. Это соотношение представляет собой матричную форму записи (V.15).

Поскольку скорость каждой стадии v_s представляет собой произведение константы скорости на степенную функцию концентрации или, в случае обратимой стадии, разность двух таких произведений, то согласно (V.14) $v^{(n)}$ является функцией набора значений констант скорости стадии $k_1, k_{-1}, \dots, k_S, k_{-S}$ и концентраций компонентов реакционной смеси $[X_1], [X_2], \dots, [X_N]$. Ниже для краткости эти наборы будут обозначаться \vec{k}_s и $[\vec{X}_n]$. Следовательно,

$$v^{(n)} = f_n(\vec{k}_s, [\vec{X}_n]), \quad (\text{V.18})$$

причем f_n есть линейная функция констант скорости стадий и степенная функция концентраций. Соотношения (V.18), описывающие зависимость скоростей реакции по отдельным компонентам от концентрации этих компонентов, представляют собой систему кинетических уравнений сложного химического процесса.

Например, для схемы (V.1) с учетом (V.12) можно записать (V.14) в виде

$$v^{(1)} = -k_2 [C_2H_4] [\dot{C}l];$$

$$v^{(2)} = -k_1 [Cl_2] + k_{-1} [\dot{C}l]^2 - k_3 [Cl_2] [\dot{C}_2H_4Cl];$$

$$v^{(3)} = 2k_1 [Cl_2] - 2k_{-1} [\dot{C}l]^2 - k_2 [C_2H_4] [\dot{C}l] + k_3 [Cl_2] [\dot{C}_2H_4Cl] - k_4 [\dot{C}_2H_4Cl] [\dot{C}l];$$

$$v^{(6)} = k_2 [C_2H_4] [\dot{C}l] - k_3 [Cl_2] [\dot{C}_2H_4Cl] - k_4 [\dot{C}_2H_4Cl] [\dot{C}l] - 2k_5 [\dot{C}_2H_4Cl]^2,$$

а (V.15) — в виде

$$v^{(1)} + v^{(3)} + 2v^{(4)} + v^{(6)} = 0;$$

$$2v^{(2)} + 2v^{(3)} + 2v^{(4)} + v^{(5)} + v^{(6)} = 0.$$

В качестве коэффициентов A_{nj} взяты второй и третий столбцы матрицы (V.8) причем поскольку все коэффициенты второго столбца кратны 2, то проведено сокращение этого общего множителя.

Можно, конечно, при написании системы кинетических уравнений для хлорирования этилена выбрать другую комбинацию четырех линейно независимых скоростей. В то же время неправильно было бы в качестве четырех кинетических уравнений выбрать таковые для $v^{(1)}$, $v^{(3)}$, $v^{(4)}$ и $v^{(6)}$, поскольку эти скорости линейно зависимы, т. е. система кинетических уравнений фактически содержала бы всего три уравнения и была бы неполной.

В замкнутой системе для гомофазного процесса, протекающего при постоянном объеме, когда скорости по отдельным компонентам могут быть записаны в виде производных от концентрации по этим компонентам, система $N - J'$ кинетических уравнений (V.14) с учетом (V.18) преобразуется в систему дифференциальных уравнений

$$\frac{d[X_n]}{dt} = I_n(k_s, [X_n]) \quad (N - J' \text{ соотношений}), \quad (V.19)$$

а соотношения (V.15) могут быть проинтегрированы и записаны в виде

$$\sum_{n=1}^N A_{nJ'} ([X_n] - [X_n]_0) = 0 \quad (J' \text{ соотношений}), \quad (V.20)$$

где $[X_n]_0$ — начальные концентрации компонентов X_n . Эти соотношения являются уравнениями материального баланса процесса.

В совокупности (V.19) и (V.20) образуют систему $N - J'$ дифференциальных и J' алгебраических уравнений, которая при заданных начальных условиях $[X_n] = [X_n]_0$ при $t = 0$ дает полное описание зависимостей концентраций компонентов реакции от времени. С помощью (V.20) нетрудно выразить те J' функции $[X_n]$, которые не входят в левые части (V.19), через остальные $N - J'$ функций $[X_n]$ и, подставив эти выражения в (V.19), превратить их в систему $N - J'$ обыкновенных дифференциальных уравнений первого по-

рядка с $N - J'$ неизвестными функциями времени. Интегрирование этой системы уравнений приводит к уравнениям кинетических кривых для компонентов реакции:

$$[X_n] = F_n(\bar{k}_s, [\bar{X}_n]_0, t) \quad (N - J' \text{ функций}). \quad (V.21)$$

С помощью уравнений материального баланса (V.20) можно найти уравнения кинетических кривых для J' остальных компонентов.

Из сказанного следует, что система дифференциальных уравнений, которую нужно проинтегрировать для нахождения уравнений кинетических кривых всех компонентов реакции, содержит столько дифференциальных уравнений, сколько имеется линейно независимых стадий в схеме рассматриваемого химического процесса.

Так, схема процесса хлорирования этилена содержит четыре линейно независимых стадии и ей соответствует система четырех дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{d[C_2H_4]}{dt} &= -k_2 [C_2H_4] [\dot{Cl}]; \\ \frac{d[Cl_2]}{dt} &= -k_1 [Cl_2] + k_{-1} [\dot{Cl}]^2 - k_3 [Cl_2] [\dot{C}_2H_4Cl]; \\ \frac{d[\dot{Cl}]}{dt} &= 2k_1 [Cl_2] - 2k_{-1} [\dot{Cl}]^2 - k_2 [C_2H_4] [\dot{Cl}] + k_3 [Cl_2] [\dot{C}_2H_4Cl] - k_4 [\dot{C}_2H_4Cl] [\dot{Cl}]; \\ \frac{d[\dot{C}_2H_4Cl]}{dt} &= k_2 [C_2H_4] [\dot{Cl}] - k_3 [Cl_2] [\dot{C}_2H_4Cl] - \\ &\quad - k_4 [\dot{C}_2H_4Cl] [\dot{Cl}] - 2k_5 [\dot{C}_2H_4Cl]^2. \end{aligned} \quad (V.22)$$

Если реакция проходит в смеси, содержащей только этилен и хлор, то систему дифференциальных уравнений (V.22) нужно интегрировать при начальных условиях при $t = 0$

$$[C_2H_4] = [C_2H_4]_0, [Cl_2] = [Cl_2]_0, [C_2H_4\dot{Cl}] = [\dot{Cl}] = [C_2H_4Cl_2] = [C_4H_8Cl_2] = 0.$$

В рассматриваемом случае правая часть (V.22) не содержит концентрации $C_2H_4Cl_2$ и $C_4H_8Cl_2$ и поэтому (V.22) можно проинтегрировать, не прибегая к уравнениям материального баланса. Интегрирование приведет к четырем функциям вида

$$[X_n] = F_n(k_1, k_{-1}, k_2, k_3, k_4, k_5, [C_2H_4]_0, [Cl_2]_0, t) \quad (n = 1, 2, 5, 6)$$

(индексы компонентов соответствуют введенным ранее).

Уравнения кинетических кривых для продуктов реакции $C_2H_4Cl_2$ и $C_4H_8Cl_2$ могут быть выражены через уравнения кинетических кривых других компонентов с помощью уравнений материального баланса:

$$[C_2H_4] - [C_2H_4]_0 + [C_2H_4Cl_2] + 2[C_4H_8Cl_2] + [\dot{C}_2H_4Cl] = 0;$$

$$2[Cl_2] - 2[Cl_2]_0 + 2[C_2H_4Cl_2] + 2[C_4H_8Cl_2] + [\dot{Cl}] + [\dot{C}_2H_4Cl] = 0.$$

Из этих уравнений следует, что

$$[C_2H_4Cl_2] = [C_2H_4] - [C_2H_4]_0 - 2([Cl_2] - [Cl_2]_0) - [\dot{Cl}];$$

$$[C_4H_8Cl_2] = [Cl_2] - [Cl_2]_0 - ([C_2H_4] - [C_2H_4]_0) + \frac{1}{5} [\dot{Cl}] - \frac{1}{2} [\dot{C}_2H_4Cl].$$

Прямая задача в кинетике сложных химических реакций

Кинетика сложных реакций, как и кинетика реакций простых типов, имеет дело с двумя основными типами задач — прямой и обратной.

К прямым относятся задачи, в которых константы скорости отдельных стадий k_s и k_{-s} известны. При этом, как и в предыдущей главе, рассматриваются процессы, протекающие при постоянных внешних условиях, в первую очередь при постоянной температуре, так что константы скорости всех стадий не изменяются по ходу процесса.

Различные варианты прямой задачи сводятся к расчетам с помощью функций (V.21), т. е. уравнений кинетических кривых компонентов реакции. Сами эти функции могут быть найдены интегрированием системы обыкновенных дифференциальных уравнений, описывающих кинетику рассматриваемого процесса. Это интегрирование практически всегда выполнимо, по крайней мере численно, для любого набора значений начальных концентраций, поскольку все k_s и k_{-s} по определению известны. Численное интегрирование проводят на ЭВМ по стандартным программам.

Очевидно, что зная функции (V.21) для всех компонентов реакции, можно без труда ответить на те два вопроса, которые ставились в прямой задаче для реакции простых типов — найти концентрацию любого компонента в момент времени t и найти время, необходимое для того, чтобы концентрация некоторого компонента достигла желаемого значения.

Однако в кинетике сложных реакций знание констант скорости стадий позволяет находить и некоторые другие существенные характеристики процесса.

Часто целью химического превращения является получение того или иного промежуточного или конечного продукта. В этом случае важной характеристикой процесса является *выход целевого продукта*, интересующего исследователя, т. е. отношение количества этого продукта в определенный момент времени к тому количеству, которое образовалось бы при полном превращении исходных веществ в этот продукт. Для реакции в замкнутой системе при постоянном объеме это отношение можно заменить отношением соответствующих концентраций.

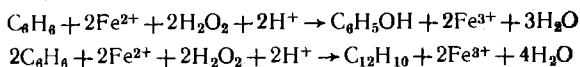
Если стехиометрическое уравнение процесса, приводящего к образованию целевого продукта, записать в виде

$$\sum x_i X_i = 0,$$

то для случая, когда исходные вещества взяты в количествах, пропорциональных их стехиометрическим коэффициентам (т. е. когда для всех исходных веществ отношения $[X_{i0}]/x_i$ одинаковы), выход целевого продукта X_p , ξ_p определится как

$$\xi_p = \frac{[X_p]}{x_p} : \frac{[X_i]_0}{|x_i|} = \frac{|x_i|}{x_p} \frac{[X_p]}{[X_i]_0}. \quad (\text{V.23})$$

Например, в реакции окисления бензола смесью H_2O_2 и соли Fe^{2+} (концентрация бензола полагается достаточно низкой, чтобы он был полностью растворен) продуктами являются фенол и дифенил. Они образуются в соответствии со стехиометрическими уравнениями (II.5) и (II.6):



Следовательно, если C_6H_6 , Fe^{2+} , H_2O_2 взяты в молярном соотношении 1 : 2 : 2, то выход фенола можно определить как

$$\zeta_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}} = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]}{[\text{C}_6\text{H}_6]_0} = 2 \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]}{[\text{Fe}^{2+}]_0} = 2 \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]}{[\text{H}_2\text{O}_2]_0}.$$

Выход дифенила для реакционной смеси, в которой начальные концентрации C_6H_6 , Fe^{2+} и H_2O_2 взяты в эквимольном соотношении, запишется в виде

$$\zeta_{\text{C}_{12}\text{H}_{10}} = 2 \frac{[\text{C}_{12}\text{H}_{10}]}{[\text{C}_6\text{H}_6]_0} = 2 \frac{[\text{C}_{12}\text{H}_{10}]}{[\text{Fe}^{2+}]_0} = 2 \frac{[\text{C}_{12}\text{H}_{10}]}{[\text{H}_2\text{O}_2]_0}.$$

Если же для исходных веществ $[X_i]_0/x_i$ не одинаковы, то какой-либо компонент X_r является лимитирующим (характеризуется наименьшим значением $[X_r]_0/x_r$). В этом случае выход чаще всего определяют как отношение (V.23) для лимитирующего компонента:

$$\zeta_p = \frac{x_r}{x_p} \frac{[X_p]}{[X_r]_0}. \quad (\text{V.24})$$

Например, если в указанном примере H_2O_2 и Fe^{3+} взяты в избытке, то выходы фенола и дифенила следует определять как

$$\zeta_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}} = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]}{[\text{C}_6\text{H}_6]_0}, \quad \zeta_{\text{C}_{12}\text{H}_{10}} = \frac{2[\text{C}_{12}\text{H}_{10}]}{[\text{C}_6\text{H}_6]_0}.$$

В реакциях простых типов выход целевого продукта монотонно возрастает во времени, стремясь к предельному значению 1 (100 %) в необратимых реакциях и к равновесному значению в обратимых. Равновесный выход рассчитывается из начальных концентраций компонентов и константы равновесия, т. е. определяется составом исходной смеси и термодинамической характеристикой реакции.

В сложных реакциях предельный выход (при $t = \infty$) целевого конечного продукта превращения $(\zeta_p)_\infty$ может оказаться меньше единицы, даже если все стадии процесса необратимы, из-за параллельно протекающих побочных реакций с расходом лимитирующего компонента. Если же целевым является промежуточное соединение, то его концентрация в реакционной смеси может проходить через максимум. В этом случае представляет интерес определить время t_{max} , при котором достигается эта максимальная концентрация, и максимальный выход промежуточного соединения $(\zeta_p)_{\text{max}}$. Все эти величины находят с помощью функций (V.21). Предельный выход, очевидно, определится как значение ζ_p при $t = \infty$:

$$(\zeta_p)_\infty = \frac{|x_r| F_p(k_i, [\bar{X}_n]_0, t = \infty)}{x_p [X_r]_0} \quad (\text{V.25})$$

Время t_{\max} для промежуточного продукта находят как значение t , удовлетворяющее условию максимума

$$\left(\frac{\partial F_p(\bar{k}_s, [\bar{X}_n]_0, t)}{\partial t} \right)_{t=t_{\max}} = 0. \quad (\text{V.26})$$

Наконец, $(\zeta_p)_{\max}$ находят подстановкой $t = t_{\max}$ в (V.26):

$$(\zeta_p)_{\max} = \frac{|x_r| F_p(\bar{k}_s, [\bar{X}_n]_0, t_{\max})}{x_p [X_r]_0}. \quad (\text{V.27})$$

Значения $(\zeta_p)_\infty$ для конечного продукта и $(\zeta_p)_{\max}$ и t_{\max} для промежуточного соединения зависят от констант скорости стадий, т. е. от условий проведения процесса, и от начальных концентраций компонентов, т. е. от состава исходной реакционной смеси. С помощью этих функций, поэтому можно решать различные задачи на оптимизацию временных условий и состава реакционной смеси с целью получения максимального выхода целевых соединений.

Обратная задача в кинетике сложных реакций

Обратная задача состоит в нахождении набора значений констант скорости стадий \bar{k}_s из экспериментальных данных по кинетике процесса. Эти данные могут представлять собой кинетические кривые для компонентов реакции, т. е. зависимости $[X_n](t)$ при одном или нескольких заданных наборах начальных концентраций $[X_n]_0$. Если кинетические кривые определены с достаточно высокой степенью точности, то из них могут быть получены значения скоростей реакций по компонентам $v^{(n)}$, соответствующие определенным наборам концентраций компонентов $[\bar{X}_n]$, т. е. зависимость $v^{(n)}([\bar{X}_n])$. Эту же зависимость можно получить, проводя исследуемый процесс в реакторе идеального смешения.

Чаще всего в кинетике сложных реакций при решении обратной задачи имеют дело именно с этими двумя типами экспериментальных данных. Однако в некоторых специальных случаях для решения обратной задачи пользуются и другими величинами, характеризующими процесс. Так, при решении обратной задачи для системы последовательных реакций можно использовать максимальный выход промежуточного соединения $(\zeta_p)_{\max}$ и время достижения максимального выхода t_{\max} . При решении обратной задачи для параллельных реакций в ряде случаев полезной величиной оказывается предельный выход продуктов реакции $(\zeta_B)_\infty$. Примеры использования этих величин приведены в следующих параграфах.

Если определению подлежат S' констант скорости (эта величина равна числу стадий S плюс число обратимых стадий), то в принципе для решения обратной задачи достаточно иметь S' соотношений между находимыми в эксперименте величинами, включающих искомые константы скорости. Это могут быть функции (V.21)

$$[X_n]_z = F_n(\bar{k}_s, [\bar{X}_n]_{0,z}, t_z),$$

(где $[X_n]_z$ — концентрация компонента X_n в момент времени t_z в эксперименте, проведенном при наборе значений начальных концентраций компонентов $[\bar{X}_n]_{0,z}$) или функции (V.18):

$$v_z^{(n)} = f_n(\bar{k}_s, [\bar{X}_n]_z),$$

где $v_z^{(n)}$ — скорость реакции по компоненту X_n при концентрациях компонентов в реакционной смеси, характеризуемых набором величин $[\bar{X}_n]_z$. В обоих случаях z — номер эксперимента. В последнем случае константы скорости являются решением системы S' уравнений, линейных относительно искомого констант скорости k_s, k_{-s} .

Практически, однако, таким способом можно получить разумные оценки констант скорости лишь для реакций с небольшим числом стадий, при очень высокой точности измерений и при специальном выборе диапазона измеряемых величин, в котором последние обладают высокой чувствительностью к значениям искомого кинетических параметров. Реально используют результаты значительно большего числа измерений $Z \gg S'$. Задача при этом сводится к нахождению набора значений k_s, k_{-s} , наилучшим образом описывающих всю полученную серию экспериментальных данных.

Для некоторой конкретизации последующее рассмотрение будет проведено на примере решения обратной задачи из кинетических кривых для одного или нескольких компонентов реакции. Все сказанное ниже легко перенести на случай нахождения констант скорости из зависимости $v^{(n)}([\bar{X}]_n)$ или других экспериментальных зависимостей.

Под отдельной экспериментальной точкой ниже понимается совокупность величин $[X_n]_z, [\bar{X}_n]_{0,z}, t_z$, где $[X_n]_z$ — концентрация компонента X_n , измеренная в момент времени t_z от начала реакции в реакционной смеси, начальный состав которой характеризуется набором значений концентраций компонентов $[\bar{X}_n]_{0,z}$. Для каждой экспериментальной точки можно сопоставить измеренное значение $[X_n]_z$ с ожидаемым значением, полученным либо подстановкой значений $[X_n]_{0,z}, t_z$ в соответствующую функцию $F_n(\bar{k}_s, [\bar{X}_n]_{0,z}, t)$ (V.21), если эта функция может быть записана через элементарные или какие-либо специальные табулированные функции, либо численным интегрированием системы дифференциальных уравнений (V.19) при некотором заданном наборе значений констант скорости стадий \bar{k}_s . Естественно, что ожидаемое значение будет отличаться от найденного экспериментально прежде всего потому, что выбранный набор значений \bar{k}_s скорее всего не соответствует истинным значениям для рассматриваемого процесса, а также в результате неизбежных погрешностей измерений. Отклонение найденного значения $[X_n]_z$ от ожидаемого для каждой экспериментальной точки будет функцией \bar{k}_s :

$$\Delta_z = |[X_n]_z - F_n(\bar{k}_s, [\bar{X}_n]_{0,z}, t_z)| = \Delta_z(\bar{k}_s),$$

Чтобы охарактеризовать в целом отклонение всего массива найденных величин $[X_n]_z$ от ожидаемых величин, необходимо ввести количественный критерий, характеризующий это отклонение. В качестве такого критерия может быть принята сумма квадратов отклонений

$$S(\bar{k}_s) = \sum_{z=1}^Z \{ [X_n]_z - F_n(\bar{k}_s, [\bar{X}_n]_{0,z}, t_z) \}^2 \quad (V.29)$$

или сумма модулей отклонений

$$S(\bar{k}_s) = \sum_{z=1}^Z | [X_n]_z - F_n(\bar{k}_s, [\bar{X}_n]_{0,z}, t_z) |.$$

Если различные значения $[X_n]_z$ получены с существенно различающейся точностью (дисперсией σ_z), то целесообразно использовать суммы квадратов отклонений или модулей отклонений, отнесенные соответственно к квадратам или первым степеням дисперсий отдельных измерений:

$$S(\bar{k}_s) = \sum_{z=1}^Z \frac{1}{\sigma_z^2} \{ [X_n]_z - F_n(\bar{k}_s, [\bar{X}_n]_{0,z}, t_z) \}^2,$$

$$S(\bar{k}_s) = \sum_{z=1}^Z \frac{1}{\sigma_z} | [X_n]_z - F_n(\bar{k}_s, [\bar{X}_n]_{0,z}, t_z) |.$$

Каждая из приведенных сумм является функцией набора значений \bar{k}_s . Следовательно, нахождение констант скорости сводится к нахождению набора значений \bar{k}_s , при котором соответствующая сумма является минимальной, т. е. к минимизации соответствующей суммы.

Еще одним критерием суммарного отклонения экспериментальных значений $[X_n]_z$ от ожидаемых может служить *максимальное отклонение*: $\max | [X_n]_z - F_n(\bar{k}_s, [\bar{X}_n]_{0,z}, t_z) |$. Использование этого критерия означает, что, проводя расчет отклонений для каждой экспериментальной точки, выбирают из них наибольшее и используют его в качестве критерия суммарного отклонения. Максимальное отклонение также зависит от выбранного для расчета набора значений \bar{k}_s , т. е. является функцией этого набора (естественно, что при разных \bar{k}_s максимальное отклонение может относиться к разным экспериментальным точкам). Эта функция \bar{k}_s также может быть подвергнута минимизации (метод выравнивания по Чебышеву).

Сопоставление всех приведенных критериев и обсуждение условий, при которых следует отдать предпочтение тому или иному критерию, выходит за рамки настоящего курса. Ниже вопрос о минимизации будет рассмотрен на примере суммы квадратов отклонений, т. е. в рамках метода наименьших квадратов.

В общем случае минимизация суммы квадратов отклонений проводится численно с помощью пошаговой процедуры. Для даль-

нейшего изложения удобно рассматривать набор значений констант стадий как радиус-вектор точки в S' -мерном пространстве, а $S(\vec{k}_s)$ как функцию, заданную в этом пространстве. С помощью (V.21) или численным интегрированием системы дифференциальных уравнений (V.19) функция $S(\vec{k}_s)$ может быть вычислена в каждой точке пространства. Если никаких предварительных оценок констант скорости не существует, то минимизация начинается в произвольной точке. Давая поочередно малые приращения Δk_s , Δk_{-s} каждой из координат k_s , k_{-s} и вычисляя происходящие при этом изменения ΔS функции, можно определить значение всех частных производных $\partial S/\partial k$ и тем самым определить компоненты вектора — градиента функции $S(\vec{k}_s)$, $\text{grad } S$, который определяет направление возрастания функции $S(\vec{k}_s)$ в рассматриваемой точке. После того как это направление найдено, можно дать приращение радиусу-вектору, равное $-\text{grad } S \Delta k$, где Δk — малое положительное приращение. Это будет эквивалентно перемещению в рассматриваемом пространстве в сторону наиболее резкого убывания функции $S(\vec{k}_s)$. Вычислением функции $S(\vec{k}_s)$ в этой новой точке заканчивается первый шаг и начинается следующий, в ходе которого все вычисления повторяются в том же порядке. Пошаговое изменение координаты точки в сторону убывания функции $S(\vec{k}_s)$ должно через определенное число шагов привести в минимум этой функции. Описанная процедура, особенно если каждое значение функции $S(\vec{k}_s)$ находится численным интегрированием системы дифференциальных уравнений, очень трудоемка и выполнима лишь на быстродействующих ЭВМ.

Одной из основных проблем, возникающих при минимизации функции $S(\vec{k}_s)$, является отсутствие достаточно общих критериев, позволяющих определить для произвольной функции число минимумов и положение самого глубокого (глобального) минимума. Ясно, что описанная процедура приводит к некоторому локальному минимуму, в сторону которого происходит уменьшение функции $S(\vec{k}_s)$ из начальной точки минимизации. Но является ли этот минимум единственным и глобальным, по данным одной процедуры минимизации сказать нельзя. Естественно, можно многократно повторить минимизацию, отправляясь каждый раз от нового набора значений констант скоростей, т. е. из новой точки S' -мерного пространства констант скорости. Однако это не дает полной гарантии нахождения глобального минимума, хотя, конечно, повышает вероятность того, что найденный минимум или самый глубокий из найденного набора минимумов является глобальным.

Аналогичное рассмотрение может быть проведено для серии значений $v_2^{(n)}$, определенных для различных наборов значений концентраций компонентов реакции. Согласно (V.18) сумму квадратов отклонений в этом случае записывают в виде

$$S(\vec{k}_s) = \sum_{z=1}^Z \{v_2^{(n)} - f_c(\vec{k}_s, [\bar{X}_n]_z)\}^2. \quad (\text{V.29})$$

Искомый набор значений k_s, k_{-s} находят решением системы алгебраических уравнений: $\partial S/\partial k_s = 0$, $\partial S/\partial k_{-s} = 0$, линейных относительно искомых значений k_s, k_{-s} . Решение в этих случаях является единственным. Однако при этом нужно знать концентрации всех компонентов реакционной смеси, т. е. располагать полным экспериментальным описанием процесса. Это не всегда выполнимо, особенно в случае реакций с участием активных промежуточных частиц, концентрации которых могут быть ниже чувствительности самых совершенных методов измерений.

Процедура минимизации существенно упрощается, если имеются какие-либо предварительные приближенные оценки значений констант скорости. Такие оценки могут быть получены с помощью теории переходного состояния, с помощью корреляционных соотношений или просто по аналогии с изученными реакциями близкого типа. В этом случае минимизация начинается в окрестности искомого минимума, что существенно уменьшает число шагов в описанной пошаговой процедуре и повышает вероятность попадания именно в глобальный минимум.

Для ряда систем последовательных, параллельных и последовательно-параллельных реакций существуют достаточно простые специальные способы определения констант скорости из экспериментальных данных, приведенные в гл. VI и VII. В этих случаях процедура минимизации какой-либо из приведенных выше функций отклонений может оказаться полезной для уточнения полученных значений констант скорости, используя их как отправные данные для минимизации.

Определить весь набор констант скорости стадий из экспериментальных данных с помощью зависимостей типа (V.18) или (V.21) можно лишь в том случае, если функции $F_n(\vec{k}_s, [\bar{X}_n]_0, t)$ или $f_n(\vec{k}_s, [\bar{X}_n])$ достаточно резко изменяются с изменением каждой из искомых констант скорости. Иными словами, функции должны быть достаточно чувствительны к значениям констант скорости стадий. Это далеко не всегда имеет место. Существенно, что чувствительность функций (V.18) и (V.21) к значениям констант скорости существенно зависит от того, в каком диапазоне значений варьируемых параметров — начальных концентраций компонентов и времени для $F_n(\vec{k}_s, [\bar{X}_n]_0, t)$ или при каких наборах значений концентраций компонентов $[\bar{X}_n]$ для $f_n(\vec{k}_s, [\bar{X}_n])$ проведены эксперименты.

Сказанное можно пояснить на примере реакции превращения субстрата S в продукт P, происходящей при действии катализатора E, концентрация которого мала по сравнению с концентрацией субстрата. Катализатор образует обратимый комплекс с субстратом E, в котором происходит превращение. Образовавшийся в комплексе продукт быстро диссоциирует из комплекса с регенерацией катализатора, так что превращение ES в E и P можно рассматривать как одну необратимую стадию. Ниже рассмотрена начальная фаза реакции, в ходе которой относительное уменьшение концентрации S незначительно, и ее можно рассматривать как постоянную величину, равную введенной в исходную реакционную смесь начальной концентрации субстрата s_0 . В итоге схема реакции имеет вид



а процесс описывается системой уравнений

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{ES}]}{dt} &= k_1 [\text{E}] s_0 - k_{-1} [\text{ES}] - k_2 [\text{ES}]; \\ \frac{d[\text{P}]}{dt} &= k_2 [\text{ES}], \\ [\text{E}] + [\text{ES}] &= e_0. \end{aligned} \quad (\text{V.31})$$

С помощью последнего соотношения можно исключить из первого дифференциального уравнения $[\text{E}]$, после чего его нетрудно проинтегрировать. При начальном условии: $[\text{ES}] = 0$ при $t = 0$ — решение имеет вид

$$[\text{ES}] = \frac{k_1 e_0 s_0}{k_{-1} + k_2 + k_1 s_0} \{1 - \exp[-(k_{-1} + k_2 + k_1 s_0) t]\}. \quad (\text{V.32})$$

Подстановка этого решения во второе дифференциальное уравнение и интегрирование последнего при начальном условии: $[\text{P}] = 0$ при $t = 0$ — приводит к уравнению кинетической кривой для продукта реакции P :

$$[\text{P}] = \frac{k_1 k_2 e_0 s_0 t}{k_{-1} + k_2 + k_1 s_0} - \frac{k_1 k_2 e_0 s_0}{(k_{-1} + k_2 + k_1 s_0)^2} \{1 - \exp[-(k_{-1} + k_2 + k_1 s_0) t]\}. \quad (\text{V.33})$$

Каждая отдельная кинетическая кривая определяется двумя комбинациями констант скорости стадий и начальных концентраций $e_0 s_0$:

$$a = \frac{k_1 k_2 e_0 s_0}{k_{-1} + k_2 + k_1 s_0} = \frac{k_2 e_0 s_0}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + s_0}; \quad b = k_{-1} + k_2 + k_1 s_0.$$

В этих обозначениях (V.33) принимает вид

$$[\text{P}] = at - \frac{a}{b} (1 - e^{-bt}).$$

Легко убедиться, что изменения a и b независимо сказываются на кинетической кривой. Действительно, кинетическая кривая асимптотически стремится к прямой линии:

$$[\text{P}]_{bt \gg 1} = at - a/b.$$

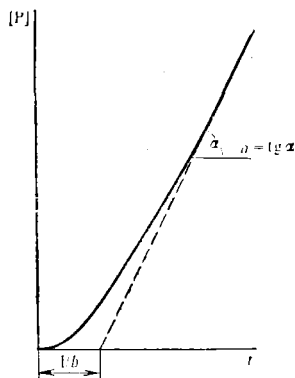


Рис. 71. Кинетическая кривая накопления продукта в начальной фазе реакции протекающей по схеме (V.30)

Изменение a приводит к изменению наклона этой прямой, а изменение b — к изменению величины отрезка, отсекаемого этой прямой на оси абсцисс (рис. 71). Тем самым из одной кинетической кривой можно, в принципе, найти a и b . Если располагать серией кинетических кривых для разных значений s_0 , то, определив для каждой из них b (s_0), можно найти раздельно величины $k_{-1} + k_2$ и k_1 . Аналогично из зависимости a (s_0) находят $k_2 e_0$ и тем самым k_2 , а также отношение $(k_{-1} + k_2)/k_1$, которое должно в пределах точности экспериментальных данных совпасть с найденным из зависимости b (s_0).

Однако нетрудно убедиться, что для таких определений применим не любой диапазон значений t и s_0 . Действительно, если взять время таким, что $bt \gg 1$, то

$$[\text{P}] = at - \frac{a}{b} (1 - e^{-bt}) = \frac{a}{b} (bt - 1 + e^{-bt}) \approx at.$$

Следовательно, из кинетической кривой, полученной в этом диапазоне значений t , можно определить только величину a , но не b . Из зависимости a (s_0) можно найти раздельно k_2 и отношение $(k_{-1} + k_2)/k_1$, но нельзя раздельно определить k_1 и k_{-1} .

Точно так же и нахождение двух последних величин из зависимости $a(s_0)$ требует проведения экспериментов в определенном диапазоне значений s_0 . Если все измерения проведены при $s_0 \gg (k_{-1} + k_2)/k_1$, то во всем диапазоне значений s_0 величина $a \approx k_2 e_0$ и не чувствительна к значению $(k_{-1} + k_2)/k_1$. Наоборот, если измерения проведены при $s_0 \ll (k_{-1} + k_2)/k_1$, то

$$a \approx \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} e_0 s_0$$

и из зависимости $a(s_0)$ можно найти только величину $k_1 k_2 / (k_{-1} + k_2)$ и нельзя определить по отдельности ни одной из констант скорости.

Таким образом, для одновременного определения всех трех констант скорости необходимо располагать кинетическими кривыми накопления Р при $t \sim (k_{-1} + k_2 + k_3 s_0)^{-1}$ и для начальных концентраций порядка $s_0 \sim (k_{-1} + k_2)/k_1$. Если экспериментальные данные получены вне этих диапазонов, то попытки найти из них отдельные значения констант скорости стадий бессмысленны — ни путем набора статистики увеличением числа экспериментов, ни изменением методики расчета нельзя обойти нечувствительность используемых функций к значениям искомых величин в этой области.

Поскольку речь идет о решении обратной задачи, т. е. значения констант скорости заранее неизвестны, экспериментатор должен эмпирически найти область чувствительности кинетической кривой к искомым значениям констант скорости. В рассмотренном примере необходимо спуститься до столь малых времен, чтобы кинетическая кривая накопления продукта достоверно отклонялась от прямой линии или хотя бы достоверно не была направлена в начало координат. Диапазон значений s_0 нужно подобрать таким, чтобы наклон прямолинейной части кинетической кривой зависел бы от s_0 , для чего концентрации не должны быть слишком велики, и в то же время наклон не был бы пропорциональным s_0 , для чего концентрации не должны быть слишком малы.

В общем случае такие простые критерии поиска необходимого диапазона измерений отсутствуют. Свидетельством того, что эксперименты выполнены в недостаточно информативной области, в которой отсутствует достаточно резкая зависимость функции $F_n(\bar{k}_s, [\bar{X}_n]_0, t)$ от некоторых констант скорости, является овражистый характер минимизируемой функции $S(\bar{k}_s)$ — в некоторых направлениях сильные изменения соответствующих констант скорости или их комбинаций не приводят к значимому изменению минимизируемой функции, подобно тому как глубина оврага с пологим дном мало меняется вдоль оврага, сколь бы круты ни были его склоны. Направленным поиском информативных областей постановки эксперимента занимается успешно развиваемая в настоящее время теория планирования эксперимента.

Выше при рассмотрении путей решения обратной задачи предполагалось, что схема процесса известна. Однако чаще всего эта схема является следствием некоторой гипотезы о механизме реакции и нуждается в подтверждении. Поэтому после того как найден набор значений констант скорости \bar{k}_s , наилучшим образом соответствующий результатам эксперимента, следует проанализировать масштаб отклонений экспериментальных данных от рассчитанных для най-

денного набора значений \vec{k}_s и убедиться, что эти отклонения не выходят за пределы точности эксперимента и не носят систематического характера. Так, если в эксперименте были получены кинетические кривые для одного или нескольких компонентов X_n при одном или нескольких наборах значений начальных концентраций $[\overline{X}_n]_0$, то экспериментальные точки, т. е. пары соответствующих друг другу значений $[\overline{X}_n]$, t , должны случайным образом располагаться по обе стороны от соответствующих кинетических кривых, рассчитанных для рассматриваемой схемы с помощью (V.21) при найденных значениях k_s , \vec{k}_s . Если это не имеет места, то схема не согласуется с экспериментальными данными и должна быть отброшена или дополнена.

Нередко удивлительное описание экспериментальных данных по кинетике сложного химического процесса удается получить с помощью нескольких разных схем (гипотез о механизме реакции). В этом случае встает вопрос о выборе самой правдоподобной гипотезы. Простейшим путем для такого выбора может служить сопоставление минимальных значений сумм квадратов отклонений. Естественно, что сами эти суммы различны для разных гипотез, поскольку каждой гипотезе соответствует свой набор функций $f_n(\vec{k}_s, [\overline{X}_n])$ и $F_n(\vec{k}_s, [\overline{X}_n]_0, t)$, а следовательно, и разные выражения для сумм квадратов отклонений. Поэтому в общем случае должны различаться и минимальные значения этих сумм. Предпочтение отдают той гипотезе, для которой это минимальное значение является наименьшим.

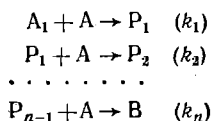
В настоящее время разработаны значительно более информативные критерии, позволяющие сравнивать вероятности различных гипотез о механизме реакции. В ряде случаев эти критерии позволяют надежно отдать предпочтение одной из нескольких гипотез даже в том случае, когда различия минимальных значений сумм квадратов отклонений недостоверны. Изложение этого вопроса выходит за рамки данного учебника.

Системы реакций первого порядка

Если хотя бы одна из стадий сложного химического процесса является реакцией второго или более высокого порядка, то система дифференциальных уравнений, описывающая кинетику этого процесса, как правило, может быть проинтегрирована только численно. Исключение составляют лишь некоторые системы параллельных и последовательно-параллельных реакций, которые рассматриваются в § 3 этой главы.

Наоборот, если все стадии сложного процесса являются реакциями первого порядка, то соответствующая система дифференциальных уравнений всегда может быть проинтегрирована. В этом случае все дифференциальные уравнения являются однородными уравнениями первого порядка с постоянными коэффициентами. С решением таких систем приходится сталкиваться не только если

процесс состоит из нескольких мономолекулярных стадий (что является довольно уникальной ситуацией и реально встречается лишь при многостадийном радиоактивном распаде). Любая стадия сложного процесса представляет собой реакцию первого порядка, если в ходе ее изменяется концентрация только одного из ее участников. Например, в системе последовательно-параллельных реакций



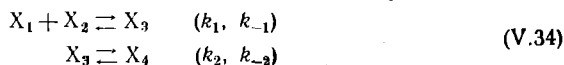
все стадии будут реакциями первого порядка, если компонент А взят в большом избытке или его концентрация тем или иным способом поддерживается постоянной. Примером может служить нитрование ароматического соединения, приводящее к последовательному введению нескольких нитрогрупп в ароматическое ядро, если оно проводится в большом избытке нитрующей смеси ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$), или ступенчатый щелочной гидролиз эфира многоосновной кислоты, проводимый при постоянном рН и тем самым при постоянной концентрации ионов OH^- . В подобных смесях процесс складывается из реакций первого порядка, протекающих с кажущимися константами скорости $(k_i)_{\text{каж}} = k_i [A]$.

Из реакций первого порядка складываются начальные фазы многих сложных реакций, протекающих с участием активных промежуточных частиц. Если эти частицы не реагируют между собой, а взаимодействуют лишь со стабильными реагентами, то в первый период реакции, когда концентрация последних практически не успевает измениться, все превращения активных промежуточных частиц протекают как реакции первого порядка.

Примером может служить только что рассмотренная схема (V.30) каталитического превращения субстрата S в продукт P. В этой схеме имеется бимолекулярная реакция, а именно образование комплекса катализатора E с субстратом S. Однако вследствие постоянства концентрации S в начальной фазе реакции эта стадия рассматривается как реакция первого порядка с кажущейся константой скорости $k_1 s_0$.

Дифференциальными уравнениями первого порядка с постоянными коэффициентами описываются процессы релаксации системы, выведенной из состояния равновесия, если равновесие является многостадийным, а отклонение от положения равновесия невелико. С такими системами приходится иметь дело при исследовании кинетики быстро протекающих процессов релаксационными методами.

В качестве примера можно рассмотреть систему равновесий между компонентами X_1, X_2, X_3, X_4 , описываемую схемой



Эта схема соответствует ассоциации частиц X_1 и X_2 , сопровождающейся последующей изомеризацией комплекса. Схема содержит

две линейно независимые стадии и кинетика процесса описывается двумя дифференциальными уравнениями и двумя уравнениями материального баланса:

$$\begin{aligned} \frac{d[X_1]}{dt} &= -k_1 [X_1] [X_2] + k_{-1} [X_3]; \\ \frac{d[X_4]}{dt} &= k_2 [X_3] - k_{-2} [X_4]; \end{aligned} \quad (V.35)$$

$$[X_1] + [X_3] + [X_4] = [X_1]_0 + [X_3]_0 + [X_4]_0$$

$$[X_2] + [X_3] + [X_4] = [X_2]_0 + [X_3]_0 + [X_4]_0.$$

При описании процессов многостадийной релаксации удобно ввести вместо концентраций компонентов их отклонения от равновесных значений, подобно тому как это было сделано для величины химической переменной при описании одностадийной релаксации в § 2 гл. IV. Пусть $\Delta x_1 = [\bar{X}_1] - [X_1]$, $\Delta x_3 = [\bar{X}_3] - [X_3]$, где $[\bar{X}_i]$ — равновесное значение соответствующей $[X_i]$. Из условия материального баланса следует, что

$$\Delta x_2 = [\bar{X}_2] - [X_2] = \Delta x_1;$$

$$\Delta x_3 = [\bar{X}_3] - [X_3] = -\Delta x_1 - \Delta x_4.$$

Нетрудно убедиться, что подстановка вместо $[X_i]$ в дифференциальные уравнения (V.35) величин $[\bar{X}_i] + \Delta x_i$ и пренебрежение квадратами отклонения приводит к дифференциальным уравнениям

$$\frac{d\Delta x_1}{dt} = -k_1 [\bar{X}_1] [\bar{X}_2] + k_{-1} [\bar{X}_3] - (k_1 [\bar{X}_1] + k_1 [\bar{X}_2] + k_{-1}) \Delta x_1 - k_{-1} \Delta x_4;$$

$$\frac{d\Delta x_4}{dt} = k_2 [\bar{X}_3] - k_{-2} [X_4] - k_2 \Delta x_1 - (k_2 + k_{-2}) \Delta x_4;$$

или, с учетом того, что $k_1 [\bar{X}_1] [\bar{X}_2] = k_{-1} [\bar{X}_3]$, а $k_2 [\bar{X}_3] = k_{-2} [\bar{X}_4]$, — к системе дифференциальных уравнений

$$\begin{aligned} \frac{d\Delta x_1}{dt} &= -(k_1 [\bar{X}_1] + k_1 [\bar{X}_2] + k_{-1}) \Delta x_1 - k_{-1} \Delta x_4; \\ \frac{d\Delta x_4}{dt} &= -k_2 \Delta x_1 - (k_2 + k_{-2}) \Delta x_4. \end{aligned} \quad (V.36)$$

Общим удобным способом интегрирования систем линейных дифференциальных уравнений первого порядка с постоянными коэффициентами является применение преобразования Лапласа. Преобразование Лапласа для некоторой функции $F(t)$, определенной на отрезке $(0, \infty)$, состоит в превращении ее в новую функцию $\hat{L} F(t)$:

$$\hat{L} F(t) = \int_0^{\infty} F(t) e^{-pt} dt.$$

Эта новая функция (трансформанта) является функцией переменной p , имеющей размерность, обратную размерности t . Нетрудно убедиться, что преобразование Лапласа является линейным пре-

образованием, т. е.

$$\hat{L} [a_1 F_1(t) + a_2 F_2(t)] = a_1 \hat{L} F_1(t) + a_2 \hat{L} F_2(t).$$

Легко проверить непосредственным интегрированием, что выполняются также следующие соотношения (приведены только те преобразования, которые понадобятся при дальнейшем изложении):

$$\hat{L}(e^{-at}) = \int_0^{\infty} e^{-(a+p)t} dt = \frac{1}{a+p}, \quad (\text{V.37})$$

$$\hat{L}(te^{-at}) = \int_0^{\infty} te^{-(a+p)t} dt = \frac{1}{(a+p)^2}. \quad (\text{V.38})$$

С помощью интегрирования по частям нетрудно убедиться, что

$$\begin{aligned} \hat{L}\left(\frac{dF(t)}{dt}\right) &= \int_0^{\infty} \frac{dF(t)}{dt} e^{-pt} dt = F(t) e^{-pt} \Big|_0^{\infty} + \\ &+ p \int_0^{\infty} F(t) e^{-pt} dt = -F(0) + p \hat{L}F(t). \end{aligned} \quad (\text{V.39})$$

С помощью соотношений типа (V.37) и (V.38) можно проводить и обратное преобразование Лапласа, т. е. по виду трансформанты находить саму функцию.

Применение преобразования Лапласа к системе линейных однородных дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами превращает последнюю в систему линейных алгебраических уравнений. В качестве примера ниже приводится решение системы (V.36). Чтобы избежать громоздких выражений, введены обозначения:

$$a_1 = k_1 [\bar{X}_1] + k_1 [\bar{X}_2] + k_{-1}; \quad a_2 = k_2 + k_{-2}.$$

Система (V.36) преобразуется с помощью (V.39) к виду

$$-\Delta x_{10} + p \hat{L}(\Delta x_1) = -a_1 \hat{L}(\Delta x_1) - k_{-1} \hat{L}(\Delta x_4);$$

$$-\Delta x_{40} + p \hat{L}(\Delta x_4) = -k_2 \hat{L}(\Delta x_1) - a_2 \hat{L}(\Delta x_4),$$

или

$$(a_1 + p) \hat{L}(\Delta x_1) + k_{-1} \hat{L}(\Delta x_4) = \Delta x_{10};$$

$$k_2 \hat{L}(\Delta x_1) + (a_2 + p) \hat{L}(\Delta x_4) = \Delta x_{40}.$$

Решение этой системы линейных уравнений приводит к следующим выражениям для трансформант искомых функций $\Delta x_1(t)$ и $\Delta x_4(t)$:

$$\hat{L}(\Delta x_1) = \frac{\Delta x_{10} a_2 - \Delta x_{40} k_{-1} + \Delta x_{10} p}{p^2 + (a_1 + a_2) p + a_1 a_2 - k_{-1} k_2};$$

$$\hat{L}(\Delta x_4) = \frac{\Delta x_{10} a_1 - \Delta x_{40} k_2 + \Delta x_{40} p}{p^2 + (a_1 + a_2) p + a_1 a_2 - k_{-1} k_2}.$$

Обозначая через $-\rho_1$ и $-\rho_2$ корни стоящего в знаменателе квадратного трехчлена

$$\rho_1 = \frac{a_1 + a_2}{2} + \sqrt{\left(\frac{a_1 + a_2}{2}\right)^2 - (a_1 a_2 - k_{-1} k_2)},$$

$$\rho_2 = \frac{a_1 + a_2}{2} - \sqrt{\left(\frac{a_1 + a_2}{2}\right)^2 - (a_1 a_2 - k_{-1} k_2)},$$

можно заменить знаменатели выражений для $\dot{L}(\Delta x_1)$ и $\dot{L}(\Delta x_4)$ на произведение $(\rho + \rho_1)(\rho + \rho_2)$, после чего разложить эти выражения на простые дроби:

$$\dot{L}(\Delta x_1) = \frac{1}{\rho_1 - \rho_2} \left[\frac{\Delta x_{10}(\rho_1 - a_2) + \Delta x_{40} k_{-1}}{\rho + \rho_1} + \frac{\Delta x_{10}(a_2 - \rho_2) - \Delta x_{40} k_{-1}}{\rho + \rho_2} \right];$$

$$\dot{L}(\Delta x_4) = \frac{1}{\rho_1 - \rho_2} \left[\frac{\Delta x_{40}(\rho_1 - a_1) + \Delta x_{10} k_2}{\rho + \rho_1} + \frac{\Delta x_{40}(a_1 - \rho_2) - \Delta x_{10} k_2}{\rho + \rho_2} \right].$$

Обратное преобразование Лапласа приводит к искомым функциям:

$$\Delta x_1 = \frac{\Delta x_{10}(\rho_1 - a_2) + \Delta x_{40} k_{-1}}{\rho_1 - \rho_2} e^{-\rho_1 t} + \frac{\Delta x_{10}(a_2 - \rho_2) - \Delta x_{40} k_{-1}}{\rho_1 - \rho_2} e^{-\rho_2 t};$$

$$\Delta x_4 = \frac{\Delta x_{40}(\rho_1 - a_1) + \Delta x_{10} k_2}{\rho_1 - \rho_2} e^{-\rho_1 t} + \frac{\Delta x_{40}(a_1 - \rho_2) - \Delta x_{10} k_2}{\rho_1 - \rho_2} e^{-\rho_2 t}.$$

Таким образом, решение получится в виде суммы экспонент. В случае большого числа стадий возрастает и число экспоненциальных слагаемых.

§ 2. КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Типы кинетических кривых в последовательных реакциях

Для реакций простого типа, как было показано в § 1 гл. IV, кинетические кривые продуктов реакции монотонно возрастают и обращены выпуклостью вверх, а кинетические кривые продуктов реакции монотонно убывают и обращены выпуклостью вниз.

Уже в случае сложного химического процесса, состоящего из двух последовательных стадий, появляются новые типы кинетических кривых. Схематично последовательность двух реакций можно записать в виде



где A — исходное вещество или совокупность нескольких веществ, принимающих участие в образовании промежуточного продукта P ; B_1 — конечный продукт, образующийся в первой стадии наряду с промежуточным продуктом (B_1 взято в скобки, поскольку такого продукта может и не быть); A_1 — исходное вещество или вещества, при помощи которых происходит превращение P в B (таких исходных веществ также может и не быть); B — продукт или продукты

реакции, образующиеся во второй стадии, т. е. при участии промежуточного вещества Р.

Для каждого компонента, принимающего участие в реакциях типа (V.40), характерен свой тип кинетических кривых.

Расходование любого из исходных веществ в первой стадии идет по закону реакций простых типов, т. е. кинетическая кривая идет вниз и обращена выпуклостью вниз (рис. 72, 73).

Скорость накопления промежуточного вещества Р есть разность скоростей его образования и расходования и равна либо

$$\frac{d[P]}{dt} = v^+ - v^- = \left| \frac{d[A]}{dt} \right| - k_2 [P],$$

либо, если Р расходуется при взаимодействии с исходным веществом A_1 ,

$$\frac{d[P]}{dt} = \left| \frac{d[A]}{dt} \right| - k_2 [P] [A_1].$$

В начальный период процесса скорость расходования Р мала и концентрация его возрастает. Скорость образования Р в течение всего процесса монотонно убывает по мере уменьшения концентрации исходных веществ, а скорость расходования вначале увеличивается с ростом [Р] (или произведения [Р] [A₁]). В некоторый момент времени обе скорости становятся равными, концентрация промежуточного вещества достигает максимального значения и затем начинает убывать. Поскольку $d[P]/dt$ на участке роста концентрации Р убывает, то $d^2[P]/dt^2 < 0$. Поэтому кинетическая кривая промежуточного вещества имеет максимум и обращена выпуклостью вверх на участке роста (см. рис. 72, 73).

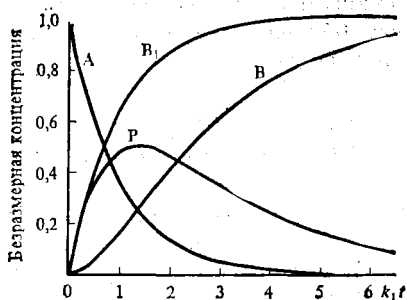


Рис. 72. Кинетические кривые для последовательности реакций: $A \rightarrow P + B_1$; $P \rightarrow B$

Скорость образования конечного продукта (или продуктов) В, образующегося из промежуточного вещества Р, вначале растет с ростом концентрации Р, затем достигает максимального значения и далее падает. Таким образом, $d^2[B]/dt^2 > 0$ на начальном участке кинетической кривой В, а затем в некоторой точке $d^2[B]/dt^2 = 0$. Следовательно, кинетическая кривая накопления продукта реакции идет вверх и имеет точку перегиба, а ее начальный участок обращен выпуклостью вниз (см. рис. 72, 73). Кинетические кривые такого типа называются S-образными или автокаталитическими, а участок этих кривых до точки перегиба — периодом автоускорения.

Если превращение Р идет без участия исходных веществ, то $d[B]/dt = k_2 [P]$ и точка перегиба на кинетической кривой В (соответствующая максимальному значению скорости накопления В)

достигается одновременно с максимальным значением P (см. рис. 72). Если же в образовании B принимает участие исходное вещество A_1 ,

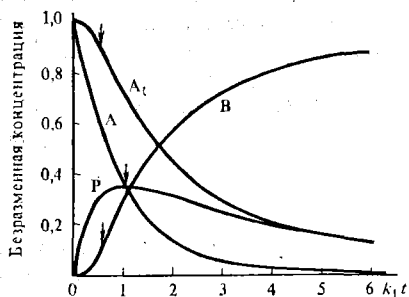


Рис. 73. Кинетические кривые для последовательности реакций: $A \rightarrow P$; $P + A_1 \rightarrow B$ (стрелками отмечены точки перегиба на кривых A_1 и B и точка максимума на кривой P)

то $d[B]/dt = k_2 [P] [A_1]$, а так как A_1 — убывающая функция времени, то точка перегиба на кинетической кривой B достигается несколько раньше, чем максимальное значение P (см. рис. 73).

Если в первой стадии наряду с промежуточным соединением P образуется конечный продукт B_1 , вследствие того, что

$$[A] + [B_1] = [A]_0,$$

кинетическая кривая для B_1 является зеркальным отражением кинетической кривой для A относительно горизонтальной линии, соответствующей $[A]_0/2$,

т. е. монотонно убывает и обращена выпуклостью вниз. Все сказанное остается справедливым и в случае, если порядок второй стадии по P или A_1 отличается от единицы.

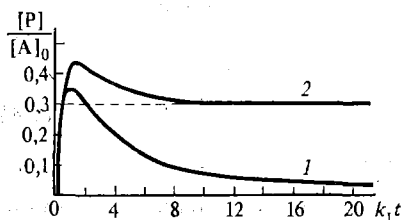


Рис. 74. Кинетические кривые накопления промежуточного вещества P для последовательности реакций $A \rightarrow P$; $P + A_1 \rightarrow B$ при стехиометрическом соотношении P и A_1 (1) и при недостатке A_1 (2)

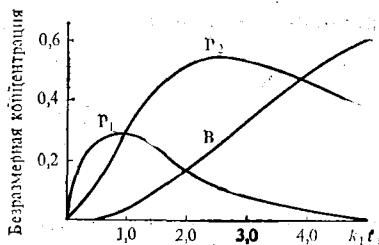


Рис. 75. Кинетические кривые накопления промежуточных веществ P_1 и P_2 и конечного продукта B в последовательности реакций $A \rightarrow P_1 \rightarrow P_2 \rightarrow B$

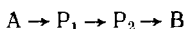
Если в образовании B наряду с P участвует исходное вещество A_1 , то вследствие условия материального баланса

$$[B] + [A_1] = [A_1]_0$$

кинетическая кривая для A_1 является зеркальным отражением кинетической кривой для B относительно горизонтальной линии, соответствующей $[A_1]_0/2$, и, следовательно, будет представлять собой идущую вниз S-образную кривую с точкой перегиба. На начальном участке кривая обращена выпуклостью вверх (см. рис. 73).

Если промежуточное соединение Р превращается в В без участия каких-либо исходных веществ, то процесс будет идти до полного израсходования Р. Если же в этом превращении участвует исходное вещество А₁, то в конце реакции при недостатке А₁ останется неизрасходованное промежуточное соединение (рис. 74).

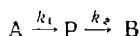
Если число последовательных стадий больше двух, то число возможных типов кинетических кривых возрастает. В случае последовательности реакций



кинетическая кривая для второго промежуточного соединения в отличие от кинетической кривой для Р₁ имеет вначале период автоускорения. В этом случае участок автоускорения на кинетической кривой для продукта реакции выражен значительно более резко, чем в случае двух последовательных стадий (рис. 75).

Уравнения кинетических кривых для последовательных реакций первого порядка (прямая задача)

Для последовательности двух реакций первого порядка



кинетика процесса описывается системой двух дифференциальных уравнений и одного уравнения материального баланса:

$$\begin{aligned} -\frac{d[A]}{dt} &= k_1 [A]; \\ \frac{d[P]}{dt} &= k_1 [A] - k_2 [P]; \\ [A] + [P] + [B] &= [A]_0. \end{aligned} \quad (V.41)$$

Эта система уравнений должна быть проинтегрирована при начальных условиях: при $t = 0$ $[A] = [A]_0$, $[P] = 0$, $[B] = 0$.

Интегрирование первого уравнения дает

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}.$$

Подстановка этого выражения в дифференциальное уравнение для Р приводит последнее к виду

$$\frac{d[P]}{dt} = k_1 [A]_0 e^{-k_1 t} - k_2 [P].$$

Преобразование Лапласа приводит к соотношению

$$p \hat{L}([P]) = \frac{k_1 [A]_0}{k_1 + p} - k_2 \hat{L}([P]), \quad \text{или} \quad \hat{L}([P]) = \frac{k_1 [A]_0}{(k_1 + p)(k_2 + p)}. \quad (V.42)$$

Если $k_1 \neq k_2$, то разложение на простые дроби и обратное преобразование Лапласа с помощью (V.37) приводит к уравнению кинетической кривой для Р:

$$[P] = \frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}). \quad (V.43)$$

Если $k_1 = k_2 = k$, то обратное преобразование Лапласа с помощью (V.38) приводит к уравнению кинетической кривой

$$[P] = [A]_0 k t e^{-kt}.$$

С помощью уравнения материального баланса из уравнений кинетических кривых для А и Р легко находится выражение для В в виде

$$[B] = [A]_0 \left(\frac{k_2 [A]_0}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right) \quad (V.44)$$

(для случая $k_1 \neq k_2$).

Кинетическая кривая для Р имеет максимум в момент времени t_{\max} , определяемый выражением

$$\left(\frac{d[P]}{dt} \right)_{t=t_{\max}} = \frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} (k_2 e^{-k_2 t_{\max}} - k_1 e^{-k_1 t_{\max}}) = 0,$$

откуда

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

или

$$e^{k_1 t_{\max}} = \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{\frac{k_1}{k_2 - k_1}} = \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{\frac{1}{k_2/k_1 - 1}}. \quad (V.45)$$

Максимальный выход промежуточного вещества

$$\begin{aligned} (\zeta_P)_{\max} &= \frac{[P]_{\max}}{[A]_0} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t_{\max}} - e^{-k_2 t_{\max}}) = \\ &= \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t_{\max}} [e^{(k_2 - k_1) t_{\max}} - 1] = \\ &= \frac{k_1}{k_2 - k_1} \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{\frac{k_1}{k_1 - k_2}} (k_2/k_1 - 1) = \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{\frac{k_2/k_1}{1 - k_2/k_1}}. \end{aligned} \quad (V.46)$$

Таким образом, максимальный выход Р зависит только от отношения констант скорости стадий, а не от их абсолютных значений. То же относится и к произведению $k_1 t_{\max}$.

С ростом отношения k_2/k_1 от 0 до ∞ величина t_{\max} уменьшается от ∞ до 0, а $(\zeta_P)_{\max}$ падает от 1 до 0, т. е. максимальная концентрация промежуточного соединения понижается и одновременно сокращается время ее достижения. На рис. 76 приведены кинетические кривые для промежуточного вещества и продукта реакции при различных значениях k_2/k_1 .

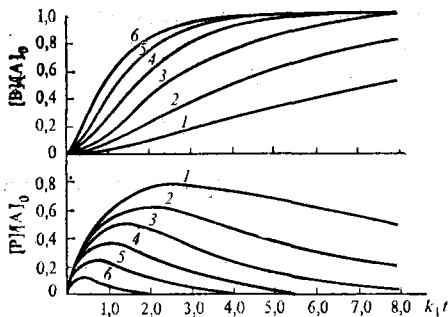
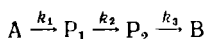


Рис. 76. Кинетические кривые накопления промежуточного вещества Р и конечного продукта В двух последовательных реакций первого порядка при различных отношениях констант скорости расходования и образования промежуточного вещества $\kappa = k_2/k_1$: 1 — 0,1; 2 — 0,25; 3 — 0,5; 4 — 1,0; 5 — 2,0; 6 — 5,0

Эти кривые наглядно показывают, как с увеличением k_2/k_1 точка максимума на кривой $[P](t)$ и точка перегиба на кривой $[B](t)$ смещаются к началу координат.

Аналогично может быть проинтегрирована система дифференциальных уравнений для трех последовательных реакций первого порядка:



Дифференциальные уравнения для A и P_1 и их решения не отличаются от уже рассмотренных, так как скорости образования и расходования веществ A и P_1 не зависят от того, что происходит далее с продуктом P_2 . Для P_2 дифференциальное уравнение записывается в виде

$$\frac{d[P_2]}{dt} = k_2 [P_1] - k_3 [P_2].$$

Преобразование Лапласа дает

$$\rho \hat{L}([P_2]) = k_2 \hat{L}([P_1]) - k_3 \hat{L}([P_2]).$$

С использованием (V.42) для P_1 выражение для $\hat{L}([P_2])$ получается в виде

$$\hat{L}([P_2]) = \frac{k_1 k_2 [A]_0}{(k_1 + \rho)(k_2 + \rho)(k_3 + \rho)}.$$

Разложение на простые дроби и обратное преобразование Лапласа по (V.37) дает уравнение кинетической кривой для P_2 :

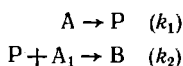
$$[P_2] = k_1 k_2 [A]_0 \left[\frac{e^{-k_1 t}}{(k_1 - k_2)(k_3 - k_2)} - \frac{e^{-k_2 t}}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_2)} + \frac{e^{-k_3 t}}{(k_3 - k_1)(k_3 - k_2)} \right].$$

Отсюда для продукта реакции в соответствии с материальным балансом $[A]_0 = [A] + [P_1] + [P_2] + [B]$ получается соотношение

$$[B] = [A]_0 - \frac{k_2 k_3 [A]_0}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)} e^{-k_1 t} + \frac{k_1 k_3 [A]_0}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_2)} e^{-k_2 t} - \frac{k_1 k_2 [A]_0}{(k_3 - k_1)(k_3 - k_2)} e^{-k_3 t}.$$

На рис. 75 приведены типичные кинетические кривые накопления P_1 , P_2 и B для этого случая.

Если реакция идет по схеме



то кинетические уравнения имеют вид

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1 [A], \quad \frac{d[P]}{dt} = k_1 [A] - k_2 [P] [A_1],$$

а уравнения материального баланса:

$$\begin{aligned} [A] + [P] + [B] &= [A]_0, \\ [A_1] + [B] &= [A_1]_0. \end{aligned}$$

откуда

$$[A_1] = [A_1]_0 - [A]_0 + [A] + [P].$$

Из первого дифференциального уравнения следует, что

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}.$$

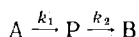
Подставляя эту зависимость для $[A]$ во второе уравнение и выражая $[A_1]$ через концентрации $[A]$ и $[P]$, можно привести второе уравнение к следующему виду:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_1 [A]_0 e^{-k_1 t} - k_2 [P] \{ [A_1]_0 - [A]_0 + [A]_0 e^{-k_1 t} + [P] \}.$$

Такое дифференциальное уравнение может быть проинтегрировано только численно. Таким способом, в частности, получены кинетические кривые на рис. 73 и 74. При этом численным интегрированием находят кинетическую кривую для P , а уравнения кинетических кривых для A_1 и B могут быть получены при помощи приведенных выше соотношений материального баланса.

Две последовательные односторонние реакции первого порядка (обратная задача)

На примере двух последовательных реакций первого порядка



можно проиллюстрировать основные способы решения обратной задачи, т. е. нахождения констант скорости отдельных стадий.

В зависимости от того, какими данными располагает экспериментатор, можно разбить методы нахождения констант скорости на три группы.

1. Имеется полное экспериментальное описание процесса, т. е. измеряется концентрация по крайней мере двух компонентов реакции (третью концентрацию находят из условия материального баланса *); данные получены в реакторе идеального смешения или кинетические кривые получены с высокой степенью точности, допускающей нахождение производных. В этом случае следует воспользоваться соотношениями типа (V.18), которые имеют вид

$$\begin{aligned} v^{(A)} &= -k_1 [A]; \\ v^{(P)} &= k_1 [A] - k_2 [P]; \\ v^{(B)} &= k_2 [P]. \end{aligned}$$

Из зависимости $v^{(A)}$ от $[A]$ и $v^{(B)}$ от $[P]$ легко вычислить константы скорости k_1 и k_2 . Можно использовать зависимость $v^{(P)}$ ($[A]$, $[P]$)

* Как правило, не безразлично, какая из трех концентраций не измеряется и подлежит расчету. Это особенно существенно в случае, если $[P]$ невелико. Тогда величина $[A] + [B]$ близка к $[A]_0$ и $[P]$ получается из величин $[A]$, $[B]$, $[A]_0$, как малая разность больших величин, что сопряжено с серьезной погрешностью.

и найти k_1 и k_2 методом наименьших квадратов — минимизацией суммы квадратов отклонений

$$S(k_1, k_2) = \sum_{z=1}^Z (v_z^{(P)} - k_1 [A]_z + k_2 [P]_z)^2,$$

т. е. решением системы двух линейных уравнений:

$$-\frac{1}{2} \frac{\partial S(k_1, k_2)}{\partial k_1} = k_1 \sum_{z=1}^Z [A]_z^2 - k_2 \sum_{z=1}^Z [A]_z [P]_z - \sum_{z=1}^Z v_z^{(P)} [A]_z = 0;$$

$$-\frac{1}{2} \frac{\partial S(k_1, k_2)}{\partial k_2} = k_1 \sum_{z=1}^Z [A]_z [P]_z - k_2 \sum_{z=1}^Z [P]_z^2 - \sum_{z=1}^Z v_z^{(P)} [P]_z = 0.$$

2. Имеются кинетические кривые для двух компонентов реакции. Данные не дают возможности получить надежные значения скорости (мало точек на кривой, сильный разброс данных). Если получена кинетическая кривая для А и Р или для А и В, то из кинетической кривой для А легко находится константа скорости k_1 . Подстановка этого значения в (V.43) превращает его в трансцендентное уравнение для k_2 . Для каждой экспериментальной точки

$$[P]_z = \frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t_z} - e^{-k_2 t_z}).$$

Можно вычислить k_2 для каждой пары значений ($[P]_z, t_z$) и усреднить полученные значения k_2 , либо провести минимизацию суммы

$$S(k_2) = \sum_{z=1}^Z \left\{ [P]_z - \frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \right\}^2.$$

по k_2 . Если получены кинетические кривые для А и В, то аналогичные расчеты можно провести с помощью (V.44).

3. Получены кинетические кривые лишь по одному из компонентов. Если они получены для исходного вещества А, то можно найти k_1 и в принципе нельзя найти k_2 . Если же получены кинетические кривые для Р или В, то константы скорости находят минимизацией соответствующих функций отклонений. Например, в случае зависимости $[P](t)$ следует минимизировать по k_1 и k_2 сумму

$$S(k_1, k_2) = \sum_{z=1}^Z \left\{ [P]_z - \frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t_z} - e^{-k_2 t_z}) \right\}^2.$$

Константы скорости k_1 и k_2 можно найти, располагая кинетической кривой для $[P](t)$ по величинам $(\zeta_P)_{\max}$ и t_{\max} . С помощью (V.46) из $(\zeta_P)_{\max}$ численным решением трансцендентного уравнения можно найти отношение k_1/k_2 . Затем, рассчитав с помощью (V.45) $k_1 t_{\max}$, из значения t_{\max} можно найти k_1 .

В некоторых случаях удобно для нахождения констант скорости провести то или иное преобразование кинетических кривых.

Если получены кинетические кривые для Р и В, то можно найти для ряда моментов времени, соответствующих определенным значениям [В], интегралы от кинетической кривой для Р и определить k_2 из соотношения

$$[B] = k_2 \int_0^t [P](t) dt. \quad (V.47)$$

Формально эта процедура идентична использованию зависимости $v^{(B)} = k_2 [P]$. Однако интегрирование $[P](t)$ связано с внесением значительно меньших погрешностей, чем дифференцирование $[B](t)$. В частности, поскольку при $t = \infty$ $[B] = [A]_0$

$$[A]_0 = k_2 \int_0^{\infty} [P](t) dt,$$

то k_2 можно определить, располагая только кинетической кривой для Р. Найдя k_2 , можно определить [В] для произвольного момента времени с помощью (V.47). Зная [Р] и [В], можно найти [А] в любой момент времени и, тем самым, найти k_1 .

Если известны кинетические кривые для А и Р или А и В, то можно найти k_1 из кинетической кривой для А, а затем провести преобразование Лапласа для набора значений параметра ρ , т. е. численным интегрированием определить величину

$$\hat{L}\{[P](t)\} = \int_0^{\infty} e^{-\rho t} [P](t) dt$$

или

$$\hat{L}\{[B](t)\} = \int_0^{\infty} e^{-\rho t} [B](t) dt.$$

В первом случае k_2 находят из (V.42), во втором — из выражения для трансформанты $[B](t)$, которое имеет вид,

$$\hat{L}\{[B](t)\} = \frac{k_1 k_2 [A]_0}{\rho(k_1 + \rho)(k_2 + \rho)}.$$

§ 3. ПАРАЛЛЕЛЬНЫЕ И ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНО-ПАРАЛЛЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Общим для всех систем параллельных и последовательно-параллельных реакций является участие во всех стадиях общего исходного вещества, которое ниже обозначается как А. Остальные исходные вещества, если таковые имеются, будут обозначаться как A_i .

Практически чаще всего приходится встречаться с тремя типами параллельных реакций:

1) вещество А одновременно распадается по двум направлениям:



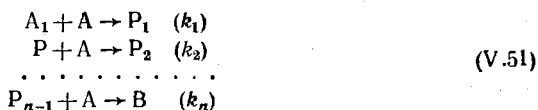
2) вещество А само по себе устойчиво и расходуется только в реакциях с двумя или несколькими другими исходными веществами:



3) вещество А неустойчиво и, реагируя с другими исходными веществами (или веществом), одновременно расходуется само по себе:



Типичная схема последовательно-параллельного процесса может быть записана в виде



Уравнения кинетических кривых для параллельных и последовательно-параллельных реакций (прямая задача)

Для параллельных реакций, протекающих по схеме (V.48), дифференциальное уравнение для А

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

по форме не отличается от уравнения реакции первого порядка. Интегрирование этого уравнения при начальных условиях $t = 0$, $[A] = [A]_0$ приводит его к виду, аналогичному (IV.16):

$$[A] = [A]_0 e^{-(k_1 + k_2)t}. \quad (\text{V.52})$$

Дифференциальное уравнение для B_1 с учетом (V.52) имеет вид

$$\frac{d[B_1]}{dt} = k_1[A] = k_1[A]_0 e^{-(k_1 + k_2)t}.$$

Интегрирование этого уравнения при начальных условиях: $t = 0$, $[B_1] = 0$, дает

$$[B_1] = \frac{k_1[A]_0}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1 + k_2)t}). \quad (\text{V.53})$$

Аналогично для второго продукта

$$[B_2] = \frac{k_2[A]_0}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1 + k_2)t}). \quad (\text{V.54})$$

Из (V.53) и (V.54) следует, что для процесса, идущего по схеме (V.48), соотношение концентраций продуктов реакции $[B_1]$ и $[B_2]$ в любой момент времени постоянно и равно k_1/k_2 , а доля продукта B_1 в продуктах определяется величиной $k_1/(k_1 + k_2)$.

В случае, если исходное вещество А реагирует с двумя другими исходными веществами A_1 и A_2 по схеме (V.49), можно записать

два дифференциальных уравнения:

$$\begin{aligned} -\frac{d[A_1]}{dt} &= k_1 [A][A_1]; \\ -\frac{d[A_2]}{dt} &= k_2 [A][A_2]; \end{aligned} \quad (\text{V.55})$$

и три уравнения материального баланса:

$$[A]_0 - [A] = [A_1]_0 - [A_1] + [A_2]_0 - [A_2]; \quad (\text{V.56})$$

$$[B_1] = [A_1]_0 - [A_1]; \quad (\text{V.57})$$

$$[B_2] = [A_2]_0 - [A_2]. \quad (\text{V.58})$$

Деление второго уравнения системы (V.55) на первое приводит к новому дифференциальному уравнению

$$\frac{d[A_2]}{d[A_1]} = \frac{k_2}{k_1} \frac{[A_2]}{[A_1]}, \quad (\text{V.59})$$

которое может быть легко проинтегрировано. При начальных условиях $[A_2] = [A_2]_0$ при $[A_1] = [A_1]_0$ это дает

$$[A_2]/[A_2]_0 = ([A_1]/[A_1]_0)^{k_2/k_1}. \quad (\text{V.60})$$

Это соотношение позволяет выразить концентрацию A_2 через концентрацию A_1 . При помощи уравнений (V.57), (V.58) и (V.60) аналогичное соотношение можно получить для продуктов реакции

$$[B_2] = [A_2]_0 \left\{ 1 - \left(1 - \frac{[B_1]}{[A_1]_0} \right)^{k_2/k_1} \right\}. \quad (\text{V.61})$$

Уравнения (V.56) и (V.60) позволяют выразить $[A]$ как функцию $[A_1]$:

$$[A] = [A]_0 - [A_1]_0 - [A_2]_0 + [A_1] + [A_2]_0 \left(\frac{[A_1]}{[A_1]_0} \right)^{k_2/k_1}. \quad (\text{V.62})$$

Подстановка (V.62) в первое уравнение системы (V.55) приводит это уравнение к виду

$$\frac{d[A_1]}{dt} = k_1 [A_1] \left\{ [A]_0 - [A_1]_0 - [A_2]_0 + [A_1] + [A_2]_0 \left(\frac{[A_1]}{[A_1]_0} \right)^{k_2/k_1} \right\}.$$

Переменные в этом уравнении разделяются, и оно может быть проинтегрировано. Поскольку интеграл в общем случае не может быть взят в элементарных функциях, решение запишется в виде определенного интеграла с переменным нижним пределом:

$$k_1 t = \int_{[A_1]}^{[A_1]_0} \frac{du}{u \left([A]_0 - [A_1]_0 - [A_2]_0 + u + [A_2]_0 \left(\frac{u}{[A_1]_0} \right)^{k_2/k_1} \right)} \quad (\text{V.63})$$

(u — переменная, по которой ведется интегрирование). Интеграл является функцией переменной $[A_1]$, а также параметров $[A]_0$, $[A_1]_0$, $[A_2]_0$ и k_2/k_1 .

Это соотношение является уравнением кинетической кривой для исходного вещества A_1 в виде, разрешенном относительно t . Зная $[A_1]$ как функцию t , можно найти концентрации остальных

компонентов $[A]$, $[A_2]$, $[B_1]$, $[B_2]$ как функции времени, т. е. рассчитать уравнения кинетических кривых для этих веществ при помощи соотношений (V.56), (V.57), (V.58) и (V.60).

Если вещество А присутствует в избытке ($[A]_0 > [A_1]_0 + [A_2]_0$), то в конечном итоге происходит полное превращение A_1 и A_2 в продукты реакции. Если же А взято в недостатке, то к концу реакции оно будет израсходовано ($[A]_\infty = 0$) и останутся непрореагировавшие A_1 и A_2 . Предельную концентрацию A_1 можно найти с помощью (V.62), приняв $[A] = 0$:

$$[A_1]_\infty + [A_2]_0 \left(\frac{[A_1]_\infty}{[A_1]_0} \right)^{k_2/k_1} = [A_1]_0 + [A_2]_0 - [A]_0, \quad (V.64)$$

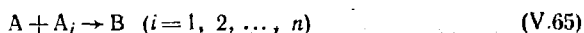
а предельный выход $(\zeta_1)_\infty$ из (V.64), выразив $[A_1]_\infty$ через $(\zeta_1)_\infty$ в виде

$$[A_1]_\infty = [A_1]_0 - [B_1]_\infty = [A_1]_0 [1 - (\zeta_1)_\infty],$$

откуда

$$[A_2]_0 [1 - (\zeta_1)_\infty]^{k_2/k_1} = [A_2]_0 + [A_1]_0 (\zeta_1)_\infty - [A]_0.$$

Аналогично интегрируется система дифференциальных уравнений в случае большего числа параллельных реакций:



В этом случае исходная система дифференциальных уравнений содержит n уравнений вида

$$-\frac{d[A_i]}{dt} = k_i [A] [A_i] \quad (i=1, 2, \dots, n).$$

Сначала, как и в случае двух параллельных реакций, из системы дифференциальных уравнений исключают t и $[A]$ делением всех уравнений на какое-либо одно из них, например первое. Это приводит к системе $(n-1)$ уравнений:

$$\frac{d[A_i]}{d[A_1]} = \frac{k_i}{k_1} \frac{[A_i]}{[A_1]} \quad (i=2, 3, \dots, n). \quad (V.66)$$

Каждое из этих уравнений может быть проинтегрировано независимо от других:

$$[A_i] = [A_i]_0 \left(\frac{[A_1]}{[A_1]_0} \right)^{k_i/k_1}. \quad (V.67)$$

Соотношение материального баланса для вещества А в этом случае принимает вид

$$[A]_0 - [A] = \sum_{i=1}^n ([A_i]_0 - [A_i]). \quad (V.68)$$

Выражая в этом соотношении все $[A_i]$ через $[A_1]$ при помощи (V.67), можно записать $[A]$ как функцию $[A_1]$:

$$[A] = [A]_0 - \sum_{i=1}^n [A_i]_0 + [A_1] + \sum_{i=2}^n [A_i]_0 \left(\frac{[A_1]}{[A_1]_0} \right)^{k_i/k_1}. \quad (V.69)$$

Подставив (V.69) в уравнение для $d[A_1]/dt$, можно привести последнее к дифференциальному уравнению с одной неизвестной функцией $[A_1]$:

$$-\frac{d[A_1]}{dt} = k_1 [A_1] \left\{ [A]_0 - \sum_{i=1}^n [A_i]_0 + [A_1] \sum_{i=2}^n [A_i]_0 \left(\frac{[A_1]}{[A_1]_0} \right)^{k_i/k_1} \right\}, \quad (V.70)$$

решение которого записывается в виде определенного интеграла:

$$k_1 t = \int_{[A_1]}^{[A_1]_0} \frac{du}{u \left([A]_0 - \sum_{i=1}^n [A_i]_0 + u + \sum_{i=2}^n [A_i]_0 [A_1]_0^{-k_i/k_1} u^{k_i/k_1} \right)}. \quad (V.71)$$

Если процесс идет по схеме (V.50), т. е. исходное вещество А, реагируя со вторым исходным веществом A_1 , параллельно расходуется само по себе, то дифференциальные уравнения расходования компонентов А и A_1 в системе записываются в виде

$$\frac{d[A]}{dt} = k_2 [A] [A_1]; \quad -\frac{d[A]}{dt} = k_1 [A] + k_2 [A] [A_1]. \quad (V.72)$$

Деление второго из этих уравнений на первое приводит к уравнению

$$\frac{d[A]}{d[A_1]} = 1 + \frac{k_1}{k_2 [A_1]}.$$

Интегрирование этого уравнения при начальном условии $[A] = [A]_0$ при $[A_1] = [A_1]_0$ дает выражение

$$[A]_0 - [A] = [A_1]_0 - [A_1] + \frac{k_1}{k_2} \ln \frac{[A_1]_0}{[A_1]}, \quad (V.73)$$

позволяющее выразить концентрацию $[A]$ через $[A_1]$.

Подстановка этого выражения в первое уравнение системы (V.72) позволяет исключить $[A]$:

$$-\frac{d[A_1]}{dt} = k_2 [A_1] \left([A]_0 - [A_1]_0 + [A_1] - \frac{k_1}{k_2} \ln \frac{[A_1]_0}{[A_1]} \right).$$

Решение последнего уравнения записывается в виде определенного интеграла

$$k_2 t = \int_{[A_1]}^{[A_1]_0} \frac{du}{u \left([A]_0 - [A_1]_0 + u - \frac{k_1}{k_2} \ln \frac{[A_1]_0}{u} \right)}. \quad (V.74)$$

Это выражение представляет собой уравнение кинетической кривой расходования вещества A_1 в виде, разрешенном относительно t . Остальные кинетические кривые можно рассчитать из этого уравнения при помощи (V.73) и соотношений материального баланса:

$$[A]_0 - [A] = [B_1] + [B]; \quad (V.75)$$

$$[B_1] = [A_1]_0 - [A_1]. \quad (V.76)$$

Деление каждого из уравнений (V.78) на первое приводит к новой системе дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{d[P_1]}{d[A_1]} &= -1 + \frac{k_2}{k_1} \frac{[P_1]}{[A_1]}, \\ \frac{d[P_i]}{d[A_1]} &= \frac{k_i}{k_1} \frac{[P_{i-1}]}{[A_1]} - \frac{k_{i+1}}{k_1} \frac{[P_i]}{[A_1]} \quad (i=2, \dots, n-1). \end{aligned} \quad (\text{V.81})$$

Для дальнейшего рассуждения удобно заменить все $[P_i]$ на выходы ζ_i относительно исходного вещества A_1 , вместо концентрации A_1 ввести долю ξ непрореагировавшего A_1 , а отношение констант заменить на относительные константы κ_i , т. е. ввести безразмерные величины:

$$\frac{[A_1]}{[A_1]_0} = \xi, \quad \frac{[P_i]}{[A_1]_0} = \zeta_i, \quad \frac{k_i}{k_1} = \kappa_i.$$

Тогда система дифференциальных уравнений (V.81) примет вид

$$\begin{aligned} \frac{d\zeta_1}{d\xi} &= -1 + \kappa_2 \frac{\zeta_1}{\xi}, \\ \frac{d\zeta_i}{d\xi} &= \kappa_i \frac{\zeta_{i-1}}{\xi} - \kappa_{i+1} \frac{\zeta_i}{\xi} \quad (i=2, \dots, n-1). \end{aligned} \quad (\text{V.82})$$

Она должна интегрироваться при начальных условиях: при $\xi = 1$ $\zeta_1 = \zeta_2 = \dots = \zeta_{n-1} = 0$.

Каждое из уравнений системы (V.82) есть линейное неоднородное дифференциальное уравнение, позволяющее найти $\zeta_i(\xi)$, если известно $\zeta_{i-1}(\xi)$. Первое уравнение дает

$$\zeta_1 = \frac{1}{\kappa_2 - 1} (\xi - \xi^{\kappa_2}). \quad (\text{V.83})$$

Для каждого из последующих уравнений согласно общим правилам интегрирования неоднородных линейных дифференциальных уравнений с переменными коэффициентами получаются выражения

$$\zeta_i = \kappa_i \xi^{\kappa_{i+1}} \int_{\xi}^1 u^{-(\kappa_{i+1}+1)} \zeta_{i-1}(u) du. \quad (\text{V.84})$$

Выражение (V.84) есть рекуррентное соотношение, позволяющее последовательно найти выражения для всех $\zeta_i(\xi)$. Например, для трех и больше последовательно-параллельных стадий с учетом (V.83)

$$\begin{aligned} \zeta_2(\xi) &= \kappa_2 \xi^{\kappa_3} \int_{\xi}^1 \frac{1}{\kappa_2 - 1} (u - u^{\kappa_2}) u^{-\kappa_3 - 1} du = \\ &= \frac{\kappa_2}{\kappa_2 - 1} \xi^{\kappa_3} \int_{\xi}^1 (u^{-\kappa_3} - u^{\kappa_2 - \kappa_3 - 1}) du = \\ &= \frac{\kappa_2}{\kappa_2 - 1} \xi^{\kappa_3} \left[-\frac{1}{\kappa_3 - 1} + \frac{\xi^{-\kappa_3 + 1}}{\kappa_3 - 1} - \frac{1}{\kappa_2 - \kappa_3} + \frac{\xi^{\kappa_2 - \kappa_3}}{\kappa_2 - \kappa_3} \right] = \\ &= \frac{\kappa_2}{(\kappa_2 - 1)(\kappa_3 - 1)} \xi + \frac{\kappa_2}{(\kappa_2 - 1)(\kappa_2 - \kappa_3)} \xi^{\kappa_2} - \frac{\kappa_2}{(\kappa_3 - 1)(\kappa_2 - \kappa_3)} \xi^{\kappa_3}. \end{aligned} \quad (\text{V.85})$$

Соотношения (V.83) и (V.84) позволяют найти максимальный выход любого промежуточного соединения P_i . Действительно, очевидно, что ξ есть монотонно убывающая функция времени, и поэтому условия максимума $\frac{d\xi_i}{dt} = \frac{d\xi_i}{d\xi} \frac{d\xi}{dt} = 0$ можно заменить на $\frac{d\xi_i}{d\xi} = 0$.

Для первого промежуточного соединения согласно (V.83) максимум функции $\xi_1(\xi)$ находят из соотношения

$$\frac{d\xi_1}{d\xi} = \frac{1}{\kappa_2 - 1} (1 - \kappa_2 \xi^{\kappa_2 - 1}) = 0.$$

Следовательно, максимуму ξ_1 соответствует

$$\xi_{\max} = \kappa_2^{1/(1-\kappa_2)} \quad (\text{V.86})$$

и максимальная концентрация ξ_1 равна

$$(\xi_1)_{\max} = \frac{1}{\kappa_2 - 1} (\kappa_2^{1/(1-\kappa_2)} - \kappa_2^{\kappa_2/(1-\kappa_2)}) = \kappa_2^{\kappa_2/(1-\kappa_2)}, \quad (\text{V.87})$$

Аналогично можно найти величины $(\xi_i)_{\max}$ для остальных промежуточных соединений. Так, для P_2 значение ξ_{\max} находят из решения трансцендентного уравнения:

$$\begin{aligned} \frac{d\xi_2(\xi)}{d\xi} &= \frac{\kappa_2}{(\kappa_2 - 1)(\kappa_3 - 1)} + \frac{\kappa_2^2}{(\kappa_2 - 1)(\kappa_2 - \kappa_3)} \xi^{\kappa_2 - 1} - \\ &\quad - \frac{\kappa_2 \kappa_3}{(\kappa_3 - 1)(\kappa_2 - \kappa_3)} \xi^{\kappa_3 - 1} = 0, \end{aligned}$$

после чего подстановка найденного ξ_{\max} в (V.85) дает $(\xi_2)_{\max}$.

Таким образом, максимальные концентрации P_i определяются только отношениями констант скорости k_i/k_1 и могут быть найдены без помощи уравнений кинетических кривых.

Чтобы получить уравнения кинетических кривых, нужно воспользоваться уравнениями материального баланса. С помощью (V.79) нетрудно исключить из (V.80) концентрацию конечного продукта [B] и выразить [A] через концентрации $[A_1]$ и всех $[P_i]$, а тем самым получить [A] в виде некоторой функции $a(\xi)$. Выражение для [A] имеет вид

$$\begin{aligned} [A] &= [A]_0 - n[A_1]_0 + [P_{n-1}] + \dots + (n-2)[P_2] + (n-1)[P_1] + n[A_1] = \\ &= [A]_0 - n[A_1]_0 + [A_1]_0 [\xi_{n-1}(\xi) + \dots + (n-2)\xi_2(\xi) + \\ &\quad + (n-1)\xi_1(\xi) + n\xi] = a(\xi) \end{aligned} \quad (\text{V.88})$$

После того как найдено выражение для функции $a(\xi)$, первое дифференциальное уравнение системы (V.78) приводится к виду

$$-\frac{d[A_1]}{dt} = k_1[A_1]a(\xi) \quad \text{или} \quad -\frac{d\xi}{dt} = k_1\xi a(\xi),$$

откуда

$$k_1 t = \int_{\xi}^1 \frac{du}{ua(u)}. \quad (\text{V.89})$$

Например, для системы двух последовательно параллельных реакций с учетом (V.83) и (V.88) концентрация $[A]$ равна

$$[A] = [A]_0 - 2[A_1]_0 + [A_2]_0 [\zeta_1(\xi) + 2\xi] = \\ = [A]_0 - 2[A_1]_0 + [A_1]_0 \left(\frac{2\alpha_2 - 1}{\alpha_2 - 1} \xi - \frac{1}{\alpha_2 - 1} \xi^{\alpha_2} \right)$$

и, следовательно, уравнение кинетической кривой для A_1 (V.89) запишется в виде

$$k_1 t = \int_{\xi}^1 \frac{du}{([A]_0 - 2[A_1]_0)u + [A_1]_0 \frac{2\alpha_2 - 1}{\alpha_2 - 1} u^2 - \frac{[A_1]_0}{\alpha_2 - 1} u^{\alpha_2 + 1}}$$

Если при проведении процесса, описываемого схемой (V.51), вещество A взято в количестве, достаточном для полного превращения A_1 в конечный продукт B , то в конце реакции в реакционной смеси не останется ни исходного вещества A_1 , ни промежуточных продуктов превращения P_i . Если же A взято в недостатке, т. е. $[A]_0 < n[A_1]_0$, то превращение A_1 не пройдет до конца и в конечной реакционной смеси не останется A . Это позволяет найти предельное (при $t = \infty$) значение $\xi = \xi_{\infty}$ с помощью (V.88), которое принимает вид

$$[A]_0 [\zeta_{n-1}(\xi_{\infty}) + \dots + (n-2)\zeta_2(\xi_{\infty}) + (n-1)\zeta_1(\xi_{\infty}) + n\xi_{\infty}] = \\ = n[A_1]_0 - [A]_0 \quad (V.90)$$

Это выражение позволяет при известных значениях констант скорости или, точнее, при известных значениях отношений констант скорости k_i/k_1 подобрать такой состав исходной реакционной смеси, чтобы A израсходовалось к моменту достижения максимального выхода определенного промежуточного продукта P_i . Действительно, при заданном наборе значений $\alpha_i = k_i/k_1$ максимальный выход P_i , $(\zeta_i)_{\max}$ достигается при значении ξ , удовлетворяющем условию: $\frac{d\zeta_i(\xi)}{d\xi} = 0$. Найдя это значение ξ , $\xi_{\max}^{(i)}$, можно принять в (V.90) $\xi_{\infty} = \xi_{\max}^{(i)}$ и рассчитать концентрацию $[A]_0$, при которой в конце реакции доля непрореагировавшего A_1 будет равна $\xi_{\max}^{(i)}$:

$$[A]_0 = n[A_1]_0 - [A_1]_0 [\zeta_{n-1}(\xi_{\max}^{(i)}) + \dots + (n-1)\zeta_1(\xi_{\max}^{(i)}) + n\xi_{\max}^{(i)}]$$

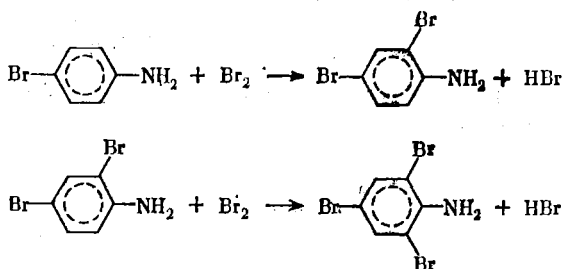
Итак, для достижения максимального выхода P_i необходимо, чтобы соотношение между A и A_1 в начале реакции было равно

$$\frac{[A]_0}{[A_1]_0} = n - \zeta_{n-1}(\xi_{\max}^{(i)}) - \dots - (n-1)\zeta_1(\xi_{\max}^{(i)}) - n\xi_{\max}^{(i)}$$

Например, в случае двух последовательно-параллельных реакций для получения в конечной реакционной смеси максимального выхода P_1 это отношение, согласно (V.86), (V.87), должно быть равно

$$\frac{[A]_0}{[A_1]_0} = 2 - \alpha_2^{\alpha_2/(1-\alpha_2)} - 2\alpha_2^{1/(1-\alpha_2)}$$

Пример. Бромирование *m*-броманилина в водном растворе последовательно приводит к дибром- и триброманилину:



Отношение констант скорости стадий $k_2/k_1 = 1,84$. Требуется найти максимальный выход диброманилина и соотношение $[\text{Br}_2]_0/[\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NH}_2]_0$, при котором предельный выход диброманилина будет равен максимальному.

По (V.86) и (V.87)

$$\xi_{\max} = 1,84^{1-1,84} = 0,0484,$$

$$(\xi_1)_{\max} = 1,84^{1-1,84} = 0,262 \text{ (26,2 \%)}.$$

Следовательно, исходные вещества надо взять в соотношении

$$\frac{[\text{Br}_2]_0}{[\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NH}_2]_0} = 2 - 0,262 - 2 \cdot 0,484 = 0,77.$$

В рассмотренном случае предполагалось, что А расходуется только при реакции с A_1 или с промежуточными продуктами. Наряду с этим возможны случаи, когда А является неустойчивой частицей (например, свободным радикалом) и, реагируя с молекулами A_1 и P_i , может одновременно расходоваться по реакции первого порядка (например, гибель свободных радикалов на стенке реакционного сосуда) или по реакции второго порядка (рекомбинация свободных радикалов). Система дифференциальных уравнений (V.78) при этом не изменяется. Поэтому не изменяются и вытекающие из нее соотношения (V.83) — (V.85), связывающие между собой концентрации $[A_1]$ и $[P_i]$. Однако, поскольку появляется независимый от основной последовательности реакций путь расходования А, то становится неприменимым уравнение материального баланса (V.80) и вытекающее из него соотношение (V.88). Для [А] должно быть записано независимое дифференциальное уравнение, учитывающее его расход по реакции первого порядка с константой скорости k' и по реакции второго порядка с константой скорости k'' :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1 [A_1] [A] + \sum_{i=1}^{n-1} k_{i+1} [P_i] [A] + k' [A] + k'' [A]^2.$$

Деление этого уравнения на первое уравнение системы (V.78) приводит к новому дифференциальному уравнению:

$$\frac{d[A]}{d[A_1]} = 1 + \sum_{i=1}^{n-1} \frac{k_{i+1}}{k_1} \frac{[P_i]}{[A_1]} + \frac{k'}{k_1} \frac{1}{[A_1]} + \frac{k''}{k_1} \frac{[A]}{[A_1]}.$$

С помощью (V.83) и (V.84) все $[P_i]$ могут быть представлены в виде функции $[A_1]$, $[P_i]([A_1])$. Если $k'' = 0$ (т. е. А самопроизвольно расходуется лишь по реакции первого порядка), интегрирование дает

$$[A]_0 - [A] = [A_1]_0 - [A_1] + \sum_{i=1}^{n-1} \frac{k_{i+1}}{k_1} \int_{[A_1]}^{[A_1]_0} \frac{[P_i](u)}{u} du + \frac{k'}{k_1} \ln \frac{[A_1]_0}{[A_1]}.$$

Если $k'' \neq 0$, то уравнение для $[A]$ представляет собой линейное неоднородное дифференциальное уравнение с переменными коэффициентами, интегрирование которого при начальном условии: $[A] = [A]_0$ при $[A_1] = [A_1]_0$ — приводит к выражению

$$\begin{aligned} [A] &= [A]_0 \left(\frac{[A_1]}{[A_1]_0} \right)^{k''/k_1} - \\ &- [A_1]^{k''/k_1} \int_{[A_1]}^{[A_1]_0} u^{-k''/k_1} \left(1 + \frac{k'}{k_1} \frac{1}{u} + \sum_{i=1}^{n-1} \frac{k_{i+1}}{k_1} \frac{[P_i](u)}{u} \right) du = \\ &= - \frac{k'}{k''} + \frac{[A_1]}{1 - k''/k_1} + \left(\frac{[A_1]}{[A_1]_0} \right)^{k''/k_1} \left([A]_0 + \frac{k'}{k''} - \frac{[A_1]_0}{1 - k''/k_1} \right) - \\ &- [A_1]^{k''/k_1} \sum_{i=1}^{n-1} \frac{k_{i+1}}{k_1} \int_{[A_1]}^{[A_1]_0} u^{-(k''/k_1 + 1)} [P_i](u) du. \end{aligned} \quad (V.91)$$

Зная $[A]$ как функцию $[A_1]$, подставляя ее в правую часть первого уравнения системы дифференциальных уравнений (V.78) и проинтегрировав его, можно получить уравнение кинетической кривой для A_1 . Из нее с помощью соотношений (V.83) и (V.84) находят кинетические кривые для всех P_i , а с помощью (V.91) — кинетическую кривую для А. Кинетическую кривую для В находят с помощью уравнения материального баланса (V.79).

Параллельные и последовательно-параллельные реакции первого и второго порядков (обратная задача)

В этом разделе рассмотрены методы решения обратной задачи, т. е. нахождения констант скорости отдельных стадий параллельных (схемы V.48 и V.50) и последовательно-параллельных (схема V.51) реакций.

Для параллельных реакций, идущих по схеме (V.49), решение обратной задачи сводится к решению обратной задачи для одной реакции второго порядка, поскольку константы скорости k_1 и k_2 всегда могут быть определены из экспериментов с компонентами A_1 и A_2 , взятыми отдельно.

Не представляет труда определить константы скорости в случае, если измерены скорости как функции концентраций компонентов. Например, для реакции, протекающей по схеме (V.50), можно найти константы скорости k_1 и k_2 , если измерена скорость реакции по компоненту А как функция концентраций компонентов А и A_1 . Поскольку

$$v^{(A)} = -k_1 [A] - k_2 [A] [A_1],$$

то k_1 и k_2 можно найти минимизацией соответствующей функции отклонений, например суммы квадратов отклонений. В то же время нельзя найти обе константы скорости из величины $v^{(A)}$, которая равна

$$v^{(A_1)} = -k_2 [A] [A_1],$$

и выражение для которой не содержит k_1 .

При нахождении констант скорости отдельных стадий системы параллельных или последовательно-параллельных реакций можно воспользоваться общей процедурой минимизации какой-либо функции отклонений. Однако можно обойти эту процедуру или, во всяком случае, получить предварительные оценки констант скорости, которые затем уточнить с помощью минимизации функции отклонений. Ниже описываются основные приемы нахождения констант скорости стадий для указанных типов реакций.

В реакции, протекающей по схеме (V.48), имеется два независимых компонента. Если получены кинетические кривые по А и B_1 (или, что эквивалентно, для А и B_2), то по кинетической кривой расходования А с помощью (V.52) находят сумму констант скорости стадий $k_1 + k_2$. Из предельного выхода B_1 , $(\xi_1)_\infty$

$$(\xi_1)_\infty = k_1 / (k_1 + k_2)$$

находят отношение констант скорости, а отсюда и абсолютные значения констант k_1 и k_2 . Само предельное значение $[B_1]_\infty$ легко находится по (V.53), поскольку $k_1 + k_2$ уже найдено.

Если получены кинетические кривые для B_1 и B_2 , то из отношения $[B_1]/[B_2]$ находят отношение констант скорости k_1/k_2 . После этого по кинетической кривой для любого из продуктов легко определяют множитель $1 - e^{-(k_1+k_2)t}$ при соответствующих значениях t и находят сумму констант скорости $k_1 + k_2$. Из этой суммы и уже найденного отношения k_1/k_2 вычисляют сами константы скорости.

Если описание системы неполное и известна только зависимость $[A](t)$, то из кинетических данных можно определить только сумму констант скорости $k_1 + k_2$. Если, наоборот, анализируется только один из продуктов, например B_1 , и, таким образом, известна зависимость $[B_1](t)$, в том числе значение $[B_1]_\infty$, то при известной начальной концентрации $[A]_0$ можно определить k_1/k_2 и с помощью (V.53) затем найти $k_1 + k_2$ из соотношения

$$k_1 + k_2 = -\frac{1}{t} \ln \left[1 - \frac{[B_1]}{[A]_0} (1 + k_2/k_1) \right].$$

Таблица 31. Кинетика взаимодействия β -(4-морфолинил)-этилциклогексилкарбодимида с карбобензоксиглицином в водном диоксане

t , мин	$B_1 \cdot 10^3$, М	$A_1 \cdot 10^3$, М	$0,01 \int_{[B]} \frac{du}{u(u + 0,0072 \ln \frac{u}{0,01})}$	$M^{-1} \cdot k_2 \cdot \text{мин}^{-1}$
1,33	1,12	8,88	13,5	9,8
2,5	1,96	8,04	27,0	10,8
7,5	3,50	6,50	72,0	9,6
19	4,65	5,35	180	9,5

Среднее: $9,9$
($0,165 \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$)

На рис. 77 приведена кинетическая кривая накопления B_1 при 40°C и начальных концентрациях $[A]_0 = [A_1]_0 = 0,01 \text{ М}$.

В конце реакции образуется $0,0050 \text{ М}$ продукта B_1 . Весь карбодимид к концу реакции расходуется, и, таким образом, при достаточно большом t $[A] = 0$, $[B_1]_\infty = 0,0050 \text{ М}$, $(\zeta_1)_\infty = 0,5$.

Согласно (V.77)

$$\frac{k_1}{k_2 [A]_0} = - \frac{[A]_0/[A]_0 - (\zeta_1)_\infty}{\ln [1 - (\zeta_1)_\infty]} = - \frac{1 - 0,5}{\ln 0,5} = 0,72,$$

откуда $k_1/k_2 = 7,2 \cdot 10^{-3} \text{ М}$.

Следовательно, согласно (V.74),

$$k_2 t = \int_{[A]}^{0,01} \frac{du}{u(u + 7,2 \cdot 10^{-3} \ln \frac{u}{0,01})}$$

Интеграл может быть найден только численно. В табл. 31 приведены константы скорости, вычисленные при нескольких экспериментальных значениях t и $[A_1]$, которые легко определяются из $[B_1]$.

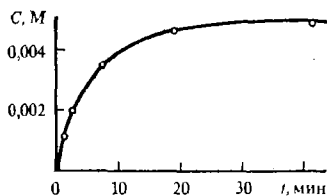


Рис. 77. Кинетическая кривая накопления N-карбобензоксиминоацилмочевины (B_1) при взаимодействии β -(4-морфолинил)этилциклогексилкарбодимида с карбобензоксиглицином в воднодиоксановом растворе (1 : 1) при 40°C (по данным Д. Г. Кнорре и Т. Н. Шубиной)

2. Из эксперимента может быть определена только текущая концентрация исходного компонента $[A]$. В этом случае необходимо получить как минимум две кинетические кривые расходования A — в отсутствие и в присутствии A_1 . Из первой определяется k_1 .

Зная k_1 , можно рассчитать из кинетической кривой $[A](t)$, полученной в присутствии A_1 , кинетическую кривую для $[A_1](t)$. Действительно, из (V.72) нетрудно получить, что

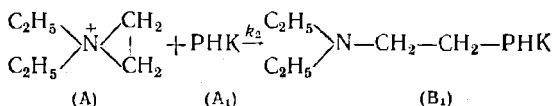
$$\frac{d([A_1] - [A])}{dt} = k_1 [A]$$

и, следовательно,

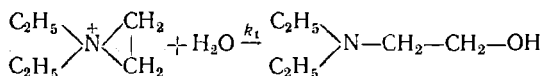
$$[A_1] = [A] + [A_1]_0 - [A]_0 + k_1 \int_0^t [A](t) dt. \quad (\text{V.92})$$

Рассчитав A_1 , с помощью (V.73) нетрудно найти k_1/k_2 и, тем самым, k_2 .

Пример. Реакция N,N-диэтилэтилениммониевого катиона с транспортной РНК идет с образованием алкилированной РНК:



Параллельно А реагирует с молекулой воды с образованием соответствующего оксиэтиламина:



Поскольку процесс идет в водном растворе, вторую реакцию можно рассматривать как реакцию первого порядка и весь процесс описывается схемой (V.50). В отдельном опыте, проведенном в отсутствие РНК (рис. 78, кривая 1), определяется кажущаяся константа скорости первого порядка для реакции А с водой: $k_1 = 5,22 \cdot 10^{-3} \text{ ч}^{-1}$.

При введении вещества A_1 расходование А ускоряется (рис. 78, кривая 2). По кривой 2 можно рассчитать значение интеграла в правой части (V.92) и, зная k_1 , вычислить по этому уравнению уменьшение концентрации РНК $[A]_{10} - [A]_1$. Далее, по известным k_1 , $[A]_0$, $[A]_{10}$ и вычисленному значению $[A]_1$ можно по (V.73) рассчитать

$$k_2 = \frac{k_1 \ln ([A]_0/[A]_1)}{[A]_0 - [A]_1 + [A]_1 - [A]_{10}}$$

В табл. 32 приведены значения k_2 , определенные по данным рис. 78.

Т а б л и ц а 32. Кинетика алкилирования т-РНК (A_1) N, N-диэтилэтилениммониевым катионом (А) при 40 °С, pH = 5, $[A]_0 = 9,5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$, $[A]_{10} = 20 \cdot 10^{-3} \text{ М}$

<i>t</i> , ч	$[A] \cdot 10^3$, М	$10^3 \cdot k_1 \int [A] dt$	$[A]_1 \cdot 10^3$, М, по (V.92)	k_2 , М ⁻¹ · ч ⁻¹ , по (V.73)
7	8,18	0,313	19,0	0,775
17	6,75	0,690	17,9	0,821
20	6,45	0,785	17,7	0,793
27	5,70	1,04	17,2	0,703

Среднее: $0,773 \pm 0,035$
($2,15 \cdot 10^{-1} \text{ М}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$)

По аналогичной схеме решается задача нахождения констант скорости отдельных стадий для системы последовательно-параллельных реакций (V.51). Сначала определяются отношения констант скорости k_i/k_1 путем проведения реакции при недостатке компонента А. После окончания реакции в системе остаются непрореагировавшие A_1 и P_i . Соотношение между концентрациями $[A]_1$ и $[P_i]$ в конце процесса, т. е. соотношение между выходом ξ_i и до-

лей ξ непрореагировавшего A_1 , на протяжении всего процесса, а следовательно, и в конце определяется с помощью (V.83) и (V.84). Например, соотношение между $(\zeta_1)_\infty$ и ξ_∞ согласно (V.83) имеет вид

$$(\zeta_1)_\infty = \frac{1}{\kappa_2 - 1} (\xi_\infty - \xi_\infty^{\kappa_2}). \quad (\text{V.93})$$

Таким образом, из $(\zeta_1)_\infty$ и ξ_∞ решением трансцендентного уравнения (V.93) можно найти $\kappa_2 = k_2/k_1$. Выражение для ζ_2 (ξ) содержит два параметра: κ_2 и κ_3 . Поскольку κ_2 найдено, то из значений $(\zeta_2)_\infty$ и ξ_∞ с помощью (V.85) можно найти $\kappa_3 = k_3/k_1$. Так последовательно можно определить все отношения k_i/k_1 , а зная их, найти все функции ζ_i (ξ). Отсюда с помощью (V.88) можно найти функцию a (ξ), описывающую

зависимость концентрации компонента А от доли непрореагировавшего A_1 , а с ее помощью рассчитать интеграл в правой части (V.89) для произвольного значения ξ . Если получена кинетическая кривая $[A_1](t)$, то, вычислив интеграл для значений $[A_1]$, а следовательно, и ξ , соответствующих определенным временам превращения t , из (V.89) можно определить k_1 .

В качестве примера определения отношения констант скорости в последовательно-параллельных реакциях можно привести рассмотренную выше реакцию бромирования *n*-броманилина. В эксперименте, проведенном с соотношением брома (А) и *n*-броманилина (A_1) $[A]_0/[A_1]_0 = 1,25$, предельный выход триброманилина (В) в расчете на броманилин составил $\zeta_\infty = 0,518$. Поскольку бром взят в недостатке, то в конце реакции $[A]_\infty = 0$. Поскольку, согласно (V.80),

$$[A]_0 = [A] + [P_1] + 2[B], \quad \text{то} \quad [P_1]_\infty = [A]_0 - 2[B]_\infty,$$

или

$$(\zeta_1)_\infty = \frac{[A]_0}{[A_1]_0} - 2\zeta_\infty = 1,25 - 2 \cdot 0,518 = 0,214,$$

$$\xi_\infty = 1 - \zeta_\infty - (\zeta_1)_\infty = 1 - 0,518 - 0,214 = 0,268.$$

Следовательно, κ_2 , согласно (V.93), должно удовлетворять уравнению

$$0,214 = \frac{1}{\kappa_2 - 1} (0,268 - 0,268^{\kappa_2}),$$

решение которого дает $\kappa_2 = 1,84$.

Это отношение выше было использовано для нахождения максимального выхода диброманилина и состава исходной смеси, обеспечивающего этот выход,

Относительная реакционная способность соединений

В рассмотренных выше параллельных и последовательно-параллельных реакциях соотношение между продуктами превращений

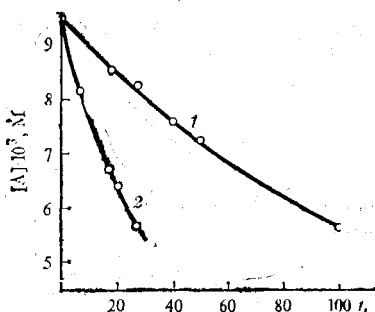
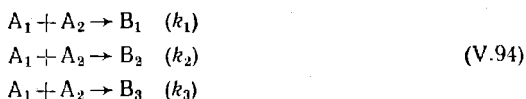


Рис. 78. Кинетические кривые расходования этиленаммониевого катиона (А) в водном растворе при 40 °С в отсутствие (1) и в присутствии (2) 7-РНК (по данным Н. И. Гриневой, Д. Г. Кнорре, Н. Д. Кобец, В. А. Курбатова и Т. С. Ломакиной)

определяется отношением констант скорости стадий. Эти соотношения сохраняются и для предельных концентраций продуктов превращения. Поэтому из предельных концентраций, т. е. из анализа состава конечной реакционной смеси, можно определять отношения констант скорости реакций, т. е. сравнивать реакционную способность соединений по отношению к одному и тому же реагенту. Это особенно существенно для быстро протекающих реакций, когда измерение состава реакционной смеси по ходу реакции требует применения методов кинетики быстрых реакций и не всегда выполнимо.

При рассмотрении процесса превращения вещества А по двум направлениям [схема (V.48)] было показано, что соотношение концентраций продуктов B_1 и B_2 в любой момент времени равно отношению соответствующих констант скорости отдельных реакций k_1 и k_2 . Таким образом, в этом случае отношение k_2/k_1 может быть получено непосредственно анализом состава реакционной смеси в конце реакции. То же справедливо для бимолекулярной реакции, приводящей к образованию нескольких продуктов:



Для реакций, протекающих по схеме (V.65), согласно (V.67), принимая $[A_i] = [A_i]_\infty$ и $[A_1] = [A_1]_\infty$, получим

$$\frac{k_i}{k_1} = \frac{\lg([A_i]_\infty/[A_i]_0)}{\lg([A_1]_\infty/[A_1]_0)} \quad (V.95)$$

или для продуктов превращения В:

$$\frac{k_i}{k_1} = \frac{\lg(1 - [B_i]_\infty/[A_i]_0)}{\lg(1 - [B_1]_\infty/[A_1]_0)} \quad (V.96)$$

Чтобы воспользоваться этими соотношениями для расчета отношений k_i/k_1 , следует проводить процесс при недостатке общего компонента А, так как в противном случае произойдет полное превращение всех A_i в B_i .

Пример I. При нитровании азотной кислотой (А) в уксусном ангидриде смеси бензола (A_1) и хлористого бензила (A_2), взятых в избытке, образуется смесь нитробензола (B_1) и нитробензилхлоридов (B_2). Выход динитропроизводных пренебрежимо мал. В табл. 33 приведены полученные в конце реакции концентрации $[B_1]_\infty$ и $[B_2]_\infty$ при начальных концентрациях $[A_1]_0 = [A_2]_0 = 1,0$ М, температуре 25°C и различных начальных концентрациях азотной кислоты. В последней графе помещены отношения k_2/k_1 , найденные по (V.96), и их среднее значение.

Нитрование монозамещенного бензола приводит к трем изомерным продуктам: *o*-, *m*- и *n*-нитробензилхлоридам. В приведенном примере определена общая концентрация этих продуктов, равная $[A_2]_0 - [A_2]$. Если необходимо определить относительную реакционную способность *o*-, *m*- и *n*-положений какого-либо монозамещенного бензола, например толуола, то концентрации трех изомерных нитротолуолов необходимо определять раздельно.

Таблица 33. Данные по совместному нитрованию бензола и хлористого бензила

$[\text{HNO}_3], \text{M}$	$[\text{B}_1]_{\infty}, \text{M}$	$[\text{B}_2]_{\infty}, \text{M}$	k_2/k_1 по (V.96)
0,228	0,172	0,056	0,305
0,315	0,235	0,0795	0,310
0,343	0,257	0,0855	0,301
0,411	0,307	0,104	0,302
0,508	0,376	0,132	0,300

Среднее: $0,304 \pm 0,003$

Пример 2. При совместном нитровании 1 моль бензола (A_1) и 1 моль толуола (A_2) азотной кислотой (0,255 моль) в уксусной кислоте при 45°C в конце реакции получено 0,01 моль нитробензола и 0,245 моль *o*-, *m*- и *p*-нитротолуолов в соотношении 0,56 : 0,03 : 0,41. Отношение констант скорости суммарной реакции с толуолом k_2 и реакции с бензолом k_1 , согласно (V.96), равно

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{\lg(1 - 0,245)}{\lg(1 - 0,01)} = 28,0,$$

Изомеры образуются по схеме (V.94), и отношение их концентраций равно отношению констант скорости их образования.

Относительную реакционную способность *o*-, *m*- и *p*-положений принято рассчитывать на число соответствующих положений в молекуле. Поскольку в молекуле бензола шесть эквивалентных положений, а в молекуле толуола два эквивалентных *o*-положения, относительная реакционная способность *o*-положения вычислена как

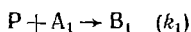
$$\frac{k_o}{k_1} = 28,0 \frac{0,56 \cdot 6}{2} = 47,0.$$

Аналогично для *m*- и *p*-положений

$$\frac{k_m}{k_1} = 28,0 \frac{0,03 \cdot 6}{2} = 2,5,$$

$$\frac{k_p}{k_1} = 28,0 \frac{0,46 \cdot 6}{1} = 68,9.$$

Изложенный подход применим не только для параллельных реакций, но и для параллельных стадий в сложных реакциях, когда по этим параллельным стадиям реагирует короткоживущая частица P (свободный радикал, ион карбония и др.):



В этом случае

$$-\frac{d[A_1]}{dt} = k_1 [P] [A_1]; \quad -\frac{d[A_2]}{dt} = k_2 [P] [A_2].$$

Деление второго уравнения на первое приводит к уравнению (V.59). Следовательно, сохраняются соотношения (V.60) и (V.61), а также соотношения (V.95) и (V.96) для определения отношений констант скорости. Таким путем могут быть вычислены относи-

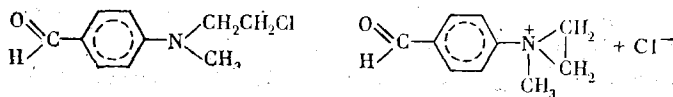
тельные константы скорости взаимодействия различных молекул с активными промежуточными частицами.

При малых глубинах превращений уравнение (V.96) приводит к

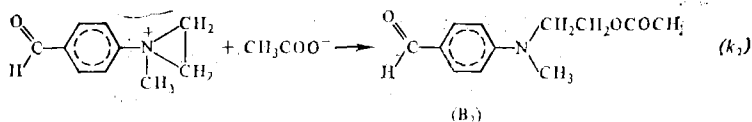
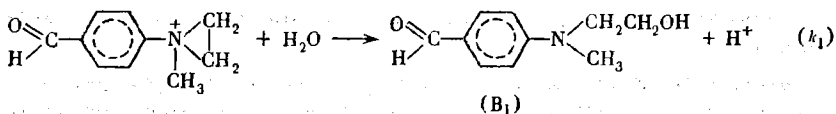
$$\frac{k_i}{k_1} = \frac{[B_i]_{\infty}}{[B_1]_{\infty}} \frac{[A_1]_0}{[A_i]_0} \quad (\text{V.97})$$

Пример 3. В качестве примера можно рассмотреть реакцию алкилирования иона ацетата 4-(N-2-хлорэтил-N-метиламино)бензальдегидом.

4-(N-2-хлорэтил-N-метиламино)бензальдегид в воднодиоксановом растворе образует активные промежуточные катионы



быстро реагирующие с молекулой воды и добавленным нуклеофилом—ацетатом:



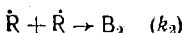
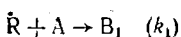
В реакциях нуклеофильного замещения, протекающих в водном растворе, принято относить константы скорости реакций различных (например, алкилирующих) реагентов с нуклеофильными соединениями к удельным скоростям их реакций с водой $a = k_1[A_1]_0 = k_1[H_2O]$. Такие относительные константы скорости реакции нуклеофильных соединений с электрофилами в водных растворах принято называть «факторами конкуренции» нуклеофилов.

При начальной концентрации алкилирующего реагента $[A_1]_0 = 0,0063$ М и ацетат-иона $[A_2]_0 = 0,1$ М в реакционной смеси образовалось 0,0032 моль/л продукта алкилирования ацетата ($[B_2]_{\infty} = 0,0032$ моль/л). Остальной реагент превратился в оксипроизводное, концентрация которого $[B_1]_{\infty}$ тем самым составила 0,0031 М. Следовательно, фактор конкуренции для ацетат-иона

$$\frac{k_2}{a} = \frac{0,0032}{0,0031 \cdot 0,1} = 10,3 \text{ М}^{-1}.$$

Формулы (V.96) и (V.97) неприменимы, если вещества B_1 и B_2 образуются в реакциях разного порядка по концентрации промежуточного продукта. Между тем этот случай часто встречается при определении констант скорости реакций свободных радикалов с молекулами, поскольку эти реакции, как правило, сопровождаются рекомбинацией свободных радикалов. В подобных случаях для вычисления относительных значений констант скорости приходится измерять скорости накопления продуктов обеих реакций. Если

в системе идут реакции



то

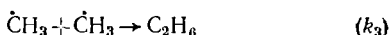
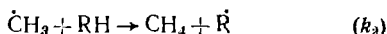
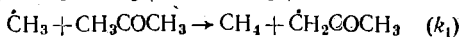
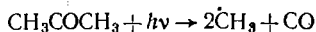
$$v^{(1)} = \frac{d[B_1]}{dt} = k_1 [\dot{R}] [A]; \quad v^{(2)} = \frac{d[B_2]}{dt} = k_2 [\dot{R}]^2$$

откуда

$$\frac{v^{(1)}}{\sqrt{v^{(2)}}} = \frac{k_1}{\sqrt{k_2}} [A].$$

Таким образом, измеряя отношение скорости накопления веществ B_1 и B_2 при заданной концентрации вещества A , можно найти отношение $k_1/\sqrt{k_2}$. Поскольку существует независимый метод определения абсолютных значений констант скорости рекомбинации свободных радикалов (например, метод вращающегося сектора), то полученные относительные величины $k_1/\sqrt{k_2}$ для реакции какого-либо свободного радикала с рядом органических молекул дают возможность найти абсолютные значения констант скорости этих реакций.

Пример 4. Относительные константы скорости реакций свободных радикалов $\dot{C}H_3$ с рядом углеводов были определены путем сопоставления кинетики накопления CH_4 и C_2H_6 при фотоллизе ацетона в присутствии этих углеводов. Процесс идет по схеме



(здесь RH — углеводород).

Скорости накопления CH_4 и C_2H_6 описываются уравнениями:

$$v^{(C_2H_6)} = \frac{d[C_2H_6]}{dt} = k_3 [\dot{C}H_3]^2;$$

$$v^{(CH_4)} = \frac{d[CH_4]}{dt} = k_1 [\dot{C}H_3] [CH_3COCH_3] + k_2 [\dot{C}H_3] [RH],$$

откуда

$$\frac{v^{(CH_4)}}{\sqrt{v^{(C_2H_6)}}} = \frac{k_1}{\sqrt{k_3}} [CH_3COCH_3] + \frac{k_2}{\sqrt{k_3}} [RH].$$

При 422 К в отсутствие углеводорода RH при концентрации ацетона $3,07 \cdot 10^{-3}$ М за 50 мин концентрация CH_4 становится равной $9,67 \cdot 10^{-6}$ М, а концентрация C_2H_6 — $8,22 \cdot 10^{-5}$ М. Поскольку процент превращения невелик, скорости образования CH_4 и C_2H_6 можно считать постоянными и равными соответственно

$$v^{(CH_4)} = \frac{9,67 \cdot 10^{-6}}{50 \cdot 60} = 3,22 \cdot 10^{-9} \text{ М} \cdot \text{с}^{-1};$$

$$v^{(C_2H_6)} = \frac{8,22 \cdot 10^{-5}}{50 \cdot 60} = 2,74 \cdot 10^{-8} \text{ М} \cdot \text{с}^{-1},$$

отсюда

$$\frac{k_1}{\sqrt{k_3}} = \frac{3,22 \cdot 10^{-9}}{3,07 \cdot 10^{-3} \sqrt{2,74 \cdot 10^{-8}}} = 6,34 \cdot 10^{-3} \text{ М}^{-1/2} \cdot \text{с}^{-1/2}.$$

Зная отношение $k_1/\sqrt{k_3}$, можно найти $k_2/\sqrt{k_3}$ для любого углеводорода. Например, в опыте при той же температуре, но при концентрациях ацетона $1,794 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ и изобутана $1,744 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ за 120 мин. образовалось $5,60 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ C_2H_6 и $2,923 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ C_2H_4 . Отсюда скорости образования равны соответственно

$$v^{(\text{C}_2\text{H}_6)} = 7,81 \cdot 10^{-9} \text{ M} \cdot \text{с}^{-1}, \quad v^{(\text{C}_2\text{H}_4)} = 4,06 \cdot 10^{-9} \text{ M} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Следовательно,

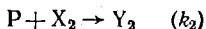
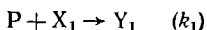
$$\frac{k_2}{\sqrt{k_3}} = \frac{1}{[\text{C}_4\text{H}_{10}]} \left\{ \frac{v^{(\text{C}_2\text{H}_4)}}{\sqrt{v^{(\text{C}_2\text{H}_6)}}} - \frac{k_1}{\sqrt{k_3}} [\text{CH}_3\text{COCH}_3] \right\} =$$

$$= \frac{1,226 \cdot 10^{-4} - 6,34 \cdot 10^{-3} \cdot 1,794 \cdot 10^{-3}}{1,744 \cdot 10^{-3}} = 0,0638 \text{ M}^{-1/2} \cdot \text{с}^{-1/2}$$

§ 4. ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫЕ И ПАРАЛЛЕЛЬНЫЕ СТАДИИ В СЛОЖНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

В сложных химических системах не всегда очевидно, каким путем (параллельно или последовательно) и в какой последовательности образуются те или иные продукты реакции. В этих случаях возникает задача установления последовательности образования продуктов реакции.

В некоторых случаях эту задачу можно решить, сопоставляя скорости накопления продуктов реакции. Если два вещества Y_1 и Y_2 образуются двумя параллельными путями, например из некоторого общего промежуточного продукта P

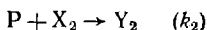
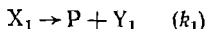


то отношение скоростей их образования равно

$$\frac{v^{(2)}}{v^{(1)}} = \frac{d[Y_2]/dt}{d[Y_1]/dt} = \frac{k_2 [X_2]}{k_1 [X_1]}.$$

Концентрации X_1 и X_2 могут сложным образом меняться в ходе процесса. Кроме того, в результате изменения свойств среды в ходе процесса могут несколько меняться значения констант скорости реакций. Следовательно, и отношение $v^{(2)}/v^{(1)}$ может сложным образом меняться по ходу реакции. Тем не менее при $t \rightarrow 0$ это отношение должно стремиться к постоянной величине, отличной от нуля.

Если же продукты Y_1 и Y_2 образуются последовательно, например по схеме



или само вещество Y_1 является промежуточным продуктом, то

$$\frac{v^{(2)}}{v^{(1)}} = \frac{k_2 [P] [X_2]}{k_1 [X_1]}.$$

Так как при $t \rightarrow 0$ концентрация промежуточного вещества P стремится к нулю, то и $v^{(2)}/v^{(1)} \rightarrow 0$.

На основании сказанного можно предложить следующий качественный критерий, позволяющий в реакции со сложным механизмом установить, образуются ли продукты Y_1 и Y_2 в двух параллельных или двух последовательных реакциях. Если отношение скоростей накопления продуктов Y_2 и Y_1 стремится к нулю при $t \rightarrow 0$, то эти продукты образуются в двух последовательных реакциях, причем образование Y_1 предшествует образованию Y_2 . Если отношение скоростей накопления продуктов Y_2 и Y_1 при $t \rightarrow 0$ стремится к постоянной величине, отличной от нуля, то эти продукты образуются в двух параллельных реакциях.

В качестве иллюстрации на рис. 79 приведены кинетические кривые накопления гидроперекисей, спиртов и кетонов при окислении *n*-декана молекулярным кислородом при 140 °С.

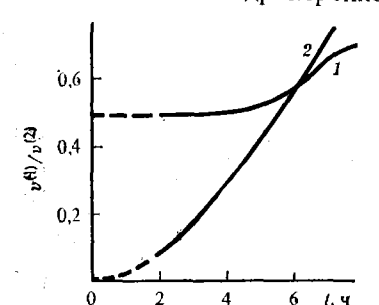


Рис. 80. Отношения скорости накопления кетона $v^{(1)}$ к скоростям $v^{(2)}$ накопления спиртов (1) и гидроперекисей (2), рассчитанные по данным рис. 79

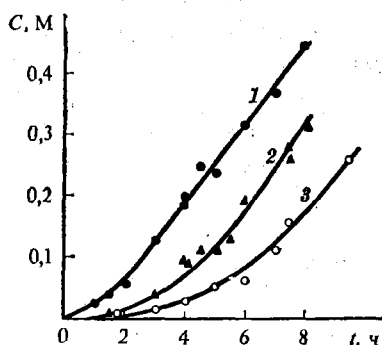


Рис. 79. Кинетические кривые накопления гидроперекисей (1), спиртов (2) и кетонов (3) при окислении *n*-декана молекулярным кислородом при 140 °С (по данным З. К. Майзус и И. П. Слывиды)

На рис. 80 представлены найденные по этим кривым зависимости отношения скорости накопления кетонов $v^{(1)}$ к скорости накопления спиртов (кривая 1) и к скорости накопления гидроперекиси (кривая 2) от времени. При $t \rightarrow 0$ отношение $v^{(1)}/v^{(2)}$ для спиртов стремится к постоянной, отличной от нуля величине, а отношение $v^{(1)}/v^{(2)}$ для гидроперекиси стремится к нулю. На основании этого можно заключить, что кетоны и спирты образуются в двух параллельных реакциях, а образование гидроперекисей предшествует образованию кетонов. Этот вывод подтверждается и другими методами.

В то же время более детальное исследование процесса окисления *n*-декана показывает, что некоторая часть кетонов образуется из спиртов, что не обнаруживается описанным приемом. Метод требует дифференцирования кинетических кривых и поэтому при недостаточной точности эксперимента может привести к ошибочным выводам. Кроме того, метод обладает малой чувствительностью, и его можно использовать, только если отношение $v^{(1)}/v^{(2)}$ для параллельных реакций порядка единицы. Таким образом, этот прием

является приближенным, и полученные с его помощью сведения о последовательности реакций требуют уточнения другими, более надежными методами.

Более четкие выводы о последовательности стадий в сложных химических процессах можно получить при помощи изотопного кинетического метода, описанного в гл. II. Этот метод позволяет определять скорости образования и расходования промежуточных веществ.

Если в сложной химической реакции промежуточное вещество X превращается в вещество В, то скорость расходования X должна быть равна скорости образования В. Введя в систему малую, не влияющую на кинетику процесса (индикаторную) добавку вещества X, меченного каким-либо радиоактивным изотопом, и измеряя одновременно удельную радиоактивность α и концентрацию X по ходу процесса, можно определить скорость v^+ образования X

по формуле (II.22) и, зная скорость накопления X, т. е. $d[X]/dt$, найти скорость расходования X:

$$v^- = v^+ - \frac{d[X]}{dt} = -\frac{[X]}{\alpha} \frac{d\alpha}{dt} - \frac{d[X]}{dt}. \quad (V.98)$$

Если вещество В образуется из X, то после введения в систему меченого X радиоактивность появляется и в В.

Измеряя удельную радиоактивность β вещества В и его концентрацию [В] по ходу реакции, можно рассчитать скорость образования В по формуле (II.21), которая запишется в виде

$$v^{(B)+} = \frac{[B]}{\alpha - \beta} \frac{d\beta}{dt}. \quad (V.99)$$

Если рассчитанные таким образом величины $v^{(B)+}$ и v^- совпадают по всему ходу процесса, то можно

считать доказанным, что В образуется из X, причем это единственный или, по крайней мере, основной путь образования В.

На рис. 81 приведены кинетические кривые накопления формальдегида и СО при окислении CH_4 при 670°C в смеси метана с воздухом (1 : 2) в присутствии 1 % NO (катализатор). На том же рисунке приведены кривые изменения удельной радиоактивности формальдегида и СО по ходу процесса. В табл. 34 приведены вычисленные при помощи формул (V.98) и (V.99) скорости расходования CH_2O и образования СО.

Из данных табл. 34 видно, что в пределах точности экспериментальных данных эти величины совпадают, т. е. весь СО образуется

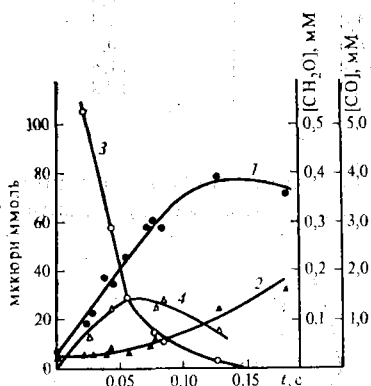


Рис. 81. Кинетические кривые накопления CH_2O (1) и CO (2) и кривые изменения удельной радиоактивности CH_2O (3) и CO (4) при окислении метана при 610°C в смеси с воздухом (1 : 2) в присутствии 1 % NO (по данным Р. И. Мошкиной, А. Б. Налбандяна, М. Б. Неймана, Г. И. Феклисова)

из формальдегида. В последней графе приведена определенная дифференцированием кинетической кривой скорость накопления CO — $d[CO]/dt$. Видно, что в пределах разброса величины $v^{(CO)+}$ и $d[CO]/dt$ совпадают, т. е. $v^{(CO)-}$ близка к нулю. Таким образом, CO является конечным продуктом реакции.

Таблица 34. Определение кинетическим изотопным методом скорости расходования формальдегида и скорости образования CO при окислении метана

Время реакции, с	Скорость расходования CH_2O по (V.98), $мм·с^{-1}$	Скорость образования CO по (V.99), $мм·с^{-1}$	Скорость накопления CO $d[CO]/dt$, $мм·с^{-1}$
0,024	1,2	1,5	2,0
0,043	4,4	4,0	4,3
0,056	7,3	8,6	6,2
0,077	11,2	12,9	11,8
0,083	10,6	12,9	12,9

Возможны и другие варианты применения изотопного кинетического метода для установления соотношения между стадиями в сложных реакциях.

Так, если имеет место превращение $X \rightarrow B$, то скорость образования B при прочих равных условиях должна быть пропорциональна концентрации X. Определяя изотопным кинетическим методом $v^{(B)+}$ и сопоставляя ее с концентрацией X, можно установить, образуется ли B из X.

На рис. 82 в качестве примера приведены кинетическая кривая накопления гидроперекиси

в реакции окисления циклогексана и кривая изменения во времени скорости образования спирта, найденная при помощи кинетического изотопного метода. Эти кривые на протяжении продолжительного участка времени подобны. Отсюда следует, что скорость образования спирта приблизительно пропорциональна концентрации гидроперекиси. Это указывает на то, что спирт является продуктом превращения гидроперекиси.

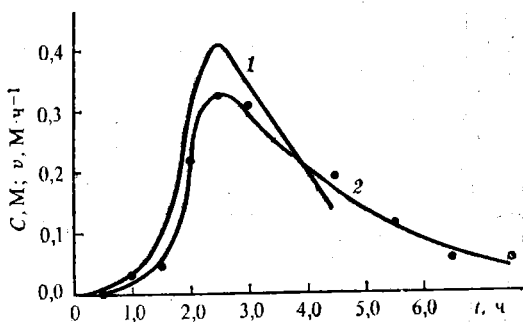


Рис. 82. Изменение скорости накопления циклогексанола (1) и концентрации гидроперекиси (2) при окислении циклогексана молекулярным кислородом при 155 °С и давлении $9,1 \cdot 10^5$ Па (по данным И. В. Березина, Б. Г. Дзантиева, Н. Ф. Казанской, Л. Синочкиной)

§ 5. КВАЗИРАВНОВЕСНОЕ И КВАЗИСТАЦИОНАРНОЕ ПРИБЛИЖЕНИЯ В КИНЕТИКЕ СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЙ

Квазиравновесное приближение

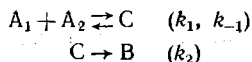
В сложных реакциях нередко встречаются обратимые стадии с быстро устанавливающимся равновесием. В § 2 гл. IV было показано, что разность Δx равновесной и текущей концентраций для системы, находящейся вблизи равновесия, уменьшается по экспоненциальному закону (IV.57). Величина, обратная множителю при t в показателе экспоненты в (IV.57), показывает, за какое время Δx уменьшается в e раз, и называется *временем релаксации*. В частности, для процесса ассоциации — диссоциации двух частиц A_1 и A_2 эта величина равна $(k_{-1} + k_1[A_1] + k_1[A_2])^{-1}$, где k_1 , k_{-1} — соответственно константы скорости ассоциации и диссоциации.

Быстро устанавливающимися являются кислотно-основные равновесия вследствие больших значений константы скорости перехода протона между истинными кислотами и основаниями (см. табл. 14). Это относится и к образованию электростатических и ван-дер-ваальсовых комплексов и комплексов с водородными связями, так как ассоциация, как правило, не сопровождается преодолением какого-либо существенного энергетического барьера и идет со скоростью, определяемой диффузией, т. е. k_1 имеет порядок $10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Таким образом, даже если один из компонентов присутствует в концентрации 10^{-4} M , этого достаточно, чтобы время релаксации было порядка 1 мкс.

Если за время порядка времени релаксации в остальных стадиях относительные изменения концентрации всех компонентов — как участвующих, так и не участвующих в быстро устанавливаемом равновесии, незначительны, то произведение реакции для рассматриваемой обратимой стадии на протяжении основной части процесса будет практически равно константе равновесия. Это дает дополнительную (помимо условий материального баланса) алгебраическую связь между концентрациями компонентов, а тем самым и между скоростями по отдельным компонентам. Следовательно, уменьшается и число дифференциальных уравнений, необходимых для описания кинетики сложного процесса. В общем случае схема может содержать несколько обратимых стадий с быстро устанавливающимся равновесием, и число дифференциальных уравнений, описывающих кинетику процесса, уменьшается на число таких стадий.

Замена части дифференциальных уравнений в системе уравнений, описывающих сложный химический процесс, на условия равновесия между компонентами называется *квазиравновесным приближением*.

Например, если два вещества (два типа исходных частиц) A_1 и A_2 вступают в реакцию после предварительного образования комплекса С, т. е. реакция идет по схеме



где В — конечный продукт реакции, то в общем случае процесс описывается системой дифференциальных уравнений

$$\frac{d[C]}{dt} = k_1 [A_1] [A_2] - k_{-1} [C] - k_2 [C], \quad (V.100)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_2 [C] \quad (V.101)$$

и двух уравнений материального баланса

$$[A_1]_0 = [A_1] + [C] + [B], \quad (V.102)$$

$$[A_2]_0 = [A_2] + [C] + [B]. \quad (V.103)$$

Выразив $[A_1]$ и $[A_2]$ через $[B]$ и $[C]$ и подставив полученные выражения в (V.100), можно превратить (V.100) и (V.101) в систему двух дифференциальных уравнений с двумя неизвестными функциями $[B]$ и $[C]$:

$$\frac{d[C]}{dt} = k_1 ([A_1]_0 - [B] - [C]) ([A_2]_0 - [B] - [C]) - (k_{-1} + k_2) [C],$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_2 [C],$$

которая может быть проинтегрирована только численно.

Квазиравновесное приближение полагает, что

$$\frac{[A_1] [A_2]}{[C]} = \frac{k_{-1}}{k_1} = K_1, \quad (V.104)$$

где K_1 — константа диссоциации комплекса С. Подстановка (V.102) и (V.103) в (V.104) приводит к квадратному уравнению, позволяющему выразить $[C]$ через $[B]$:

$$\frac{([A_1]_0 - [C] - [B]) ([A_2]_0 - [C] - [B])}{[C]} = K_1,$$

или

$$[C]^2 - ([A_1]_0 + [A_2]_0 - 2[B] + K_1) [C] + ([A_1]_0 - [B]) ([A_2]_0 - [B]) = 0,$$

откуда

$$\begin{aligned} [C] &= \frac{1}{2} \{ ([A_1]_0 + [A_2]_0 + K_1 - 2[B]) - \\ &\quad - \sqrt{([A_1]_0 + [A_2]_0 + K_1 - 2[B])^2 - 4([A_1]_0 - [B]) ([A_2]_0 - [B])} \} = \\ &= \frac{1}{2} \{ ([A_1]_0 + [A_2]_0 + K_1 - 2[B]) - \sqrt{([A_2]_0 - [A_1]_0 + K_1)^2 + 4K_1 [A_1]_0 - 4K_1 [B]} \}. \end{aligned}$$

Подстановка этого выражения в (V.101) приводит к дифференциальному уравнению для $[B]$:

$$\begin{aligned} \frac{d[B]}{dt} &= \frac{k_2}{2} \{ ([A_1]_0 + [A_2]_0 + K_1 - 2[B]) - \\ &\quad - \sqrt{([A_2]_0 - [A_1]_0 + K_1)^2 + 4K_1 [A_1]_0 - 4K_1 [B]} \}, \quad (V.105) \end{aligned}$$

которое может быть проинтегрировано в элементарных функциях. При решении квадратного уравнения корень взят со знаком минус, так как в противном случае получается физически бессмысленное решение. Действительно, полагая в выражении для $[C]$ $[B] = 0$,

неструдно убедиться, что второй корень дает для [C] выражение (для определенности примем, что $[A_2]_0 > [A_1]_0$)

$$[C] = \frac{1}{2} \{ [A_1]_0 + [A_2]_0 + K_1 + \sqrt{([A_2]_0 - [A_1]_0 + K_1)^2 + 4K_1 [A_1]_0} \} > \\ > \frac{1}{2} \{ [A_1]_0 + [A_2]_0 + K_1 + [A_2]_0 - [A_1]_0 + K_1 \} = [A_2]_0 + K_1,$$

что бессмысленно, так как концентрация комплекса не может превосходить концентрацию какого-либо из исходных веществ.

Если одна из частиц, например A_2 , находится в большом избытке по сравнению с другой, или ее концентрация поддерживается постоянной (например, A_2 есть H^+ и реакция проводится при постоянном рН), то $[A_2] = [A_2]_0$ и (V.104) с помощью (V.102) приводится к виду

$$\frac{([A_1]_0 - [B]) - [C]}{[C]} [A_2]_0 = K_1,$$

т. е.

$$[C] = \frac{([A_1]_0 - [B]) [A_2]_0}{K_1 + [A_2]_0} = \frac{[A_1]_0 - [B]}{1 + K_1/[A_2]_0},$$

и кинетическое уравнение для В принимает вид

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{k_2}{1 + K_1/[A_2]_0} ([A_1]_0 - [B]). \quad (V.106)$$

Следовательно,

$$[B] = [A_1]_0 (1 - e^{-k_{\text{каж}} t}),$$

где

$$k_{\text{каж}} = \frac{k_2}{1 + K_1/[A_2]_0}. \quad (V.107)$$

Естественно, что использование квазиравновесного приближения приводит к определенной потере информации о кинетических параметрах процесса, поскольку и (V.105) и (V.106) содержат только параметры k_2 и K_1 и не содержат отдельно констант скорости k_1 , k_{-1} . Тем самым из данных по кинетике накопления продукта реакции нельзя получить никаких сведений о константах скорости ассоциации A_1 и A_2 и диссоциации С.

Квазистационарное приближение (метод квазистационарных концентраций)

В химии часто приходится сталкиваться с реакциями, в которых промежуточные частицы обладают столь высокой реакционной способностью, что не могут накапливаться в системе в концентрациях, соизмеримых с концентрациями исходных веществ и продуктов реакции.

Таковыми процессами являются практически все каталитические процессы и все процессы, протекающие с участием промежуточных свободных радикалов. В ряде случаев высокой реакционной способностью обладают промежуточные валентно-насыщенные частицы — молекулы или ионы.

Важной особенностью процессов, идущих с участием активных промежуточных частиц, является установление в системе за малый промежуток времени (промежуток времени, в течение которого относительное изменение концентрации исходных веществ невелико) режима, при котором разность скоростей образования (v^+) и скоростей расходования (v^-) промежуточных частиц становится малой по сравнению с самими скоростями.

Если бы удалось поддерживать концентрацию исходных частиц постоянной, то в пределе установилось бы равенство скорости образования и скорости расходования каждой из промежуточных частиц, т. е. стационарный режим. При этом установились бы постоянные стационарные концентрации промежуточных частиц, отвечающие условиям

$$v^{(n)+} - v^{(n)-} = 0 \quad (n = N - P + 1, \dots, N), \quad (V.108)$$

где P — число различных активных промежуточных частиц. Эти P алгебраических соотношений связывают P концентраций активных промежуточных частиц с концентрациями стабильных компонентов и позволяют выразить первые как функции вторых.

Практически, однако, происходит постепенное изменение концентрации реагентов в результате химического превращения. Вследствие этого скорости и концентрации промежуточных частиц также постепенно изменяются. Однако для достаточно высокоактивных частиц практически на протяжении всего процесса разность $v^{(n)+}$ и $v^{(n)-}$ остается малой величиной по сравнению со значениями $v^{(n)+}$ и $v^{(n)-}$ и концентрации промежуточных частиц близки к их стационарным значениям, отвечающим составу реакционной смеси в рассматриваемый момент времени.

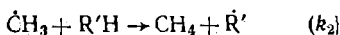
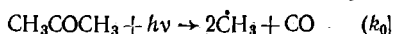
Такой режим процесса получил название квазистационарного, а концентрации промежуточных частиц в таком режиме называют *квазистационарными концентрациями*.

Используя (V.108), можно исключить из системы кинетических уравнений, описывающих квазистационарный процесс, концентрации активных промежуточных частиц и получить упрощенную систему кинетических уравнений, связывающую скорости реакции по отдельным стабильным компонентам с концентрациями этих компонентов. В ряде случаев это позволяет свести систему кинетических уравнений к одному кинетическому уравнению. Описанный прием упрощения системы кинетических уравнений получил название *метода квазистационарных концентраций*. Метод введен в химическую кинетику Боденштейном и иногда его называют *методом Боденштейна*.

Вывод условий установления в системе квазистационарного режима и применимости метода квазистационарных концентраций в общем виде для системы с произвольным числом активных промежуточных частиц представляет собой весьма сложную математическую задачу. Поэтому он рассмотрен на примере реакции с участием одной активной промежуточной частицы R, которая может расходоваться в реакциях первого и второго порядка по концентрации R.

Такой реакцией является, например, фотолиз ацетона в присутствии какого-либо углеводорода R'H, который (если пренебречь реакцией $\dot{C}H_3$ с ацетоном)

развивается по схеме



В этом случае для концентрации свободных радикалов может быть написано следующее дифференциальное уравнение:

$$\frac{d[\dot{\text{C}}\text{H}_3]}{dt} = k_0 [\text{CH}_3\text{COCH}_3] - k_2 [\text{R}'\text{H}] [\dot{\text{C}}\text{H}_3] - k_3 [\dot{\text{C}}\text{H}_3]^2.$$

В общем случае дифференциальное уравнение для R можно записать в виде

$$\frac{d[\text{R}]}{dt} = v_0 - a[\text{R}] - b[\text{R}]^2. \quad (\text{V.109})$$

Величины v_0 , a и b не зависят от [R], но могут зависеть от концентрации исходных веществ. Так, при фотолизе ацетона в присутствии углеводорода R'H ([R] = $[\dot{\text{C}}\text{H}_3]$)

$$v_0 = k_0 [\text{CH}_3\text{COCH}_3]; \quad a = k_2 [\text{R}'\text{H}]; \quad b = k_3.$$

При малых глубинах превращения, когда относительные изменения концентраций исходных веществ малы, можно считать величины v_0 , a и b постоянными. В этом случае дифференциальное уравнение (V.109) можно легко проинтегрировать. Трехчлен в правой части (V.109) имеет два корня разного знака. Обозначая через $[\bar{\text{R}}]$ положительный корень и учитывая, что сумма корней трехчлена равна $-a/b$, можно записать (V.109) в виде

$$\frac{d[\text{R}]}{dt} = b([\text{R}] - [\bar{\text{R}}])([\text{R}] + a/b + [\bar{\text{R}}]).$$

Интегрирование при начальных условиях $[\text{R}] = 0$ при $t = 0$ дает

$$(a + 2b[\text{R}])t = \ln \frac{([\text{R}] + a/b + [\bar{\text{R}}])[\bar{\text{R}}]}{([\text{R}] - [\bar{\text{R}}])(a/b + [\bar{\text{R}}])}$$

или в виде, разрешенном относительно [R],

$$[\text{R}] = \frac{[\bar{\text{R}}] \{1 - \exp[-(a + 2b[\bar{\text{R}}])t]\}}{1 + \frac{[\bar{\text{R}}]}{[\text{R}] + a/b} \exp[-(a + 2b[\bar{\text{R}}])t]}$$

Учитывая, что

$$[\bar{\text{R}}] = \frac{-a + \sqrt{a^2 + 4v_0b}}{2b}$$

или

$$a + 2b[\bar{\text{R}}] = \sqrt{a^2 + 4v_0b},$$

можно выражение для [R] как функции t записать в виде

$$[\text{R}] = \frac{[\bar{\text{R}}] [1 - \exp(-\sqrt{a^2 + 4v_0b}t)]}{1 + \frac{[\bar{\text{R}}]}{[\text{R}] + a/b} \exp(-\sqrt{a^2 + 4v_0b}t)}$$

Анализируя полученное выражение, нетрудно убедиться, что [R] стремится к постоянному значению $[\bar{\text{R}}]$, следовательно, $d[\text{R}]/dt$ стремится к нулю, становится много меньше v_0 и, таким образом, устанавливается квазистационарная концент-

рация $[R]$ активных промежуточных частиц R. Действительно, за время порядка

$$t \sim 1/\sqrt{a^2 + 4v_0b} \quad (V.110)$$

слагаемые, содержащие множители $\exp(-\sqrt{a^2 + 4v_0b}t)$, становятся малыми по сравнению с единицей. Так,

$$\text{при } t = 1/\sqrt{a^2 + 4v_0b} \quad \exp(-\sqrt{a^2 + 4v_0b}t) = e^{-1} = 0,37,$$

$$\text{при } t = 2/\sqrt{a^2 + 4v_0b} \quad \exp(-\sqrt{a^2 + 4v_0b}t) = e^{-2} = 0,135,$$

$$\text{при } t = 5/\sqrt{a^2 + 4v_0b} \quad \exp(-\sqrt{a^2 + 4v_0b}t) = e^{-5} = 0,0068.$$

При достаточно больших значениях a и b (т. е. при достаточно высокой реакционной способности активных промежуточных частиц) время установления квазистационарной концентрации, определяемое соотношением (V.110), может оказаться очень малым и при рассмотрении кинетики суммарного процесса им можно пренебречь.

В частном случае, если $b = 0$, выражение для квазистационарной концентрации принимает вид $[R] = v_0/a$, а время достижения квазистационарной концентрации становится величиной порядка

$$t \sim 1/a. \quad (V.111)$$

Чтобы получить количественный критерий применимости метода квазистационарных концентраций, нужно сопоставить изменение концентраций исходных веществ за время установления квазистационарного режима с абсолютными значениями концентраций. Так, в приведенном примере фотоллиза ацетона время установления квазистационарной концентрации радикалов, согласно (V.110), составляет

$$t \sim 1/\sqrt{k_2^2 [RH]^2 + 4k_0k_3 [CH_3COCH_3]}.$$

За это время должно произойти изменение концентрации ацетона на величину

$$-\Delta [CH_3COCH_3] = v_0 t = k_0 [CH_3COCH_3] / \sqrt{k_2^2 [RH]^2 + 4k_0k_3 [CH_3COCH_3]}.$$

Чтобы можно было применить метод квазистационарных концентраций, это изменение должно быть мало по сравнению с имеющейся концентрацией ацетона

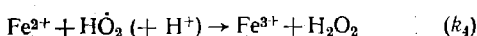
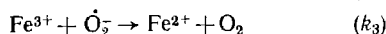
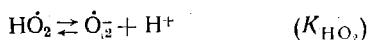
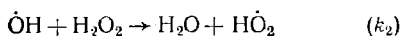
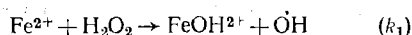
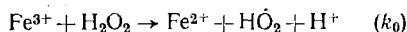
$$-\Delta [CH_3COCH_3] / [CH_3COCH_3] \ll 1,$$

откуда, после несложных преобразований, условие применимости метода квазистационарных концентраций принимает вид

$$\sqrt{\frac{k_2^2 [RH]^2}{k_0^2} + \frac{4k_3}{k_0} [CH_3COCH_3]} \gg 1.$$

Аналогично можно получить условия применимости метода квазистационарных концентраций для более сложных процессов.

В качестве примера упрощения системы кинетических уравнений с помощью квазиравновесного и квазистационарного приближений ниже рассматривается разложение перекиси водорода под действием ионов Fe^{3+} . Предполагается, что концентрация ионов Fe^{3+} мала по сравнению с концентрацией H_2O_2 . Реакция может быть в этом случае описана семью основными стадиями:



Диссоциация свободного радикала $\dot{\text{H}}\text{O}_2$ и гидролиз Fe^{3+} являются обратимыми стадиями с быстро устанавливающимися равновесиями. Первая и шестая стадии являются взаимно обратными, так что всего схема содержит шесть линейно независимых стадий. Ион Fe^{2+} очень активно реагирует с H_2O_2 и поэтому в данной схеме рассматривается как активная промежуточная частица наряду со свободными радикалами $\dot{\text{O}}\text{H}$ и $\dot{\text{H}}\text{O}_2$ и ион-радикалом $\dot{\text{O}}_2^-$. Таким образом, для этой схемы можно написать два условия квазиравновесия и три условия квазистационарности: для Fe^{2+} , $\dot{\text{O}}\text{H}$ и для суммы взаимосвязанных условиями квазиравновесия частиц $\dot{\text{H}}\text{O}_2$ и $\dot{\text{O}}_2^-$. Следовательно, для описания кинетики реакции достаточно записать одно дифференциальное уравнение, например для кислорода. Поскольку кислород выделяется из раствора в газовую фазу, то это уравнение следует записать в виде

$$v^{(\text{O}_2)} = \frac{1}{V} \frac{dn_{\text{O}_2}}{dt} = k_3 [\text{Fe}^{3+}] [\dot{\text{O}}_2^-],$$

где V — объем раствора, n_{O_2} — число молей образовавшегося кислорода.

Остальные пять дифференциальных уравнений заменятся на условия квазиравновесия:

$$\frac{[\text{H}^+] [\dot{\text{O}}_2^-]}{[\dot{\text{H}}\text{O}_2]} = K_{\text{HO}_2}, \quad (\text{V.112})$$

$$\frac{[\text{FeOH}^{2+}] [\text{H}^+]}{[\text{Fe}^{3+}]} = K_{\text{r}}, \quad (\text{V.113})$$

и три условия квазистационарности. При написании последних следует учесть, что первая стадия, как указывалось в § 7 гл. III, является сложной и описывается схемой (III.92). Ее кинетическое уравнение *

$$v_0 = k_0 \frac{[\text{Fe}^{3+}] [\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}^+]}$$

Раздельно кинетические уравнения для $\dot{\text{O}}_2^-$ и $\dot{\text{H}}\text{O}_2$ использовать нельзя, так как любая реакция образования при расходе этих частиц будет сопровождаться перераспределением этих частиц вследствие быстро устанавливающегося равновесия. Поэтому можно записать лишь сумму скоростей накопления этих частиц. В результате условия квазистационарности принимают вид

$$\frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = k_0 \frac{[\text{Fe}^{3+}] [\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}^+]} - k_1 [\text{Fe}^{2+}] [\text{H}_2\text{O}_2] + k_3 [\text{Fe}^{3+}] [\dot{\text{O}}_2^-] - k_4 [\text{Fe}^{2+}] [\dot{\text{H}}\text{O}_2] = 0,$$

$$\frac{d[\dot{\text{O}}\text{H}]}{dt} = k_1 [\text{Fe}^{2+}] [\text{H}_2\text{O}_2] - k_2 [\dot{\text{O}}\text{H}] [\text{H}_2\text{O}_2] = 0,$$

$$\frac{d[\dot{\text{O}}_2^-]}{dt} + \frac{d[\dot{\text{H}}\text{O}_2]}{dt} = k_0 \frac{[\text{Fe}^{3+}] [\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}^+]} + k_2 [\dot{\text{O}}\text{H}] [\text{H}_2\text{O}_2] - k_3 [\text{Fe}^{3+}] [\dot{\text{O}}_2^-] - k_4 [\text{Fe}^{2+}] [\dot{\text{H}}\text{O}_2] = 0.$$

* Из схемы (III.92) следует, что

$$\frac{[(\text{Fe}^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}_2)]}{[\text{Fe}^{3+}] [\text{H}_2\text{O}_2]} = K_1, \quad \frac{[(\text{Fe}^{3+} \cdot \text{HO}_2^-)] [\text{H}^+]}{[(\text{Fe}^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}_2)]} = K_2.$$

Если $(k_0)_{\text{ист}}$ — константа скорости внутрисферного переноса электрона и концентрации комплексов малы по сравнению с $[\text{Fe}^{3+}]$, то

$$v_0 = (k_0)_{\text{ист}} [(\text{Fe}^{3+} \cdot \text{HO}_2^-)] = (k_0)_{\text{ист}} K_2 \frac{[(\text{Fe}^{3+} \cdot \text{H}_2\text{O}_2)]}{[\text{H}^+]} = (k_0)_{\text{ист}} K_1 K_2 \frac{[\text{Fe}^{3+}] [\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}^+]},$$

т. е. $k_0 = (k_0)_{\text{ист}} K_1 K_2$.

Из этих уравнений с учетом (V.112) можно выразить концентрацию \dot{O}_2^- через концентрации Fe^{3+} и H_2O_2 . В соответствии со вторым уравнением в последнем можно заменить слагаемое $k_2 [\dot{O}H][H_2O_2]$ на $k_1 [Fe^{2+}][H_2O_2]$. Заменяя также с помощью (V.112) $[H\dot{O}_2^-]$ на $[H^+][\dot{O}_2^-]/K_{HO_2}$ в оставшихся двух уравнениях и взяв вместо самих этих уравнений сумму и разность левых частей, нетрудно прийти к соотношениям

$$k_0 \frac{[Fe^{3+}][H_2O_2]}{[H^+]} = k_4 \frac{[H^+][\dot{O}_2^-]}{K_{HO_2}} [Fe^{2+}];$$

$$k_1 [Fe^{2+}][H_2O_2] = k_3 [Fe^{3+}][\dot{O}_2^-].$$

Отсюда

$$[\dot{O}_2^-] = \sqrt{\frac{k_0 k_1 K_{HO_2}}{k_3 k_4}} \frac{[H_2O_2]}{[H^+]}$$

и скорость реакции записывается в виде

$$v_{(O_2)} = \sqrt{\frac{k_0 k_1 k_3 K_{HO_2}}{k_4}} \frac{[H_2O_2][Fe^{3+}]}{[H^+]}$$

Вследствие малой квазистационарной концентрации $[Fe^{2+}]$ уравнение материального баланса по атомам железа запишется в виде

$$[Fe^{3+}] + [FeOH^{2+}] = [Fe^{3+}]_0.$$

Заменяя $[FeOH^{2+}]$ на $[Fe^{2+}]$, с помощью (V.113) можно выразить $[Fe^{3+}]$ через начальную концентрацию $[Fe^{3+}]_0$:

$$[Fe^{3+}] + \frac{K_r}{[H^+]} [Fe^{3+}] = [Fe^{3+}]_0,$$

$$[Fe^{3+}] = \frac{[Fe^{3+}]_0}{1 + K_r/[H^+]} = \frac{[Fe^{3+}]_0 [H^+]}{[H^+] + K_r}.$$

Отсюда окончательное выражение для кинетического уравнения реакции

$$v_{(O_2)} = \sqrt{\frac{k_0 k_1 k_3 K_{HO_2}}{k_4}} \frac{[H_2O_2][Fe^{3+}]_0}{[H^+] + K_r}.$$

Так как итоговое стехиометрическое уравнение разложения перекиси водорода имеет вид $2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$, то

$$v_{(O_2)} = -\frac{1}{2} v_{(H_2O_2)} = -\frac{1}{2} \frac{d[H_2O_2]}{dt}.$$

Таким образом, при постоянном pH процесс протекает как реакция первого порядка с кажущейся константой скорости:

$$k_{каж} = \sqrt{\frac{k_0 k_1 k_3 K_{HO_2}}{k_4}} \frac{[Fe^{3+}]_0}{[H^+] + K_r}.$$

Она легко может быть определена из кинетики выделения O_2 или кинетики расходования перекиси водорода. Однако из этих измерений не может быть найдена ни одна из констант скорости стадий по отдельности.

В качестве более сложного примера можно привести кинетику процесса так называемой афинной модификации, нашедшей широкое применение в исследовании биологических высокомолекулярных соединений — белков и нуклеиновых кислот. Биологическая активность этих полимеров часто обусловлена их способностью связывать системой нековалентных связей определенное низкомолекулярное соединение, которое в этом случае называют специфичным лигандом. Область биополимера, с которой связывается лиганд, называется активным центром. Конкретный пример структуры активного центра приведен в гл. VI при рассмотрении катализа ферментами (см. рис. 87).

Как правило, можно тем или иным путем получить аналог специфичного лиганда, некоторое вещество X (аффинный реагент), которое, сохраняя общие черты строения лиганда и тем самым способностью нековалентно связываться с активным центром биополимера E, несет реакционноспособную группу (например, 2-хлорэтиламиногруппу), способную вступать в химическую реакцию с каким-либо фрагментом биополимера в активном центре или вблизи него. Тогда за образованием комплекса E с X последует реакция внутри комплекса, приводящая к необратимому ковалентному закреплению X на полимере в виде продукта EZ. В ряде случаев эта реакция проходит через предварительное образование активной промежуточной частицы P (например, 2-хлорэтиламиногруппа превращается в этиленммониевый катион, см. с. 274).

Параллельно с реакцией в комплексе вещество X, находящееся в свободном состоянии, также может образовывать активную промежуточную частицу P в растворе, которая, находясь вне комплекса, будет атаковаться низкомолекулярным компонентом раствора, в простейшем случае водой, образуя химически неактивный продукт R. Последний, так же как и исходный реагент X, несет общие черты строения специфичного лиганда и имеет средство к активному центру биополимера, образуя с ним комплекс ER. Если, к тому же, учесть, что P может соединиться с E, образуя комплекс EP и, наоборот, EP может диссоциировать на исходный биополимер E и P, то система реакции, описывающая процесс в целом, запишется в виде

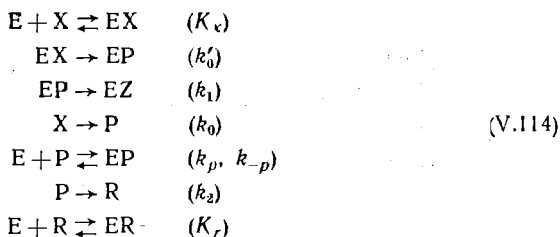


Схема содержит семь стадий, из которых только шесть линейно независимы, поскольку сумма первых двух стадий и сумма четвертой и пятой стадии дают одно и то же итоговое уравнение $E + X \rightarrow EP$, т. е. эти четыре стадии линейно зависимы. Следовательно, строгое описание кинетики процесса требует шести дифференциальных уравнений и двух уравнений материального баланса.

Однако система может быть существенно упрощена, если принять концентрации комплексов EX и ER квазиравновесными, а концентрации активных промежуточных частиц P и EP — квазистационарными. В этом случае достаточно записать всего два дифференциальных уравнения, например для расходования реагента X и для накопления продукта модификации EZ. При написании этих уравнений следует, как и в предыдущем примере, учесть, что превращения X и EX взаимосвязаны, поскольку расходование каждого из них сопровождается перераспределением между свободным и связанным в комплекс реагентом. Обозначая в дальнейшем сумму концентраций свободного и связанного X через x:

$$[EX] + [X] = x, \tag{V.115}$$

можно записать дифференциальные уравнения в виде

$$\frac{d[EZ]}{dt} = k_1 [EP], \tag{V.116}$$

$$-\frac{dx}{dt} = k_0 [X] + k'_0 [EX]. \tag{V.117}$$

Вместе с условиями квазиравновесия

$$\frac{[EX]}{[E][X]} = K_x, \tag{V.118}$$

$$\frac{[ER]}{[E][R]} = K_r, \tag{V.119}$$

условиями квазистационарности

$$\frac{d[EP]}{dt} = k'_0 [EX] - k_{-p} [EP] - k_1 [EP] + k_p [E] [P] = 0, \quad (V.120)$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_0 [X] + k_{-p} [EP] - k_p [E] [P] - k_2 [P] = 0 \quad (V.121)$$

и уравнениями материального баланса

$$[E] + [EX] + [ER] + [EZ] = e_0, \quad (V.122)$$

$$[X] + [EX] + [R] + [ER] + [EZ] = x_0, \quad (V.123)$$

(где e_0 , x_0 — начальные концентрации E и X; малые квазистационарные концентрации P и EP в балансе не учитываются) получается восемь уравнений для нахождения восьми неизвестных концентраций как функций времени. Из условий квазистационарности (V.120) и (V.121) можно выразить [EP] через концентрации стабильных частиц в виде

$$[EP] = \frac{k_0 k_p [E] [X] + k'_0 (k_2 + k_p [E]) [EX]}{k_1 k_2 + k_1 k_p [E] + k_{-p} k_2}, \quad (V.124)$$

а с помощью (V.118), (V.119), (V.122) и (V.123) с учетом (V.115) можно выразить все остальные концентрации через [EZ], x и [E].

Из (V.115) и (V.118) следует, что $[X] + K_x [E] [X] = x$, т. е.

$$[X] = \frac{x}{1 + K_x [E]},$$

и, следовательно,

$$[EX] = \frac{K_x [E] x}{1 + K_x [E]}. \quad (V.126)$$

Совершенно аналогично

$$[ER] = \frac{K_r [E] ([R] + [ER])}{1 + K_r [E]},$$

а поскольку из (V.123) следует

$$[R] + [ER] = x_0 - x - [EZ],$$

то

$$[ER] = \frac{K_r [E] (x_0 - x - [EZ])}{1 + K_r [E]}.$$

Итак, между [E], x и [EZ], согласно (V.122), существует связь, выражаемая соотношением

$$[E] + \frac{K_x [E] x}{1 + K_x [E]} + \frac{K_r [E] (x_0 - x - [EZ])}{1 + K_r [E]} + [EZ] = e_0. \quad (V.127)$$

С помощью (V.125) и (V.126) (V.124) преобразуется к виду

$$[EP] = \frac{x [E]}{1 + K_x [E]} \frac{k_0 k_p + k'_0 (k_2 + k_p [E]) K_x}{k_1 k_2 + k_1 k_p [E] + k_{-p} k_2}.$$

Используя это уравнение, а также (V.125) и (V.126), позволяющие выразить [X] и [EX] через [E], нетрудно написать дифференциальные уравнения (V.116) и (V.117) в виде

$$\frac{d[EZ]}{dt} = \frac{k_1 x [E]}{1 + K_x [E]} \frac{k_0 k_p + k'_0 (k_2 + k_p [E]) K_x}{k_1 k_2 + k_1 k_p [E] + k_{-p} k_2}; \quad (V.128)$$

$$-\frac{dx}{dt} = \frac{x (k_0 + k'_0 K_x [E])}{1 + K_x [E]}, \quad (V.129)$$

Уравнения (V.127), (V.128) и (V.129) образуют систему двух дифференциальных и одного алгебраического уравнения для трех функций — [EZ], x и [E]. Система может быть проинтегрирована численно, причем после каждого шага интегрирования требуется нахождение нового значения [E], соответствующего найденным значениям x и [EZ], с помощью (V.127). Если в правой части (V.128) поделить числитель и знаменатель на произведение $k_1 k_2$, то (V.128) примет вид

$$\frac{d[EZ]}{dt} = \frac{x[E]}{1 + K_x[E]} \frac{k_0 k_p / k_2 + k'_0 K_x (1 + k_p [E] / k_2)}{1 + k_{-p} / k_1 + \frac{k_p [E]}{k_2}}$$

В этой форме записи видно, что в систему уравнений, описывающих кинетику аффинной модификации, не входят независимым образом константы скорости k_1 , k_2 , k_p , k_{-p} , а входят только их комбинации k_p/k_2 и k_{-p}/k_1 . Следовательно, и из данных по кинетике аффинной модификации, полученных в условиях выполнимости условий квазиравновесия (V.118), (V.119) и условий квазистационарности (V.120), (V.121), можно найти только указанные комбинации констант скорости, а не значения самих констант. В то же время константы скорости k_0 и k'_0 , а также константы равновесия K_x и K , входят в полученную систему уравнений независимым образом и при надлежащем выборе диапазона измерений могут быть определены из кинетических данных.

Маршруты квазистационарных процессов

При рассмотрении квазистационарных процессов в ряде случаев оказывается удобным вместо полной схемы процесса использовать приведенную схему, из которой исключены активные промежуточные частицы. Пусть система химических уравнений, описывающая сложную химическую реакцию

$$\sum_{n=1}^N x_{sn} X_n = 0 \quad (s=1, 2, \dots, S)$$

(N — число компонентов, S — число стадий), содержит P активных промежуточных частиц и соответственно $N - P$ стабильных компонентов (исходных веществ и продуктов реакции).

Для исключения из схемы активных промежуточных частиц нужно подобрать для каждой стадии некоторое число (*стехиометрическое число стадии*) v_s , такое, чтобы для всех активных промежуточных частиц выполнялись равенства

$$\sum_{s=1}^S x_{sn} v_s = 0 \quad (n=N-P+1, \dots, N), \quad (V.130)$$

и просуммировать стадии, предварительно умноженные на соответствующие стехиометрические числа. Это приводит к новому химическому уравнению вида

$$\sum_{n=1}^{N-P} y_n X_n = 0.$$

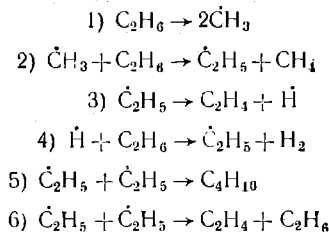
Сумма стадий, взятых с соответствующими стехиометрическими числами, которая не содержит активных промежуточных частиц, называется *маршрутом реакции*,

Равенства (V.130) представляют собой систему P однородных линейных уравнений для нахождения P величин v_s . В дальнейшем будет рассматриваться случай, когда эти уравнения линейно независимы, т. е. столбцы стехиометрической матрицы $\|x_{sn}\|$, соответствующие активным промежуточным частицам, линейно независимы. В этом случае $S > P$.

Действительно, если бы имело место равенство $S = P$, то (V.130) представляло бы собой S однородных линейных уравнений с S неизвестными величинами. Так как все уравнения линейно независимы, то определитель $|x_{sn}|$ этой системы уравнений не равен нулю. Но такая система уравнений, как известно из линейной алгебры, имеет только тривиальное решение $v_1 = v_2 = \dots = v_S = 0$. Это значит, что составление итогового уравнения, не содержащего активных промежуточных частиц, невозможно. В то же время хотя бы одно такое уравнение, описывающее итог сложного химического процесса, должно существовать. Поэтому $S > P$.

Система из P линейных уравнений для S чисел v_s имеет $S - P$ различных линейно независимых наборов решений v_{sr} ($r = 1, 2, \dots, R$), где $R = S - P$. Каждый такой набор дает один независимый маршрут реакции. Маршруты, отвечающие этим наборам, образуют *базис маршрутов*.

В качестве примера можно рассмотреть схему химического распада этана, который идет по схеме



Реакция содержит 6 стадий, и в ней участвуют три активные промежуточные частицы: CH_3 , C_2H_5 , H . Уравнения (V.130) для этих частиц имеют вид

$$\begin{aligned} 2v_1 - v_2 &= 0, \\ v_2 - v_3 + v_4 - 2v_5 - 2v_6 &= 0, \\ v_3 - v_4 &= 0. \end{aligned} \quad (\text{V.131})$$

Чтобы найти три набора стехиометрических чисел, можно задать три произвольные линейно независимые комбинации каких-либо трех из величин v_s , например v_4 , v_5 и v_6 . Тогда (V.131) превратится в три системы трех линейных уравнений относительно v_1 , v_2 и v_3 . Простейшими наборами значений v_4 , v_5 и v_6 являются

$$\begin{aligned} 1) & v_4 = 1, \quad v_5 = 0, \quad v_6 = 0; \\ 2) & v_4 = 0, \quad v_5 = 1, \quad v_6 = 0; \\ 3) & v_4 = 0, \quad v_5 = 0, \quad v_6 = 1. \end{aligned}$$

В первом случае (V.131) приводится к виду

$$\begin{aligned} 2v_1 - v_2 &= 0, \\ v_2 - v_3 + 1 &= 0, \\ v_3 - 1 &= 0, \end{aligned}$$

откуда $v_1 = 0$, $v_2 = 0$, $v_3 = 1$.

Нетрудно убедиться, что суммирование всех стадий с набором стехиометрических чисел стадий $v_1 = 0, v_2 = 0, v_3 = 1, v_4 = 1, v_5 = 0, v_6 = 0$ дает итоговое уравнение



Аналогично для второго задаваемого набора значений v_4, v_5, v_6 полный набор v_s есть $v_1 = 1, v_2 = 2, v_3 = 0, v_4 = 0, v_5 = 1, v_6 = 0$, а итоговое уравнение маршрута имеет вид



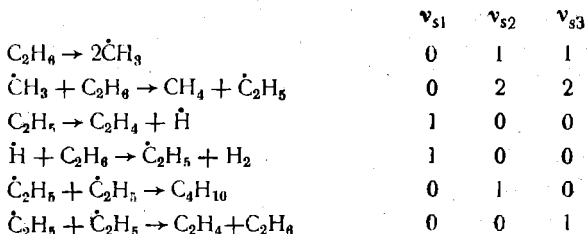
Для последнего набора $v_1 = 1, v_2 = 2, v_3 = 0, v_4 = 0, v_5 = 0, v_6 = 1$, и итоговое уравнение маршрута



Вместе (V.132), (V.133) и (V.134) образуют базис маршрутов.

В рассмотренном относительно простом случае нетрудно было бы найти базис маршрутов непосредственно из химических соображений, не прибегая к решению системы уравнений (V.130). Третья и четвертая стадии образуют циклический маршрут, и их суммирование приводит к сокращению промежуточных частиц из итогового уравнения. Нетрудно видеть, что для образования C_4H_{10} необходимы сначала появление двух свободных радикалов $\dot{C}H_3$ (т. е. $v_1 = 1$), затем двух свободных радикалов \dot{C}_2H_5 по реакции $\dot{C}H_3$ с C_2H_6 ($v_2 = 2$) и затем рекомбинация двух \dot{C}_2H_5 ($v_5 = 1$). Аналогично можно получить и последний из приведенных выше маршрутов.

Ниже записана схема термического распада этана с найденными наборами стехиометрических чисел:



Каждый маршрут записывается одним итоговым уравнением

$$\sum_{n=1}^{N-P} y_{nr} X_n = 0 \quad (r=1, 2, \dots, R). \quad (V.135)$$

Поэтому можно ввести понятие о скорости реакции по маршруту (v), безотносительно какого-либо из компонентов, подобно тому, как это делается для одностадийной реакции:

$$(v)_r = \frac{1}{y_{nr}} v_r^{(n)} \quad (r=1, 2, \dots, R),$$

где $v_r^{(n)}$ — изменение концентрации X_n в результате протекания реакции по r -му маршруту. Скорость реакции по n -му компоненту определится как сумма скоростей по этому компоненту во всех маршрутах, т. е.

$$v^{(n)} = \sum_{r=1}^R y_{nr} (v)_r \quad (n=1, 2, \dots, N). \quad (V.136)$$

Если уравнения (V.135) линейно независимы, то (V.136) можно разрешить относительно (v), т. е. выразить скорости реакции по

отдельным маршрутам через измеряемые на опыте скорости по отдельным компонентам.

Так, в рассмотренном выше случае можно записать уравнения для скорости по трем компонентам реакции C_2H_6 , H_2 и C_4H_{10} :

$$v^{(C_2H_6)} = -(v)_1 - 3(v)_2 - 2(v)_3.$$

$$v^{(H_2)} = (v)_1,$$

$$v^{(C_4H_{10})} = (v)_2.$$

Эти уравнения легко записать в виде, разрешенном относительно скоростей по трем маршрутам реакции:

$$(v)_1 = v^{(H_2)},$$

$$(v)_2 = v^{(C_4H_{10})},$$

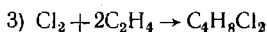
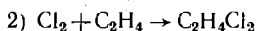
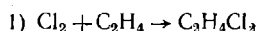
$$(v)_3 = -\frac{1}{2}v^{(C_2H_6)} - \frac{1}{2}v^{(H_2)} - \frac{3}{2}v^{(C_4H_{10})}.$$

Следует отметить, что линейная независимость маршрутов не означает автоматически линейную независимость суммарных химических уравнений маршрутов. Ранг матрицы стехиометрических чисел $\|v_{sr}\|$ может оказаться больше ранга матрицы $\|y_{nr}\|$, и тогда линейно независимым маршрутам будут отвечать линейно зависящие суммарные химические уравнения маршрутов.

Например, для реакции хлорирования этилена можно выбрать три следующих набора стехиометрических чисел:

	v_{s1}	v_{s2}	v_{s3}
$Cl_2 \Rightarrow 2\dot{Cl}$	0	1	1
$\dot{Cl} + C_2H_4 \rightarrow \dot{C}_2H_4Cl$	1	1	2
$\dot{C}_2H_4Cl + Cl_2 \rightarrow C_2H_4Cl_2 + \dot{Cl}$	1	0	0
$\dot{Cl} + \dot{C}_2H_4Cl \rightarrow C_2H_4Cl_2$	0	1	0
$\dot{C}_2H_4Cl + \dot{C}_2H_4Cl \rightarrow C_4H_8Cl_2$	0	0	1

которым отвечают три маршрута:



Итоговые уравнения первых двух маршрутов одинаковы, т. е. линейно зависимы. Однако это два разных маршрута. В первом дихлорэтан образуется путем цепного процесса — последовательного чередования двух стадий с сохранением свободной валентности. По второму маршруту дихлорэтан образуется в результате простого свободнорадикального процесса, включающего образование свободных атомов, промежуточное превращение одного из них и последующую рекомбинацию.

В этом случае из скоростей по отдельным компонентам уже не удастся без специальных дополнительных приемов вычислить скорости по отдельным маршрутам. В рассмотренном примере,

в частности, можно только определить скорость по третьему маршруту (v)₃, равную скорости накопления $C_4H_8Cl_2$, и сумму скоростей по двум первым маршрутам, равную скорости накопления $C_2H_4Cl_2$.

Скорость каждой стадии, которая в общем случае представляет собой разность скоростей в прямом и обратном направлении $v^+ - v^-$, складывается из скоростей по маршрутам, проходящим через эту стадию:

$$v_s^+ - v_s^- = \sum_{r=1}^R v_{sr} (v)_r \quad (s=1, 2, \dots, S). \quad (V.137)$$

Нетрудно показать, что это соотношение эквивалентно условию квазистационарности. Действительно, скорость реакции по компоненту X_n согласно (V.11) и (V.13) записывается в виде

$$v^{(n)} = \sum_{s=1}^S x_{sn} (v_s^+ - v_s^-) = \sum_{s=1}^S \sum_{r=1}^R x_{sn} v_{sr} (v)_r = \sum_{r=1}^R \left(\sum_{s=1}^S x_{sn} v_{sr} \right) (v)_r.$$

Если $n = N - P + 1, \dots, N$, т. е. X_n есть активная промежуточная частица, то по (V.130) внутренняя сумма равна нулю при всех r и, следовательно, $v^{(n)} = 0$, что и является условием квазистационарности.

Если существует несколько (более одного) линейно независимых маршрутов, то выбор базиса маршрутов не однозначен. P линейно независимых комбинаций наборов стехиометрических чисел маршрутов образуют новый базис маршрутов, для которого стехиометрические числа стадий v'_{sq} равны

$$v'_{sq} = \sum_{r=1}^R v_{sr} C_{rq} \quad (s=1, 2, \dots, S; q=1, 2, \dots, R), \quad (V.138)$$

причем C_{rq} таковы, что составленный из них определитель $|C_{rq}|$ отличен от нуля (или, что то же самое, ранг матрицы $\|C_{rq}\|$ равен R). Новому набору стехиометрических чисел стадий соответствует и новый набор маршрутов, а отсюда и новый набор значений скоростей по маршрутам (v') _q. Однако (V.137) должно выполняться независимо от выбора базиса маршрутов, т. е.

$$\sum_{r=1}^R v_{sr} (v)_r = \sum_{q=1}^R v'_{sq} (v')_q.$$

Заменив в этом равенстве v'_{sq} с помощью (V.138), можно связать скорости по маршрутам, относящимся к разным базисам маршрутов:

$$\sum_{q=1}^R v'_{sq} (v')_q = \sum_{q=1}^R \sum_{r=1}^R v_{sr} C_{rq} (v')_q = \sum_{r=1}^R v_{sr} \sum_{q=1}^R C_{rq} (v')_q.$$

Сопоставление двух последних равенств приводит к соотношению

$$(v)_r = \sum_{q=1}^R C_{rq} (v')_q. \quad (V.139)$$

В частности, преобразование (V.138) с учетом (V.139) позволяет ввести понятие о *суммарном маршруте реакции*, скорость по кото-

рому равна сумме скоростей по всем исходным маршрутам при условии, что скорости по остальным маршрутам равны нулю. Для нахождения коэффициентов такого преобразования нужно, чтобы выполнялись соотношения

$$(v')_1 = \sum_{r=1}^R (v)_r; \quad (v')_r = 0 \quad (r=2, \dots, R).$$

Это будет иметь место, если для любого r

$$(v)_r = C_{r1} \sum_{r=1}^R (v)_r,$$

т. е. если

$$C_{r1} = \frac{(v)_r}{\sum_{r=1}^R (v)_r} \quad (r=1, 2, \dots, R).$$

Для остальных C_{rq} достаточно выбрать такие значения, чтобы определитель $|C_{rq}|$ не обратился в нуль. Это можно проще всего сделать, приняв равными единице все диагональные элементы определителя (кроме уже определенного C_{11}) и нулю — все недиагональные элементы, т. е. записав определитель $|C_{rq}|$ в виде

$$|C_{rq}| = \begin{vmatrix} \frac{(v)_1}{\sum_{r=1}^R (v)_r} & 0 \dots 0 \\ \frac{(v)_2}{\sum_{r=1}^R (v)_r} & 1 \dots 0 \\ \dots & \dots \\ \frac{(v)_R}{\sum_{r=1}^R (v)_r} & 0 \dots 1 \end{vmatrix}$$

Нетрудно убедиться, что при этом для любого $r \neq 1$

$$(v)_r = \frac{(v)_r}{\sum_{r=1}^R (v)_r} (v')_1 + (v')_r = (v)_r + (v')_r,$$

т. е. действительно $(v')_r = 0$ для всех маршрутов, за исключением первого

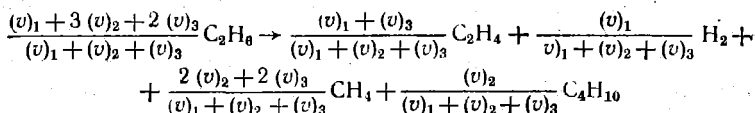
Например, для термического распада этапа

$$|C_{rq}| = \begin{vmatrix} \frac{(v)_1}{(v)_1 + (v)_2 + (v)_3} & 0 & 0 \\ \frac{(v)_2}{(v)_1 + (v)_2 + (v)_3} & 1 & 0 \\ \frac{(v)_3}{(v)_1 + (v)_2 + (v)_3} & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

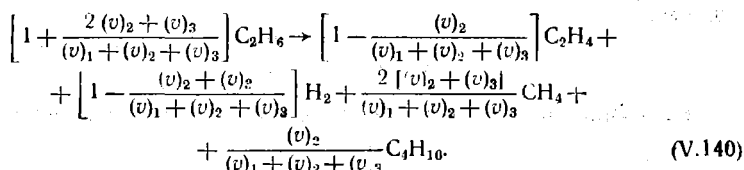
и матрица стехиометрических чисел маршрутов $\|v'_{sq}\|$ запишется в виде

$$\begin{array}{c|cc} \frac{(v)_2 + (v)_3}{(v)_1 + (v)_2 + (v)_3} & 1 & 1 \\ \frac{2(v)_2 + 2(v)_3}{(v)_1 + (v)_2 + (v)_3} & 2 & 2 \\ \frac{(v)_1}{(v)_1 + (v)_2 + (v)_3} & 0 & 0 \\ \frac{(v)_1}{(v)_1 + (v)_2 + (v)_3} & 0 & 0 \\ \frac{(v)_2}{(v)_1 + (v)_2 + (v)_3} & 1 & 0 \\ \frac{(v)_3}{(v)_1 + (v)_2 + (v)_3} & 0 & 1 \end{array}$$

Отсюда итоговое уравнение суммарного маршрута



или, после несложных преобразований

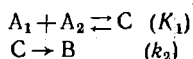


Понятие о суммарном маршруте, в частности, важно потому, что именно изменение энергии Гиббса по суммарному маршруту определяет направление процесса. Процесс может идти, если по суммарному маршруту $\Delta G < 0$. При этом по некоторым из маршрутов $\Delta G^{(p)}$ может быть положительным, если оно компенсируется отрицательными значениями ΔG по другим маршрутам. Примеры такого рода будут рассмотрены в § 1 гл. VI.

§ 6. ЛИМИТИРУЮЩАЯ СТАДИЯ СЛОЖНОГО ХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Полная система кинетических уравнений, описывающая сложный химический процесс, содержит в качестве независимых параметров константы скорости всех стадий. Если же реакция рассматривается в квазиравновесном или квазистационарном приближении, то число независимых кинетических параметров уменьшается, поскольку вместо некоторых констант скорости в упрощенную систему кинетических уравнений входят только их комбинации. В ряде случаев оказывается, что в кинетическое уравнение входит абсолютное значение лишь одной константы скорости.

Например, в реакции, протекающей по схеме



с быстро устанавливающимся равновесием между A_1 , A_2 и C кинетические уравнения (V.105) или (V.106) содержат константу скорости второй стадии k_2 , а константы скорости первой стадии входят только в виде отношения, т. е. как константа равновесия стадии.

Если в кинетическое уравнение или в систему кинетических уравнений, описывающих сложный химический процесс, входит абсолютное значение константы скорости только одной из его стадий, то такая стадия называется *лимитирующей стадией* сложного химического процесса.

Из сказанного следует, что понятие лимитирующей стадии применимо лишь в том диапазоне условий, в котором можно использовать квазиравновесное или квазистационарное приближение.

Если реакция состоит из нескольких необратимых последовательных стадий, протекающих через активные промежуточные частицы, кинетическое уравнение может содержать только константу первой, лимитирующей, стадии и вообще не содержать констант скорости других стадий даже в виде их отношений.

В качестве примера можно рассмотреть реакцию, протекающую по схеме



Нетрудно показать, что если выполняется неравенство

$$k_1 \ll k_2 [A_2], \quad (V.142)$$

то реакцию можно рассматривать в квазистационарном приближении. Действительно, согласно (V.111), время, необходимое для установления квазистационарной концентрации P , должно быть порядка $1/k_2 [A_2]$. Превращение A_1 за это время не превосходит

$$\Delta [A_1] = k_1 [A_1]_0 t = k_1 [A_1]_0 / k_2 [A_2]. \quad (V.143)$$

Квазистационарным приближением можно воспользоваться лишь в том случае, если

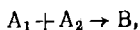
$$\Delta [A_1] \ll [A_1]_0,$$

откуда с учетом (V.143) непосредственно получается (V.142).

В квазистационарном приближении по определению скорости образования и расходования промежуточной частицы P равны, т. е. скорость второй стадии, приводящей к образованию продукта реакции, практически равна скорости первой стадии, и кинетическое уравнение процесса имеет вид

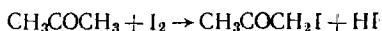
$$v^{(B)} = k_1 [A_1].$$

Поскольку процесс является одномолекулярным с итоговым стехиометрическим уравнением



то полученное уравнение является единственным кинетическим уравнением, описывающим процесс в квазистационарном приближении, и в него вообще не входит константа скорости k_2 .

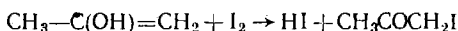
Примером такой реакции является уже приводившаяся ранее реакция иодирования ацетона



в которой первая, лимитирующая, стадия представляет собой изомеризацию ацетона в енольную форму:



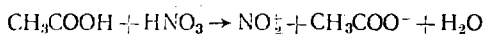
которая далее с высокой константой скорости реагирует с I_2 :



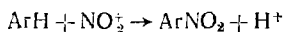
Скорость этой реакции в квазистационарном приближении, которое выполнимо вплоть до очень низких концентраций I_2 , не зависит от концентрации I_2 и описывается уравнением

$$v = k_1 [\text{CH}_3\text{COCH}_3].$$

По такому же кинетическому закону протекает нитрование ароматических соединений — бензола, толуола, ксилола и др. — в уксусной кислоте или нитрометане. Лимитирующей стадией является образование катиона нитрония:



который далее реагирует с ароматическим соединением ArH :

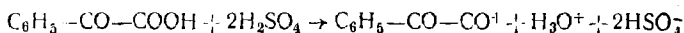


Скорость реакции в этом случае равна скорости образования NO_2^+ и поэтому не зависит ни от концентрации ArH , ни от того, какое ароматическое соединение подвергается нитрованию.

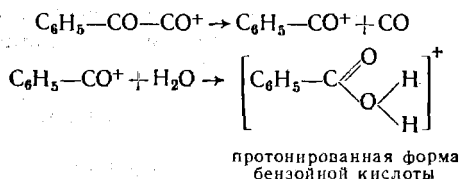
Это, однако, имеет место лишь при достаточно больших значениях константы скорости второй стадии, т. е. для достаточно реакционноспособных ароматических соединений. Для менее реакционноспособных соединений, например дихлорбензола, трихлорбензола, карбоэтоксibenзола, k_2 становится малой величиной, первая стадия перестает быть лимитирующей и скорость образования нитросоединений зависит как от концентрации ArH , так и от того, какое ароматическое соединение подвергается нитрованию.

Если в той же последовательности реакций (V.141) оказалось бы, что $k_1 \gg k_2 [A_2]$, то практически все вещество A_1 успело бы перейти в P прежде чем в заметной степени началась реакция образования B .

Так, при декарбоксилировании бензоилмуравьиной кислоты в концентрированной серной кислоте исходное вещество практически мгновенно переходит в ион

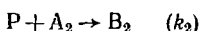
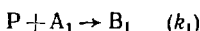
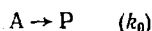


который далее медленно распадается на CO и катион $C_6H_5CO^+$, дающий с H_2O бензойную кислоту:



В таких случаях первую стадию можно рассматривать независимо от последующих стадий, а промежуточное вещество Р можно рассматривать как исходное с начальной концентрацией $[A_1]_0$.

Отношения констант скорости стадий входят в кинетические уравнения, полученные в квазистационарном приближении, в том случае, когда активная промежуточная частица, образовавшаяся в лимитирующей стадии, далее реагирует по нескольким направлениям. В качестве примера можно рассмотреть реакцию, протекающую по схеме



Квазистационарная концентрация Р равна

$$[P] = \frac{k_0 [A]}{k_1 [A_1] + k_2 [A_2]},$$

а скорости накопления продуктов реакции

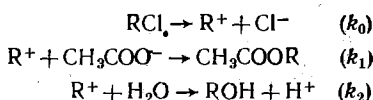
$$v^{(1)} = \frac{k_0 k_1 [A] [A_1]}{k_1 [A_1] + k_2 [A_2]}, \quad v^{(2)} = \frac{k_0 k_2 [A] [A_2]}{k_1 [A_1] + k_2 [A_2]},$$

т. е. зависят от абсолютного значения константы скорости лимитирующей стадии k_0 и от отношения констант скорости k_1/k_2 .

С такими случаями приходится сталкиваться при проведении реакций, идущих с образованием активных промежуточных частиц в растворителе, способном к взаимодействию с этими промежуточными частицами. Так, при проведении процессов, идущих с образованием электрофильных промежуточных частиц, в воде, способной реагировать с электрофильными компонентами, параллельно с основной реакцией может проходить побочная реакция с водой (как правило, гидролиз промежуточных частиц).

В качестве конкретного примера можно рассмотреть уже приводившуюся на с. 274 реакцию алкилирования ацетат-иона ароматическим 2-хлорэтиламино — 4-(N-2-хлорэтил-N-метиламино)бензальдегидом (RCI), которая проходит с образованием промежуточного этилениммониевого катиона. Последний, собственно, и алкилирует ацетат-ион. Активный промежуточный катион R^+ может наряду с взаимодействием с ацетатом гидролизироваться водой с образованием соответствующего спирта. Реакция, таким образом,

протекает по схеме



Поскольку первая стадия является лимитирующей, из кинетических данных удастся определить только k_0 и отношение k_1/k_2 (или отношение $k_1/a = k_1/k_2 [\text{H}_2\text{O}]$ — так называемый фактор конкуренции для ацетат-иона). Таким образом, из кинетических данных удастся определить только константу скорости образования активной промежуточной частицы и отношение констант скорости последующих ее превращений.

§ 7. СЛОЖНЫЕ РЕАКЦИИ В ОТКРЫТЫХ СИСТЕМАХ

Уравнения материального баланса для сложных реакций в открытых системах

Как уже указывалось в § 1 этой главы, для сложной реакции, описываемой совокупностью стехиометрических уравнений (V.2)

$$\sum_{n=1}^N x_{sn} X_n = 0 \quad (s=1, 2, \dots, S)$$

и состоящей из S стадий, N скоростей по каждому из компонентов реакции $v^{(n)}$, связаны между собой J' линейными соотношениями (V.15)

$$\sum_{n=1}^N A_{nj} v^{(n)} = 0.$$

Из этих соотношений можно получить условия материального баланса в открытой системе, т. е. соотношения между концентрациями компонентов по ходу реакции. Действительно, для каждого из компонентов сложной реакции выполняется соотношение, аналогичное (IV.64) и (IV.65):

$$\frac{d[X_n]}{dt} = v^{(n)} + \frac{\Delta n_n}{V} - \frac{u}{V} [X_n], \quad (\text{V.144})$$

где Δn_n — число молей компонентов X_n , подаваемых в реактор объемом V в единицу времени; u — объем реакционной смеси, отбираемой из реактора в единицу времени. Умножение каждого из соотношений (V.144) на A_{nj} и последующее суммирование с учетом (V.15) приводит к J' дифференциальным уравнениям вида

$$\frac{d \sum_{n=1}^N A_{nj} [X_n]}{dt} = \frac{\sum_{n=1}^N A_{nj} \Delta n_n}{V} - \frac{u}{V} \sum_{n=1}^N A_{nj} [X_n]. \quad (\text{V.145})$$

Каждое из уравнений (V.145) может быть проинтегрировано при начальных условиях: при $t = 0 [X_n] = [X_n]_0$, что приводит к

СООТНОШЕНИЯМ:

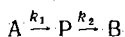
$$\sum_{n=1}^N A_{nj} [X_n] = \frac{1}{u} \sum_{n=1}^N A_{nj} \Delta n_n + \left(\sum_{n=1}^N A_{nj} [X_n]_0 - \frac{1}{u} \sum_{n=1}^N A_{nj} \Delta n_n \right) e^{-ut/V}. \quad (\text{V.146})$$

В случае реактора идеального смешения, в который подается со скоростью u единиц объема в единицу времени реакционная смесь, содержащая компоненты X_n с концентрацией $[X_n]^0$, соотношения (V.146) принимают вид

$$\sum_{n=1}^N A_{nj} ([X_n])^0 - ([X_n]) = \sum_{n=1}^N A_{nj} ([X_n]^0 - [X_n]) e^{-ut/V}.$$

Поскольку скорости реакции по каждому из компонентов могут быть выражены с помощью соотношений (V.13) через скорости отдельных стадий и тем самым через концентрации компонентов X_n , выражения (V.144) образуют систему дифференциальных уравнений, описывающую зависимость $[X_n]$ от t , т. е. кинетику реакции в открытой системе. Для получения уравнений кинетических кривых необходимо проинтегрировать эту систему дифференциальных уравнений. При этом можно предварительно исключить из этой системы J' концентраций с помощью (V.146), и, таким образом, как и в случае сложных реакций в замкнутой системе, проводить интегрирование системы, число уравнений в которой равно числу линейно независимых стадий.

В качестве примера можно рассмотреть систему уравнений, описывающую кинетику двух последовательных реакций первого порядка в открытой системе. Реакция может быть представлена схемой



В этой реакции $N = 3$, $S = 2$, $J' = N - S = 1$. Имеется, следовательно, одно соотношение типа (V.15):

$$v_A + v_P + v_B = 0,$$

т. е. все $A_{nj} = 1$. Поэтому (V.146) запишется в виде

$$[A] + [P] + [B] = \frac{\Delta n_A + \Delta n_P + \Delta n_B}{u} + \left\{ ([A]_0 + [P]_0 + [B]_0) - \frac{1}{u} (\Delta n_A + \Delta n_P + \Delta n_B) \right\} e^{-ut/V}. \quad (\text{V.147})$$

В частном случае, когда в реактор подается смесь, содержащая только исходное вещество, и в начальный момент времени продукты реакции в реакторе отсутствуют, (V.147) принимает вид

$$[A] + [P] + [B] = \frac{\Delta n_A}{u} + \left([A]_0 - \frac{1}{u} \Delta n_A \right) e^{-ut/V}.$$

Для описания кинетики реакции необходимо использовать два дифференциальных уравнения, например для А и Р:

$$\begin{aligned} \frac{d[A]}{dt} &= -k_1[A] + \frac{\Delta n_A}{V} - \frac{u}{V}[A], \\ \frac{d[P]}{dt} &= k_1[A] - k_2[P] + \frac{\Delta n_P}{V} - \frac{u}{V}[P]. \end{aligned} \quad (\text{V.148})$$

Стационарный режим сложных реакций в открытой системе

Как было показано в § 3 гл. IV на примере реакции первого порядка, при протекании реакции в открытой системе через некоторое время устанавливается стационарный режим реакции, при котором концентрация компонентов в реакторе перестает изменяться. Стационарный режим устанавливается и в сложных реакциях. При этом система дифференциальных уравнений (V.144) превращается в систему алгебраических уравнений относительно неизвестных величин $[X_n]_{\text{ст}}$:

$$v^{(n)}([X_1]_{\text{ст}}, [X_2]_{\text{ст}}, \dots, [X_N]_{\text{ст}}) + \frac{\Delta n_n}{V} - \frac{u}{V}[X_n]_{\text{ст}} = 0. \quad (\text{V.149})$$

Система балансовых соотношений (V.146) принимает вид

$$\sum_{n=1}^N A_{nj}[X_n] = \frac{1}{u} \sum_{n=1}^N A_{nj} \Delta n_n,$$

а в частном случае, когда в реактор подается с объемной скоростью u реакционная смесь, содержащая компоненты X_n с концентрацией $[X_n]^0$, описывается выражением

$$\sum_{n=1}^N A_{nj}([X_n]_{\text{ст}} - [X_n]^0) = 0.$$

Система уравнений (V.149) может быть решена относительно $[X_n]_{\text{ст}}$, которые получаются при этом как функции параметров Δn_n , u , V и констант скорости стадий, входящих в выражение для $v^{(n)}$. Начальные концентрации компонентов в реакторе в уравнение (V.149), а следовательно, и в решение для $[X_n]_{\text{ст}}$ не входят. Поэтому, если (V.149) удовлетворяет единственный набор значений $[X_n]_{\text{ст}}$, то устанавливающиеся в реакторе стационарные концентрации не зависят от начальных концентраций компонентов в реакторе.

В достаточно сложных процессах, содержащих стадии второго и более высоких порядков, системе (V.149) может удовлетворять несколько наборов величин $[X_n]_{\text{ст}}$. Это означает, что при заданных значениях Δn_n , u , V и констант скорости стадий может существовать несколько различных стационарных режимов. Реализуется тот или иной режим в зависимости от начальных концентраций компонентов в реакторе. Каждому стационарному режиму соответствует область начальных концентраций, исходя из которой этот стационарный режим может быть достигнут. Пример такого процесса при-

веден в § 3 гл. VII при рассмотрении критических явлений в цепных реакциях.

В случае двух последовательных реакций первого порядка система алгебраических уравнений относительно стационарных концентраций $[A]_{ст}$ и $[P]_{ст}$ получается из (V.148):

$$-k_1 [A]_{ст} + \frac{\Delta n_A}{V} - \frac{u}{V} [A]_{ст} = 0;$$

$$k_1 [A]_{ст} - k_2 [P]_{ст} + \frac{\Delta n_P}{V} - \frac{u}{V} [P]_{ст} = 0.$$

Решение этой системы относительно $[A]_{ст}$ и $[P]_{ст}$ приводит к соотношениям

$$[A]_{ст} = \frac{\Delta n_A}{k_1 V + u}; \quad (V.150)$$

$$[P]_{ст} = \frac{k_1 V \Delta n_A + \Delta n_P (k_1 V + u)}{(k_1 V + u) (k_2 V + u)}. \quad (V.151)$$

Выражение (V.150) для $[A]_{ст}$ идентично выражению (IV.71) для стационарной концентрации исходного вещества в случае односторонней реакции первого порядка.

Если в реактор подается с объемной скоростью u исходная смесь, содержащая только А с концентрацией $[A]^0$, т. е. $\Delta n_A = u [A]^0$, $\Delta n_P = \Delta n_B = 0$, то (V.150) и (V.151) принимают вид

$$[A]_{ст} = \frac{u [A]^0}{k_1 V + u}; \quad (V.152)$$

$$[P]_{ст} = \frac{k_1 V [A]^0 u}{(k_1 V + u) (k_2 V + u)}. \quad (V.153)$$

Стационарная концентрация продукта реакции В может быть найдена из балансового соотношения, которое при $\Delta n_A = u [A]^0$, $\Delta n_P = \Delta n_B = 0$ записывается в виде

$$[A]_{ст} + [P]_{ст} + [B]_{ст} = [A]^0,$$

откуда, с учетом (V.152) и (V.153),

$$[B]_{ст} = \frac{k_1 k_2 V^2 [A]^0}{(k_1 V + u) (k_2 V + u)}. \quad (V.154)$$

В § 3 гл. IV показано, что в реакции первого порядка стационарная концентрация исходного вещества растет, а стационарная концентрация продукта реакции падает с увеличением u . Нетрудно убедиться, что это имеет место и в более сложном случае двух последовательных реакций первого порядка. Действительно, дифференцирование (V.152) и (V.154) по u дает

$$\frac{d[A]_{ст}}{du} = \frac{k_1 V [A]^0}{(k_1 V + u)^2} > 0;$$

$$\frac{d[B]_{ст}}{du} = -\frac{k_1 k_2 V^2 [A]^0 [2u + (k_1 + k_2) V]}{(k_1 V + u)^2 (k_2 V + u)^2} > 0.$$

В то же время зависимость стационарной концентрации промежуточного продукта реакции от объемной скорости подачи реакционной смеси u носит экстремальный характер. Действительно, из (V.153) следует, что

$$\frac{d[P]_{\text{ст}}}{du} = \frac{k_1 V [A]^0 (k_1 k_2 V^2 - u^2)}{(k_1 V + u)^2 (k_2 V + u)^2},$$

откуда $[P]_{\text{ст}}$ как функция u имеет максимум при

$$u = V \sqrt{k_1 k_2}. \quad (\text{V.155})$$

Наличие экстремальной зависимости стационарной концентрации от u является общим свойством промежуточных соединений

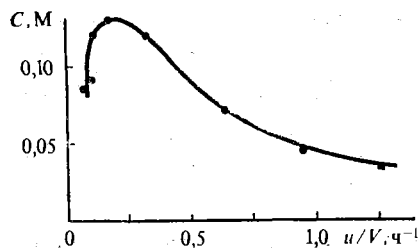


Рис. 83. Зависимость стационарной концентрации гидроперекисей от объемной скорости подачи n -декана при окислении n -декана в открытой системе при 140°C (по данным З. К. Майзус, И. П. Скибиды, Н. М. Эмануэля)

и проявляется и для более сложных реакций. На рис. 83 приведена зависимость стационарной концентрации гидроперекиси — промежуточного продукта окисления n -декана молекулярным кислородом — от объемной скорости подачи n -декана в реактор идеального смешения. Видно, что зависимость проходит через максимум.

Соотношение между стационарными концентрациями продукта превращения В и исходного вещества А в реакторе характеризует глубину превращения в стационарном режиме. Поэтому увеличение скорости подачи исходной смеси в реактор приводит к уменьшению глубины превращения исходного вещества в конечный продукт. Однако при проведении технологических процессов основной интерес может представлять количество продукта, отбираемого из реактора в единицу времени. Эта величина в стационарном режиме работы реактора равна произведению объемной скорости выведения реакционной смеси u на стационарную концентрацию продукта. В случае реакции первого порядка при $\Delta n_A = u [A]^0$ согласно (IV.72)

$$u [B]_{\text{ст}} = \frac{kV [A]^0 u}{kV + u},$$

т. е. количество отбираемого из реактора в единицу времени продукта растет с увеличением u и стремится к предельному значению $kV [A]^0$.

Для продукта, образующегося в результате двух последовательных реакций первого порядка, ситуация является более сложной. Согласно (V.154)

$$u [B]_{\text{ст}} = \frac{k_1 k_2 V^2 [A]^0 u}{(k_1 V + u) (k_2 V + u)},$$

и эта величина в соответствии с (V.153) пропорциональна $[P]_{ст}$. Следовательно, согласно (V.155), максимальное количество продукта будет отбираться из реактора при скорости подачи реакционной смеси u , равной $V\sqrt{k_1 k_2}$, и составит

$$\frac{k_1 k_2 V^2 [A]^0 V \sqrt{k_1 k_2}}{(k_1 V + V \sqrt{k_1 k_2})(k_2 V + V \sqrt{k_1 k_2})} = \frac{[A]^0 k_1 k_2 V}{(V \sqrt{k_1} + \sqrt{k_2})^2}$$

Уравнения кинетических кривых для двух последовательных реакций первого порядка в реакторе идеального смешения

В течение некоторого времени, предшествующего установлению стационарного режима, в реакторе идеального смешения происходит изменение концентраций компонентов реакционной смеси и могут быть получены кинетические кривые процесса (зависимость концентрации компонента в реакторе от времени). Кинетические кривые можно получить для начального периода работы реактора или для случая перехода от одного стационарного режима к другому в результате изменения режима работы реактора. Кинетические кривые при этом могут отличаться от кинетических кривых для замкнутой системы.

Ниже рассматриваются некоторые кинетические закономерности для двух последовательных реакций первого порядка в реакторе идеального смешения при $\Delta n_A = u [A]^0$, $\Delta n_P = \Delta n_B = 0$. Система дифференциальных уравнений (V.148) для такого процесса

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1 [A] + \frac{u}{V} [A]^0 - \frac{u}{V} [A]; \quad (V.156)$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_1 [A] - k_2 [P] - \frac{u}{V} [P]. \quad (V.157)$$

Интегрирование этой системы линейных дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами с учетом выражений (V.152) и (V.153) приводит к уравнениям кинетических кривых для А и Р:

$$\begin{aligned} [A] &= [A]_{ст} + ([A]_0 - [A]_{ст}) \exp [-(k_1 + u/V) t], \\ [P] &= [P]_{ст} + \frac{k_1 ([A]_0 - [A]_{ст})}{k_2 - k_1} \exp [-(k_1 + u/V) t] + \\ &+ \left\{ [P]_0 - [P]_{ст} - \frac{k_1 ([A]_0 - [A]_{ст})}{k_2 - k_1} \right\} \exp [-(k_2 + u/V) t]. \end{aligned} \quad (V.158)$$

Кинетическая кривая для Р может иметь точку экстремума. Условием существования экстремума является существование положительного значения t , отвечающего условию

$$\begin{aligned} \frac{d[P]}{dt} &= - \left(k_1 + \frac{u}{V} \right) \frac{k_1 ([A]_0 - [A]_{ст})}{k_2 - k_1} \exp [-(k_1 + u/V) t] - \\ &- \left(k_2 + \frac{u}{V} \right) \frac{([P]_0 - [P]_{ст})(k_2 - k_1) - k_1 ([A]_0 - [A]_{ст})}{k_2 - k_1} \exp [-(k_2 + u/V) t] = 0. \end{aligned}$$

Последнее соотношение можно переписать в виде

$$\frac{k_2 + u/V}{k_1 + u/V} \left(1 - \frac{k_2 - k_1}{k_1} \frac{[P]_0 - [P]_{CT}}{[A]_0 - [A]_{CT}} \right) = \exp [(k_2 - k_1) t]. \quad (V.159)$$

Нетрудно показать, что экстремум всегда будет существовать на кинетической кривой, соответствующей переходу между двумя стационарными режимами, которые отличаются объемной скоростью подачи смеси, содержащей исходное вещество с концентрацией $[A]^0$. Если обозначить объемные скорости, отвечающие исходному и конечному стационарным режимам, соответственно u_0 и u , то в момент смены режима, т. е. перехода от объемной скорости u_0 к объемной скорости u , в соответствии с (V.152) и (V.153)

$$[A]_0 = \frac{u_0 [A]^0}{k_1 V + u_0},$$

$$[P]_0 = \frac{k_1 V [A]^0 u_0}{(k_1 V + u_0)(k_2 V + u_0)}.$$

Путем несложных преобразований нетрудно убедиться, что

$$[A]_0 - [A]_{CT} = k_1 V [A]^0 \frac{u_0 - u}{(k_1 V + u_0)(k_1 V + u)},$$

$$[P]_0 - [P]_{CT} = k_1 V [A]^0 \frac{(u_0 - u)(k_1 k_2 V^2 - u_0 u)}{(k_1 V + u_0)(k_1 V + u)(k_2 V + u_0)(k_2 V + u)} =$$

$$= \frac{([A]_0 - [A]_{CT})(k_1 k_2 V^2 - u_0 u)}{(k_2 V + u_0)(k_2 V + u)},$$

что позволяет преобразовать (V.159) к виду

$$\frac{k_1 k_2 V + u_0 k_2}{k_1 k_2 V + u_0 k_1} = \exp [(k_2 - k_1) t]. \quad (V.160)$$

Легко заметить, что при $k_2 > k_1$ числитель в левой части (V.160) больше знаменателя, т. е. левая часть равенства больше единицы, а при $k_2 < k_1$ наоборот. Таким образом, при любых соотношениях между k_1 и k_2 существует положительное значение t , удовлетворяющее (V.160), и зависимость $[P]$ t имеет экстремум.

При этом различают два случая — «ложный старт» и «перелет» кинетической кривой. Говорят, что кинетическая кривая имеет «ложный старт», если начальное изменение концентрации вещества при смене режима работы реактора противоположно направлению, в котором находится стационарное значение концентрации вещества, соответствующее новому режиму.

Значение производной $d[P]/dt$ в начальный момент времени, когда $[P] = [P]_0$, $[A] = [A]_0$ (при смене режима подачи реагента), согласно (V.157) равно

$$\left(\frac{d[P]}{dt} \right)_{t=0} = k_1 [A]_0 - k_2 [P]_0 - \frac{u}{V} [P]_0.$$

Поскольку непосредственно перед сменой режима реактор находился в стационарном состоянии, соответствующем скорости подачи реа-

гента u_0 , выполнялось соотношение

$$k_1 [A]_0 - k_2 [P]_0 - \frac{u_0}{V} [P]_0 = 0.$$

Следовательно,

$$\left(\frac{d[P]}{dt}\right)_{t=0} = \frac{[P]_0}{V} (u_0 - u), \quad (V.161)$$

и знак производной $d[P]/dt$ в начальный момент времени, т. е. направление изменения концентрации реагента, определяется зна-

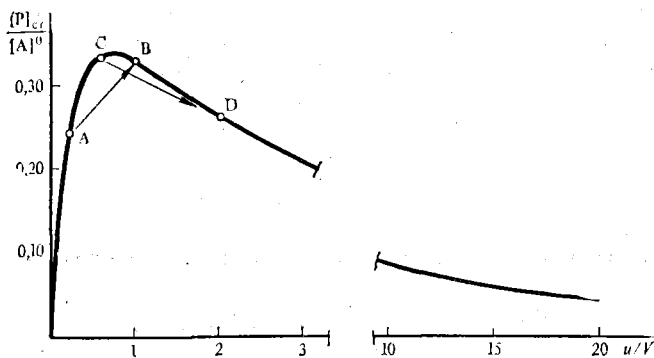


Рис. 84. Рассчитанная по (V.153) зависимость относительной стационарной концентрации $[P]_{ст}/[A]_0$ от относительной объемной скорости подачи раствора исходного вещества u/V для реакции с $k_1 = 1$, $k_2 = 0,5$

ком разности $u_0 - u$. Поскольку зависимость $[P](u)$ имеет экстремум, то нетрудно выбрать значения u_0 и u , для которых $[P]_{ст} > [P]_0$ при $u > u_0$. Согласно (V.161) при этом производная $(d[P]/dt)_{t=0}$ отрицательна, т. е. концентрация промежуточного вещества первоначально начинает убывать, а затем, пройдя через минимум, возрастает до нового стационарного значения $[P]_{ст}$, превышающего исходное.

«Ложный старт» может наблюдаться также при переходе от более высокого к более низкому стационарному значению, т. е. при $[P]_{ст} < [P]_0$, если $u < u_0$.

В этом случае концентрация P , прежде чем опуститься до более низкого значения, вначале возрастет до некоторого максимального значения.

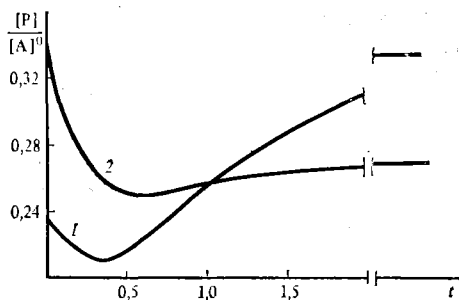


Рис. 85. Рассчитанные по (V.158) кинетические кривые для перехода между стационарными режимами А и В (см. рис. 84) (кривая 1) и С и D (кривая 2). Точки А, В, С, D см. рис. 84

Если $[P]_{ст} > [P]_0$ и $u < u_0$, то, согласно (V.161), $(d[P]/dt)_{t=0} > 0$ и концентрация P сразу начинает возрастать, т. е. «ложный старт» отсутствует. Однако на кинетической кривой $[P](t)$ все равно имеется

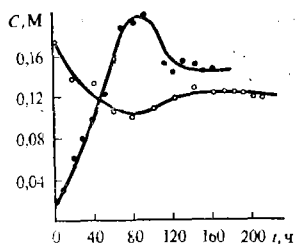


Рис. 86. Кинетические кривые накопления гидрперекиси при окислении n -декана в открытой системе при 140°C (по данным З. К. Майзус, И. П. Скибиды, Н. М. Эмануэля)

экстремум (в данном случае максимум), т. е. прежде чем будет достигнуто стационарное значение, концентрация P превзойдет это значение и лишь затем будет асимптотически опускаться до значения $[P]_{ст}$. Следовательно, наблюдается «перелет» кинетической кривой через стационарное значение. Аналогичный «перелет» с минимумом на кинетической кривой будет наблюдаться при $[P]_{ст} < [P]_0$, $u > u_0$.

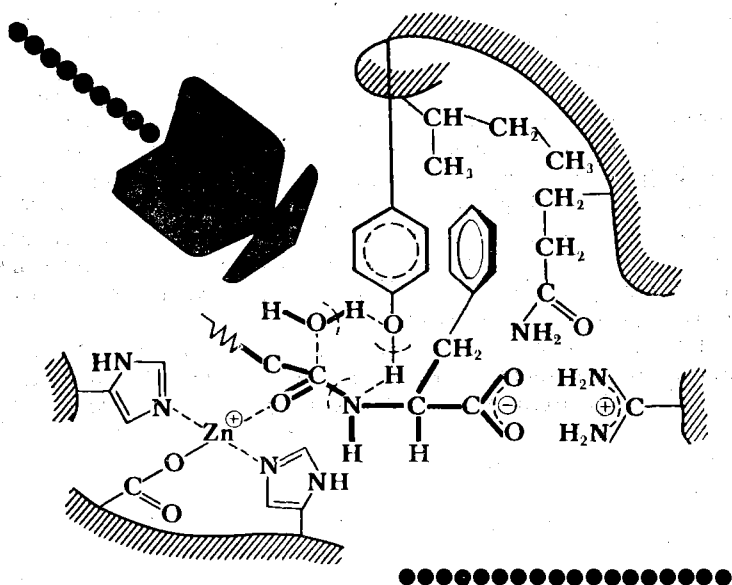
На рис. 84 приведена зависимость $[P]_{ст}/[A]^0$ от u/V , вычисленная по (V.153) для двух последовательных реакций первого порядка с $k_1 = 1$, $k_2 = 0,5$ (в тех же единицах, что и u/V). На рис. 85 приведены кинетические кривые перехода

между двумя стационарными режимами, вычисленные по (V.158): одна — для перехода между режимами, соответствующими точкам А и В (рис. 84), другая — для перехода от режима в точке С к режиму в точке D. В первом случае выполняется условие $[P]_{ст} > [P]_0$ при $u > u_0$, и в соответствии со сказанным выше кинетическая кривая (рис. 85, 1), описывающая этот переход, имеет «ложный старт». Во втором случае $[P]_{ст} < [P]_0$ при $u > u_0$, и на кинетической кривой (кривая 2) имеется «перелет».

На рис. 86 приведены полученные экспериментально кинетические кривые с «перелетами» для промежуточного продукта окисления n -декана молекулярным кислородом — гидрперекиси.

Глава VI

Индукция и катализ химических реакций



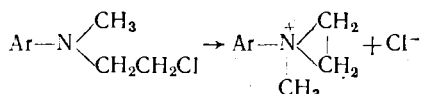
Химическая реакция, в ходе которой генерируются активные промежуточные частицы, может вызвать протекание другой сопряженной реакции, на которую частично расходуются эти частицы (химическая индукция). С помощью химической индукции можно получить сверхравновесные концентрации продуктов во второй реакции при условии, что увеличение ΔG в этой реакции перекрывается уменьшением ΔG за счет первой. Химический процесс в некоторых случаях можно ускорить введением в реакционную смесь специальных добавок — катализаторов, которые переводят в активную форму один или несколько компонентов реакции (субстратов) и регенерируются после завершения превращения. Такое ускорение называют катализом. С помощью катализаторов можно ускорить приближение к положению равновесия реакции, но нельзя сместить это положение равновесия.

§ 1. СОПРЯЖЕННЫЕ РЕАКЦИИ

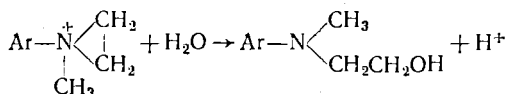
Как уже неоднократно указывалось, прямое взаимодействие молекул исходных веществ, приводящее к образованию в одном элементарном акте всех продуктов реакции, чаще всего неосуществимо из-за сложной стехиометрии реакции, запрета по симметрии и других факторов. В результате многие реакции протекают многостадийно с участием активных промежуточных частиц. Поэтому механизм реакций в значительной мере определяется способом генерирования активных промежуточных частиц и тем, как эти частицы используются для образования конечных продуктов реакции.

Можно выделить три основных способа образования активных промежуточных частиц.

Во-первых, такие частицы могут в отдельных случаях получаться термическим путем из исходных веществ. Например, алкилирование нуклеофилов ароматическими N-2-хлорэтиламинами протекает в результате превращения последних в промежуточные этилениммониевые катионы:



Образование этих катионов проходит как внутримолекулярное нуклеофильное замещение при атоме углерода, образующем связь C—Cl, и существенно облегчено по сравнению с бимолекулярной реакцией с внешними нуклеофилами. Образовавшийся катион, у которого углеродные атомы азиридинового цикла связаны с положительно заряженным атомом азота, является активным электрофильным агентом и легко атакует различные нуклеофилы, даже такие слабые, как H₂O:



Рассмотренный на с. 291 термический распад этана начинается с разрыва связи C—C в молекуле этана, в результате чего образуются два высокореакционноспособных свободных радикала $\dot{\text{C}}\text{H}_3$, с которых начинается последовательность превращений, приводящих в итоге к распаду этана на этилен и молекулярный водород. Первая стадия этой реакции сильно эндотермична, и процесс может развиваться с измеримой скоростью лишь при достаточно высокой температуре.

Во-вторых, активные промежуточные частицы — электронно-возбужденные молекулы или ионы, свободные радикалы и другие — могут образовываться при действии на реакцию смесь квантов электромагнитного излучения (видимого, ультрафиолетового, рентгеновского и гамма-излучения), частиц высоких энергий, образуя-

щихся при радиоактивном распаде или в ускорителях элементарных частиц, а также при пропускании через реакционную смесь электрического разряда.

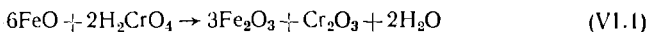
Наконец, активные частицы, необходимые для протекания реакции, могут генерироваться в результате одновременного протекания в той же реакционной смеси другой реакции, способной генерировать эти частицы. Так, перекись водорода не способна окислять бензол в водном растворе при комнатной температуре. Однако если в системе одновременно присутствует соль железа (II), которая реагирует с H_2O_2 с образованием свободного радикала $\dot{O}H$, то начинается и окисление бензола по схеме (II.4), поскольку группа $\dot{O}H$ способна отрывать атом H от бензола, образуя высокоактивный свободный фенил \dot{C}_6H_5 . Образующиеся свободные фенилы рекомбинируют либо попарно с образованием дифенила, либо со свободными гидроксилами с образованием фенола. Таким образом, окисление ионов Fe^{2+} перекисью водорода вызывает (индуцирует) окисление бензола, неосуществимое в отсутствие первой реакции.

Явление, состоящее в том, что самопроизвольно протекающая в системе химическая реакция индуцирует протекание в той же системе другой химической реакции, неосуществимой в отсутствие первой, называется *химической индукцией*.

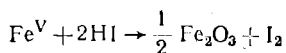
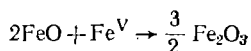
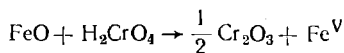
Две одновременно протекающие в реакционной смеси реакции, одна из которых индуцирует протекание другой, называются *сопряженными*.

Явление химической индукции было подробно изучено Н. А. Шилловым на примере сопряженных реакций окисления. Им же было дано объяснение этому явлению, согласно которому химическая индукция обусловлена тем, что сопряженные реакции протекают через общие активные промежуточные вещества.

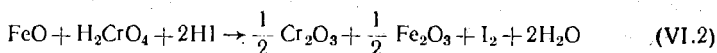
В качестве еще одного примера сопряженных реакций можно привести сопряженное окисление HI и FeO хромовой кислотой. В отсутствие FeO хромовая кислота не окисляет HI. Хромовая кислота окисляет FeO в соответствии со стехиометрическим уравнением



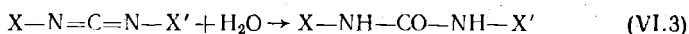
Если в реакционной смеси присутствует HI, то происходит сопряженное окисление HI до I_2 . Этот факт сам по себе однозначно указывает, что реакция (VI.1) является сложной и протекает через образование активных промежуточных частиц, которые в отличие от исходной H_2CrO_4 способны окислять HI. Предполагается, что это частицы, содержащие железо со степенью окисления 5 (Fe^V). Процесс можно записать в виде



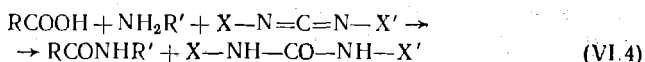
По-видимому, все записанные реакции являются сложными. Суммарное уравнение окисления HI:



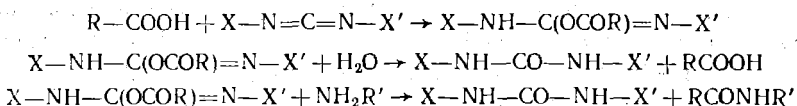
Сопряженными могут быть не только реакции окисления—восстановления. Например, образование амида из карбоновой кислоты RCOOH и амина NH₂R' в водном растворе практически не происходит. Однако добавление к раствору карбодиимида X—N=C=N—X', который способен гидратироваться по суммарной реакции



приводит к сопряженному образованию амида в соответствии с суммарным уравнением



Это объясняется образованием из карбодиимида и кислоты активного промежуточного соединения — замещенной О-ацилизоомочевины, которая может либо взаимодействовать с водой с образованием продукта гидратации карбодиимида — замещенной мочевины, либо реагировать с амином с образованием амида:



Компонент, реакция которого с одним из исходных веществ индуцирует превращение другого исходного вещества, называется *индуктором*; исходное вещество, реагирующее с индуктором, называется *актором*. Вещество, превращение которого в системе с актором возможно только при наличии химической индукции, называется *акцептором*.

В приведенном выше примере окисления бензола в фенол перекисью водорода в присутствии Fe²⁺ актором является H₂O₂, индуктором — Fe²⁺, акцептором — C₆H₆. В сопряженной реакции окисления иодида водорода хромовой кислотой в присутствии FeO актором является H₂CrO₄, индуктором — FeO, акцептором — HI. В реакции образования амидной связи карбодиимид — индуктор, карбоновая кислота — актор, амин — акцептор.

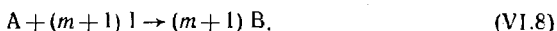
Простейшая схема сопряженной реакции может быть записана в виде



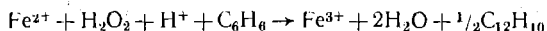
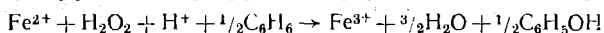
где А — актор; I — индуктор; A₁ — акцептор; P — промежуточная активная частица; B — продукт превращения индуктора; B₁ — продукт превращения акцептора; m — число молекул индуктора,

дополнительно расходуемое на реакцию с промежуточными частицами; n — число молекул акцептора, реагирующее с одной активной промежуточной частицей P . Остальные стехиометрические коэффициенты также могут отличаться от единицы. На отдельных стадиях могут образовываться дополнительные продукты. Однако это несущественно для дальнейшего изложения. Каждая из стадий (VI.5) — (VI.7) может быть сложной.

В этой простейшей схеме сопряженные реакции образуют двухмаршрутный процесс. Один маршрут (индуцирующий) представляет собой реакцию актора с индуктором в отсутствие акцептора, другой маршрут (индуцируемый) — реакция превращения акцептора. Итоговые уравнения маршрутов:



Так, в реакции окисления HI хромовой кислотой маршрут (VI.1) — индуцирующий, а (VI.2) — индуцируемый. В реакции образования амида карбоновой кислоты, индуцируемой карбодимидом, маршрут (VI.3) — индуцирующий, а (VI.4) — индуцируемый. В реакции окисления бензола перекисью водорода, индуцируемой ионами Fe^{2+} , рассмотренной в начале гл. II, маршрут (II.3) индуцирует окисление бензола, протекающее по двум маршрутам — (II.5) и (II.6). Нетрудно убедиться, что в первом случае $m = 2$, $n = 2$, во втором — $m = 0$, $n = 1$. При окислении бензола перекисью водорода уравнения индуцируемых маршрутов в форме (VI.9) запишутся в виде



Здесь $m = 1$, $n = \frac{1}{2}$ для образования фенола и $n = 1$ для образования дифенила.

Сумма скоростей реакций по обоим маршрутам равна скорости первой стадии и может быть определена по скорости расходования актора. Скорость по второму маршруту равна скорости расходования акцептора, деленной на n , т. е.

$$(v)_1 + (v)_2 = -v^{(A)}, \quad (v)_2 = -v^{(A_1)}/n.$$

Конкретные выражения для скоростей реакций по отдельным маршрутам как функции концентраций компонентов реакционной смеси зависят от механизма отдельных стадий и могут быть получены общими методами, описанными в гл. V. Концентрация активных промежуточных частиц чаще всего может быть принята квазистационарной.

В качестве количественной характеристики эффективности химической индукции используют величину, называемую *фактором индукции* и равную отношению скорости расходования акцептора к скорости расходования индуктора. В соответствии с итоговыми уравнениями маршрутов (VI.8) и (VI.9) фактор индукции равен

$$\Phi = \frac{v^{(A_1)}}{v^{(I)}} = \frac{n(v)_2}{(m+1)(v)_1 + (v)_2}. \quad (\text{VI.10})$$

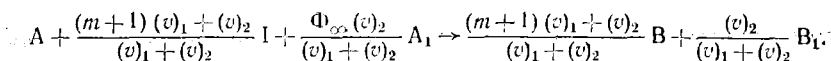
Величина $(v)_1$ не зависит от концентрации акцептора, а величина $(v)_2$ растет с ростом этой концентрации. Поэтому предельное значение фактора индукции при достаточно высокой концентрации акцептора Φ_∞ равно n . В соответствии с этим (VI.10) можно записать в виде

$$\Phi = \frac{\Phi_\infty (v)_2}{(m+1)(v)_1 + (v)_2}. \quad (\text{VI.11})$$

Химическая индукция является одним из важнейших способов осуществления процессов, сопровождающихся увеличением энергии Гиббса системы (G), т. е. получения продуктов в концентрациях, значительно превышающих термодинамически равновесные. Как известно из термодинамики, самопроизвольный процесс при постоянных давлении и температуре может проходить только при условии, что $\Delta G < 0$. При этом работа, совершаемая системой, $A \leq \Delta G$; является положительной величиной.

Чтобы в системе могла происходить реакция, сопровождающаяся увеличением G , необходимо совершать работу над системой, т. е. необходимо наличие источника работы. По отношению к индуцируемой реакции таким источником может служить индуцирующая реакция, сопровождающаяся уменьшением энергии Гиббса.

Суммарный маршрут для сопряженных реакций, описываемых схемой (VI.5) — (VI.7), может быть записан в виде



Этот маршрут получается, если в качестве матрицы стехиометрических чисел маршрутов использовать матрицу

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 \\ \frac{(v)_1}{(v)_1 + (v)_2} & 0 \\ \frac{(v)_2}{(v)_1 + (v)_2} & 1 \end{vmatrix}$$

Если обозначить ΔG — изменение энергии Гиббса при превращении одного моля I в B , а ΔG_1 — изменение энергии Гиббса при превращении одного моля акцептора, то в целом реакция будет сопровождаться молярным изменением энергии Гиббса

$$\Delta G_\Sigma = \frac{(m+1)(v)_1 + (v)_2}{(v)_1 + (v)_2} \Delta G + \frac{\Phi_\infty (v)_2}{(v)_1 + (v)_2} \Delta G_1,$$

или, с учетом (VI.11),

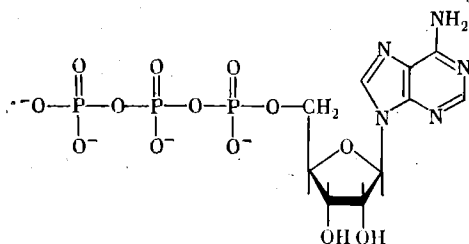
$$\Delta G_\Sigma = \frac{(v)_2}{(v)_1 + (v)_2} \left(\frac{\Phi_\infty}{\Phi} \Delta G + \Phi_\infty \Delta G_1 \right).$$

Условием протекания процесса является выполнение неравенства $\Delta G_\Sigma < 0$; для чего достаточно, чтобы выполнялось неравенство

$$\Phi \Delta G_1 < |\Delta G|.$$

Примером такого процесса является рассмотренный выше синтез амидов. Эта реакция в водном растворе неосуществима, так как сопровождается увеличением энергии Гиббса системы. Она становится осуществимой в присутствии карбодиимида, так как гидратация карбодиимида идет с уменьшением энергии Гиббса, превышающим по модулю возрастание энергии Гиббса при синтезе амида.

Сопряженные реакции рассмотренного типа имеют исключительно важное значение в биологии. Синтез ряда важнейших компонентов клетки, в том числе белков и нуклеиновых кислот, идет с увеличением энергии Гиббса; такие процессы осуществляются сопряженно с реакцией гидролиза одной из пиррофосфатных связей молекулы аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ):



Этот процесс сопровождается уменьшением энергии Гиббса и служит универсальным источником энергии для осуществления множества разнообразных химических процессов в клетке. В то же время процессы биологического окисления, являющиеся первичным источником энергии клеток, проходят сопряженно с обратной реакцией — присоединением остатка фосфорной кислоты к аденозиндифосфорной кислоте с образованием АТФ, что сопровождается увеличением энергии Гиббса.

Фактор индукции сопряженных реакций в клетке часто практически равен единице. Это возможно в результате того, что реакции протекают в присутствии высокоспецифичных катализаторов — ферментов, которые ускоряют стадию типа (VI.5) и (VI.7), но не влияют на стадию (VI.6), скорость которой в мягких условиях живой клетки намного меньше скорости катализированных стадий.

§ 2. ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Как уже указывалось в начале предыдущего параграфа, помимо химической индукции активные промежуточные частицы, необходимые для протекания химической реакции, могут быть получены при действии света. Свет в фотохимических реакциях можно рассматривать как индуктор, а фотохимический процесс в целом — как сопряженные процессы химического превращения и превращения энергии квантов видимого или ультрафиолетового света в тепловую или химическую энергию.

Основной количественной характеристикой фотохимических реакций является *квантовый выход реакции* — число прореагировавших молекул, приходящееся на один поглощенный квант света.

Квантовый выход в обычных фотохимических процессах должен быть равен или меньше единицы. Это следует из принципа фотохимической эквивалентности Эйнштейна, согласно которому поглощение кванта света может вызвать только одну первичную реакцию. В то же время поглощение света не обязательно приводит к химическому превращению. Образовавшаяся в результате поглощения света возбужденная частица может перейти в основное состояние с испусканием кванта света (флуоресценция или фосфоресценция) или в результате внутренней конверсии электронного возбуждения в энергию колебаний и вращения.

В дальнейшем для упрощения изложения будет рассматриваться фотохимический процесс, идущий под действием монохроматического излучения. Падающее излучение будет характеризоваться числом квантов I_0 , проходящих через единичное сечение в единицу времени. Если единственным компонентом, поглощающим излучение, является вещество А, претерпеваемое фотохимическое превращение, то согласно (1.6) и (1.7) число поглощенных в единицу времени квантов составляет

$$I = I_0 S (1 - 10^{-\varepsilon [A] l}),$$

где ε — молярный коэффициент экстинкции вещества А при длине волны падающего излучения; S — облучаемое сечение; l — толщина поглощающего слоя. Скорость образования синглетно-возбужденных частиц A_S^* равна

$$v^{(S)+} = \frac{I_0 S}{V N_A} (1 - 10^{-\varepsilon [A] l}) = \frac{I_0}{l N_A} (1 - 10^{-\varepsilon [A] l}),$$

где V — облучаемый объем, равный Sl . Если фотохимическое превращение происходит с участием триплетного состояния, то скорость его образования равна скорости образования синглетного состояния, умноженной на вероятность перехода последнего в триплетное состояние. Кинетическое уравнение для синглетно-возбужденных частиц можно записать в виде

$$\frac{d[A_S^*]}{dt} = v^{(S)+} - (k_{v.k} + k_{и.к} + k_{фл}) [A_S^*],$$

где $k_{v.k}$, $k_{и.к}$ и $k_{фл}$ — соответственно константы скорости внутренней конверсии, интеркомбинационной конверсии и флуоресценции. Скорость образования триплетного состояния равна

$$v^{(T)+} = k_{и.к} [A_S^*].$$

Полагая концентрацию A_S^* квазистационарной, нетрудно получить для $v^{(T)+}$ выражение

$$v^{(T)+} = \frac{I_0}{l N_A} (1 - 10^{-\varepsilon [A] l}) \frac{k_{и.к}}{k_{v.k} + k_{и.к} + k_{фл}}.$$

Выражения для $v^{(S)+}$ и $v^{(T)+}$ упрощаются, если поглощается лишь малая доля падающего света, т. е. при $\varepsilon [A] l \ll 1$. В этом случае

$$v^{(S)+} = \frac{2,303\varepsilon I_0 [A]}{N_A}; \quad v^{(T)+} = \frac{2,303\varepsilon I_0 [A]}{N_A} \frac{k_{и.к}}{k_{в.к} + k_{и.к} + k_{фл}}. \quad (VI.12)$$

В дальнейшем используются именно эти выражения.

Если синглетно-возбужденное состояние претерпевает мономолекулярное фотохимическое превращение с константой скорости k_p , то для A_3^* можно записать кинетическое уравнение

$$\frac{d[A_3^*]}{dt} = \frac{2,303\varepsilon I_0 [A]}{N_A} - (k_{в.к} + k_{и.к} + k_{фл} + k_p) [A_3^*].$$

Полагая концентрацию $[A_3^*]$ квазистационарной, можно получить выражение для скорости фотохимического превращения A в виде

$$-v^{(A)} = \frac{2,303k_p\varepsilon I_0 [A]}{N_A (k_{в.к} + k_{и.к} + k_{фл} + k_p)}.$$

Выражение для квантового выхода Φ получают делением скорости превращения A на $v^{(S)+}$. Согласно (VI.12)

$$\Phi = \frac{k_p}{k_{в.к} + k_{и.к} + k_{фл} + k_p}. \quad (VI.13)$$

Аналогично можно вывести выражения для скорости фотохимического превращения и квантового выхода, если синглетно-возбужденная частица A^* реагирует с молекулой A_1 . В этом случае

$$-v^{(A)} = \frac{2,303k_p\varepsilon I_0 [A] [A_1]}{N_A (k_{в.к} + k_{и.к} + k_{фл} + k_p [A_1])},$$

$$\Phi = \frac{k_p [A_1]}{k_{в.к} + k_{и.к} + k_{фл} + k_p [A_1]}. \quad (VI.14)$$

Используя аналогичные рассуждения и выражение (VI.12) для $v^{(T)+}$, можно написать выражения для квантового выхода и скорости фотохимического превращения вещества A в случае, если реакция происходит в триплетном состоянии. Для мономолекулярной реакции выражения имеют вид

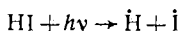
$$-v^{(A)} = \frac{2,303k_{и.к}k_p\varepsilon I_0 [A]}{N_A (k_{в.к} + k_{и.к} + k_{фл}) (k'_{в.к} + k_{фс} + k_p)},$$

$$\Phi = \frac{k_{и.к}k_p}{(k_{в.к} + k_{и.к} + k_{фл}) (k'_{в.к} + k_{фс} + k_p)}, \quad (VI.15)$$

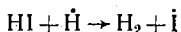
где $k'_{и.к}$ и $k_{фс}$ — константы скорости внутренней конверсии триплетного состояния и фосфоресценции.

Из выражений (VI.13)—(VI.15) видно, что квантовый выход не может быть больше единицы. Этот вывод сделан в предположении, что исходное вещество расходуется только в результате превращения возбужденных частиц. Известны, однако, такие фото-

химические реакции, в которых исходное вещество расходуется также в результате взаимодействия с продуктами первичного фотохимического превращения. Например, HI под действием света с длиной волны 207—282 нм разлагается на атомы:

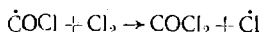
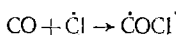


Атомы Ḣ далее реагируют с HI, отрывая атом H:

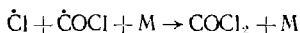
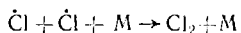


Атомы иода рекомбинируют с образованием I₂. В этом случае на каждый поглощенный квант света приходится две распадающиеся молекулы HI, т. е. квантовый выход равен 2.

Наконец, известны случаи, когда квантовый выход фотохимической реакции оказывается много больше единицы. Так, при освещении смеси CO и Cl₂ светом длины волны 400—436 нм на каждый поглощенный квант света образуется до 1000 молекул COCl₂. Это объясняется возникновением цепной реакции. Атом Cl̇, образующийся в результате фотохимического распада молекулы Cl₂, присоединяется к молекуле CO с образованием свободного радикала ĊCOCl. Последний реагирует с новой молекулой Cl₂, образуя продукт реакции COCl₂ и регенерируя атом Cl̇, который может присоединиться к новой молекуле CO. Возникает последовательность чередующихся реакций:



в ходе которой свободная валентность, возникшая при действии света, не исчезает, и процесс продолжается до тех пор, пока атом Cl̇ или свободный радикал ĊCOCl не исчезнут в результате захвата стенкой реакционного сосуда или процесса рекомбинации:



(M — любая третья частица, необходимая для отвода энергии, освобождающейся при рекомбинации, см. гл. III, § 2).

Кинетические закономерности цепных процессов рассматриваются в следующей главе.

Важной особенностью фотохимических реакций является слабая зависимость скорости фотохимической реакции от температуры. Это имеет место в случаях, когда конечные продукты фотохимической реакции образуются непосредственно из возбужденных частиц, а также, когда фотохимическая стадия является лимитирующей стадией всего процесса. Например, в приведенной выше реакции фотохимического разложения HI образовавшийся атом Ḣ неизбежно реагирует с HI (вероятность любых других превращений атома Ḣ пренебрежимо мала). Поэтому скорость суммарного про-

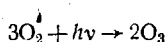
цесса равна удвоенной скорости фотохимического разложения HI

$$-\frac{d^2[\text{HI}]}{dt} = \frac{4,61 k_p \epsilon I_0 [\text{HI}]}{N_A (k_{\text{в.к}} + k_{\text{н.к}} + k_{\text{фл}} + k_p)}$$

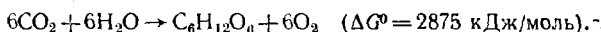
Таким образом, скорость реакции не зависит от константы скорости темновой реакции \dot{N} с HI и поэтому не зависит от температуры.

Наличие зависимости от температуры в реакции, идущей под действием света, как правило, указывает на сложный механизм процесса и на существенное влияние вторичных темновых реакций на скорость суммарного процесса.

Аналогично химической индукции под действием света могут идти процессы, сопровождающиеся увеличением свободной энергии, т. е. продукты реакции могут накапливаться в концентрациях, значительно превышающих термодинамически равновесные концентрации. Например, под действием света с длиной волны меньше 200 нм может идти образование озона из молекулярного кислорода:



Важнейшим процессом этого типа является идущий в зеленых растениях фотосинтез — синтез из CO_2 и воды различных органических соединений, например глюкозы:



Этот процесс происходит за счет энергии солнечного света, поглощаемого содержащимся в растениях зеленым пигментом — хлорофиллом. Фотосинтез имеет первостепенное значение для поддержания жизни на Земле, так как только в результате этого процесса пополняются запасы атмосферного кислорода и продуктов питания. Процесс очень сложен и состоит из совокупности фотохимических и темновых стадий, многие из которых до сих пор недостаточно изучены.

§ 3. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Катализом называется явление, состоящее в том, что присутствие в системе какого-либо вещества вызывает или ускоряет протекание некоторой химической реакции, причем состояние и количество этого вещества в конце реакции остаются неизменными.

Вещество, ускоряющее какую-либо химическую реакцию, но остающееся после реакции в неизменном состоянии и количестве, называется *катализатором* химической реакции.

Неизменность состояния и количества катализатора отличает его от индуктора, который хотя и способен вызвать химическую реакцию, неосуществимую в отсутствие индуктора, но расходуется в процессе индукции.

На практике нередко приходится иметь дело со случаями, когда катализатор изменяется в ходе реакции, например постепенно от-

равляется, т. е. теряет свои каталитические свойства. Существенно, однако, что подобные процессы изменения катализатора в случае катализа являются побочными, т. е. не связаны с основной каталитической реакцией, в то время как расходование индуктора есть необходимое условие химической индукции.

В отличие от индуктора катализатор не может служить источником свободной энергии, так как в результате реакции он остается в неизменном состоянии и, в частности, сохраняется его свободная энергия. Поэтому катализатор может только ускорить процесс установления термодинамически равновесных концентраций, но не может привести к получению сверхравновесных концентраций продуктов реакции. Если равновесие реакции сдвинуто в сторону исходных веществ, т. е. реакция термодинамически невыгодна, применение катализатора не может помочь осуществлению этой реакции.

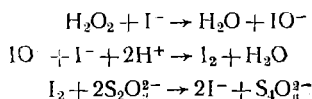
Каждый катализатор способен катализировать только вполне определенные химические реакции или классы химических реакций. Термин «катализатор» применительно к какому-либо веществу не имеет смысла в отрыве от того процесса, который он катализировать. Диапазон действия (специфичность) различных катализаторов может быть весьма различен. Так, кислоты катализируют протекание многих классов химических реакций. В то же время биологические катализаторы — ферменты, в условиях живого организма катализируют, как правило, лишь один определенный биохимический процесс.

Катализаторы могут быть *гомогенными* или *гетерогенными*. В случае гетерогенных катализаторов химическая реакция идет на границе раздела фаз, образуемых катализатором и реагирующими веществами. Рассмотрение гетерогенного катализа является предметом специального раздела физической химии, рассматривающего химические и физико-химические процессы на поверхности раздела фаз, и выходит за рамки настоящего курса. Гомогенные катализаторы образуют единую фазу с реагирующими веществами. Наиболее распространенными гомогенными катализаторами являются кислоты и основания, ионы переходных металлов и их комплексы, а также биологические катализаторы, так называемые ферменты, или энзимы.

Механизмы гомогенного катализа

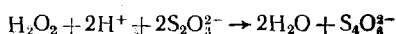
Каталитические реакции протекают по циклическому маршруту, т. е. по маршруту, состоящему из нескольких последовательных или последовательно-параллельных стадий, в результате которых один из компонентов — катализатор, расходуемый в первой стадии, вновь регенерируется в последней стадии. Остальные компоненты исходной реакционной смеси — субстраты каталитической реакции — в результате этого циклического маршрута превращаются в продукты реакции.

Например, окисление тиосульфат иона перекисью водорода, которое катализируется ионами I^- , протекает по схеме



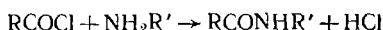
(вторая и третья стадии, по-видимому, не являются элементарными).

Эта схема представляет собой циклический маршрут с итоговым уравнением

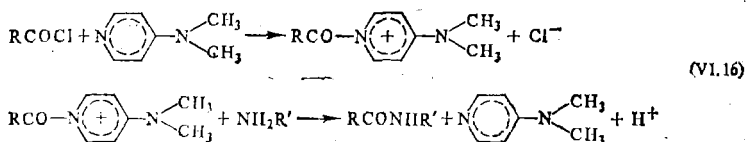


в двух первых стадиях которого катализатор I^- расходуется, а в последней снова регенерируется.

В качестве второго примера можно привести реакцию хлорангидридов карбоновых кислот с ароматическими аминами



которая может быть существенно ускорена добавлением диметиламинопиридина. Это ускорение связано с возникновением циклического маршрута, приводящего к превращению субстратов в продукт реакции — амид — и к регенерации диметиламинопиридина



Общим в приведенных примерах является то, что в первой части маршрута один из субстратов (S_1) реагирует с катализатором E с образованием продукта превращения катализатора E' , а во второй части маршрута продукт превращения катализатора взаимодействует со вторым субстратом S_2 , превращая его в продукт реакции, с одновременной регенерацией катализатора.

Реакции рассмотренного типа могут быть представлены в виде следующей модельной схемы:



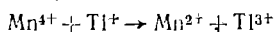
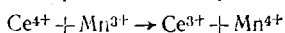
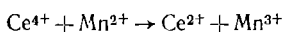
Такой механизм катализа часто встречается в окислительно-восстановительных реакциях, и роль катализатора в этом случае сводится к созданию нового, более эффективного пути переноса электрона от восстановителя к окислителю.

Наиболее отчетливо это видно на примере катализа реакций переноса электронов между ионами. Например, реакция



идет очень медленно, так как требует одновременного участия трех ионов. Добавление ионов Mn^{2+} резко ускоряет процесс в результате

возникновения нового маршрута, состоящего только из бимолекулярных стадий:

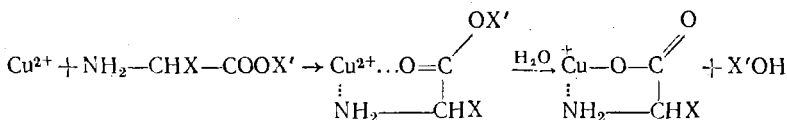


Реакция (VI.16) представляет собой нуклеофильное замещение при карбонильном атоме С. В данном случае более сильный, чем ароматический амин, нуклеофил — диметиламинопиридин — обеспечивает быстрое превращение хлорангидрида в ацилдиметиламинопиридиновый-катион, который благодаря наличию положительного заряда обладает высокой электрофильностью и легко атакуется амином. Такой тип катализа известен как *нуклеофильный катализ*.

Второй, наиболее распространенный механизм действия катализаторов включает в качестве первой стадии обратимое взаимодействие одного или нескольких субстратов с катализатором с образованием комплекса катализатор — субстрат. Так протекает катализ химических превращений ионами металлов и их координационными соединениями и катализ ферментами. К этому же типу можно отнести катализ кислотами, поскольку он включает, как правило, присоединение протона к одному из субстратов, что можно рассматривать как образование комплекса протон—субстрат.

Комплексообразование может приводить к нескольким различным эффектам, обеспечивающим ускорение реакции.

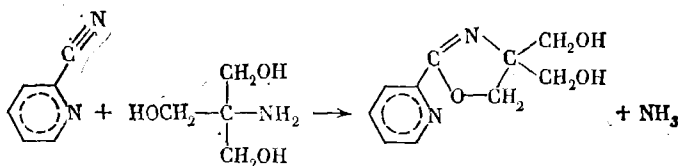
1. В комплексе с катализатором может происходить существенное перераспределение электронной плотности в молекуле субстрата, приводящее к изменению его реакционной способности. Например, присоединение к субстрату протона или образование субстратом координационной связи с ионом металла повышает электрофильность субстрата, делая возможным взаимодействие его с относительно слабыми нуклеофильными реагентами. Так, ионы Cu^{2+} являются эффективными катализаторами гидролиза эфиров аминокислот. Это прежде всего связано с тем, что последние образуют хелатный комплекс с ионом Cu^{2+} , в котором положительный заряд иона Cu^{2+} поляризует связь $\text{C}=\text{O}$ и облегчает нуклеофильную атаку молекулы воды на электрофильный атом углерода:



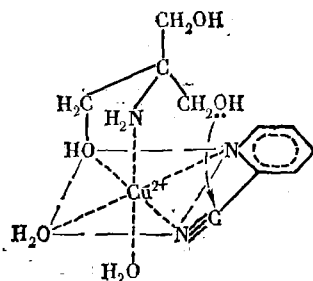
Поскольку ион металла при образовании координационной связи выступает как электрофильный компонент, этот тип катализа получил название *электрофильного катализа*.

2. Если в образовании комплекса участвуют две молекулы субстрата, катализатор обеспечивает их пространственное сближение, благоприятное для протекания реакции. Например, ионы меди катализируют реакцию между нитрилом изоникотиновой кислоты и трис(оксиметил)-аминометаном (трисом), описываемую стехио-

метрическим уравнением

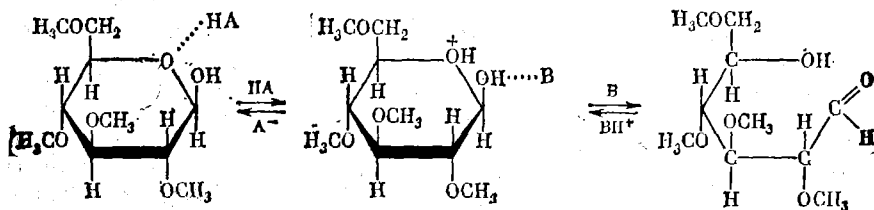


Основными факторами при этом являются поляризация связи $C \equiv N$ в нитриле, облегчающая нуклеофильную атаку на атом C (в результате этого ионы Cu^+ являются катализаторами щелочного гидролиза нитрила), и одновременная координация обоих субстратов, обеспечивающая в лимитирующей стадии процесса атаку OH -группы триса на поляризованный атом C нитрила (закрывание цикла с отщеплением аммиака происходит, по-видимому, в последующих стадиях, возможно, уже вне комплекса):



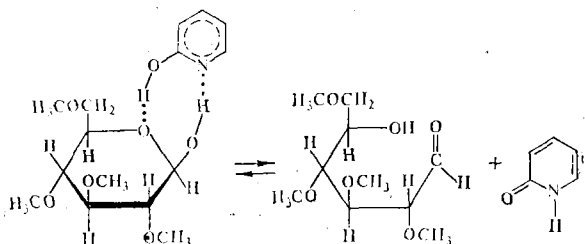
(стрелкой показано направление атаки атома O триса на атом C нитрила).

3. Помимо чисто пространственного эффекта сближения реагирующих групп, образование комплекса с катализатором может облегчить синхронное протекание разрыва и образования нескольких новых связей, необходимое для превращения молекул субстратов в молекулы продуктов. Например, это имеет место, когда для протекания реакции необходимо синхронное каталитическое участие и кислотной и основной групп. Так, превращение циклической формы 2,3,4,6-тетраметилглюкозы в открытую форму включает протонирование атома кислорода в цикле, расщепление связи $C-O$, синхронную передачу протона какому-либо основанию и образование двойной связи $C=O$. Обратный процесс может привести к изменению конфигурации при атоме C_2 циклической формы (реакция мутаротации):



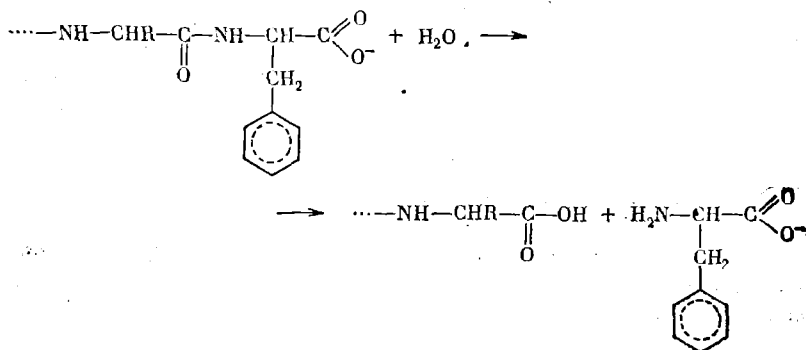
Реакция катализируется эквимольярной смесью фенола (кислота НА) и пиридина (основание В). Учитывая, что образовавшийся в комплексе катион пиридиния (ВН^+) должен передать протон фенолят-иону (А^-), легко видеть, что в этой реакции разрываются четыре связи и образуются четыре новые связи.

Гораздо более эффективным катализатором реакции мутаротации является α -оксипиридин, несмотря на то, что ОН -группа в этом соединении, выполняя роль донора H^+ , менее кислая, чем ОН -группа фенола, а атом азота в α -оксипиридине, выполняющий роль акцептора протона, менее основен, чем в пиридине. Это случай бифункционального катализа. Протонирование атома кислорода циклической формы тетраметилглюкозы, разрыв связи С—О и отщепление протона от гидроксильной группы при атоме С_1 с образованием двойной связи протекают синхронно в восьмицентровом циклическом активированном комплексе:



Наиболее полно и совершенно все перечисленные факторы, обеспечивающие воздействие катализатора на субстраты, используются в биологических катализаторах — ферментах. В настоящее время в результате успешного развития рентгеноструктурного анализа белков установлена полная пространственная структура ряда ферментов и их комплексов с субстратами. В качестве примера на рис. 87 приведена схема взаимодействия фермента карбоксипептидазы с субстратом.

Карбоксипептидаза катализирует отщепление С -концевой аминокислоты от пептидной цепи, причем наиболее эффективно отщепляются кислоты, содержащие гидрофобные ароматические остатки:



На рис. 87 изображен концевой фрагмент расщепляемой пептидной цепи и функциональные группы фермента, принимающие то или иное участие в каталитическом процессе. Два имидазольных кольца (остатки аминокислоты гистидина) и карбоксильная группа остатка глутаминовой кислоты координированы с ионом цинка, заряд которого тем самым наполовину нейтрализован. Протонированная гуанидиновая группа (остаток аминокислоты аргинина) взаимодействует с ионизованной концевой карбоксильной группой субстрата. Этот же концевой аминокислотный остаток

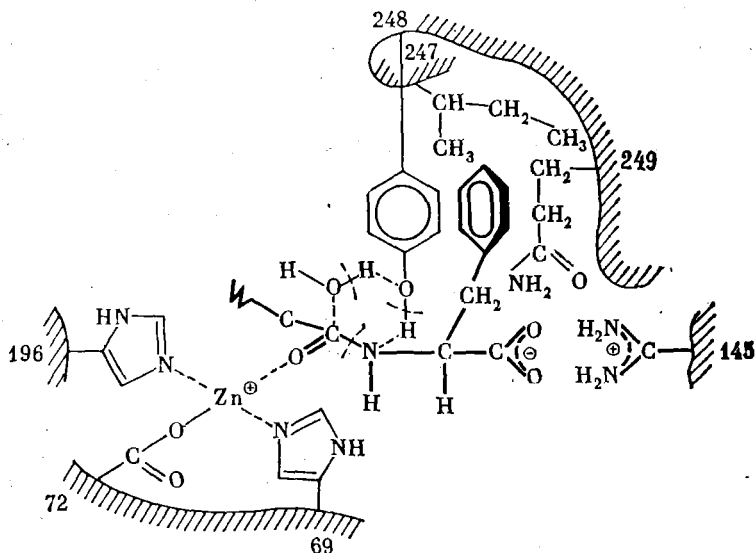


Рис. 87. Схема активного центра фермента карбоксипептидазы (по данным Липкомба, Рика, Хартсака, Кешо и Бетджа):

Показаны фрагменты пептидной цепи с функциональными боковыми группами. Цифры обозначают порядковые номера остатков аминокислот, которым принадлежат эти функциональные группы. Молекула субстрата изображена с утолщенными связями. В шестичленном активированном комплексе штрихами показаны образующиеся связи, а сплошными линиями — разрывающиеся связи

связан своим ароматическим кольцом с тремя гидрофобными радикалами фермента (остатки аминокислот изолейцина, тирозина и глутаминна).

В результате этих взаимодействий, которые закрепляют в двух точках С-концевой остаток субстрата, пептидная связь в случае, если С-концевая аминокислота представляет собой L-изомер, оказывается направленной на каталитический центр фермента, представленный ионом цинка и оксигруппой тирозина. Поляризация связи С=О ионом цинка облегчает нуклеофильную атаку молекулы воды на электрофильный атом С. Участие оксигруппы тирозина обеспечивает синхронное протекание разрыва трех связей и образования трех новых связей в циклическом шестичленном активированном комплексе.

На этом примере видны некоторые важнейшие черты, свойственные большому числу ферментов. Во-первых, катализатор имеет как бы два центра — *связывающий (контактный)* и собственно *каталитический*. Один из них, представленный в рассмотренном случае протонированной гуанидиновой группой и тремя гидрофобными радикалами, обеспечивает образование комплекса фермент — субстрат (связывание субстрата ферментом), в результате чего расщепляемая связь направляется на каталитический центр. Собственно каталитический центр представлен в рассмотренном случае ионом цинка и оксигруппой тирозина.

Во-вторых, на этом примере видны структурные основы высокой специфичности ферментов, в частности стереоспецифичности. Так, если бы С-концевая аминокислота была D-изомером, то в рассматриваемом случае в сторону каталитического центра оказался бы направленным атом Н, а не группа — NH—CO—, и каталитический процесс не смог бы произойти.

Из изложенного ясно также, почему фермент катализирует разрыв пептидной связи именно С-концевой аминокислоты и имеет преимущественное сродство к остаткам ароматических аминокислот. Действительно, именно взаимодействие заряда концевой карбоксильной группы и наличие гидрофобного ароматического остатка обеспечивает взаимодействие субстрата с контактными центром фермента, которое обеспечивает нужную ориентацию гидролизуемой связи относительно каталитического центра.

Кинетические уравнения каталитических процессов

Каталитический процесс, протекающий по схеме (VI.17), может быть описан с помощью двух кинетических уравнений, например

$$\begin{aligned} v^{(P_2)} &= k_2 [S_2] [E'], \\ v^{(E')} &= k_1 [S_1] [E] - k_2 [S_2] [E'], \end{aligned} \quad (\text{VI.18})$$

и четырех соотношений материального баланса, которые в замкнутой системе имеют вид

$$[E] + [E'] = e_0, \quad (\text{VI.19})$$

$$[S_2] - [S_2]_0 = [S_1] - [S_1]_0, \quad (\text{VI.20})$$

$$[S_1] + [P_1] = [S_1]_0,$$

$$[S_2] + [P_2] = [S_2]_0.$$

Система кинетических уравнений (VI.18) может быть приведена к одному кинетическому уравнению, если можно считать квазистационарную концентрацию промежуточной формы катализатора E' . В этом случае $k_1 [S_1] [E] = k_2 [S_2] [E']$ и, с учетом (VI.19),

$$[E'] = \frac{e_0}{1 + k_2 [S_2] / (k_1 [S_1])}.$$

Поскольку процесс в квазистационарном приближении представлен одним маршрутом, то скорость накопления P_2 может быть

обозначена как скорость процесса в целом и первое уравнение системы (VI.18) можно записать в виде

$$v = \frac{k_2 [S_2] e_0}{1 + k_2 [S_2] / (k_1 [S_1])} \quad (\text{VI.21})$$

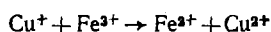
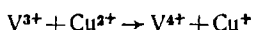
или, с учетом (VI.20), в виде

$$v = \frac{k_1 k_2 e_0 [S_2] ([S_2] - [S_2]_0 + [S_1]_0)}{k_1 ([S_1]_0 - [S_2]_0) + (k_1 + k_2) [S_2]}$$

Если $k_1 [S_1] \ll k_2 [S_2]$, т. е. или промежуточная форма катализатора E' много более реакционноспособна, чем исходная, или концентрация второго субстрата намного превышает концентрацию первого, (VI.21) преобразуется к виду

$$v = k_1 [S_1] e_0,$$

т. е. первая стадия становится лимитирующей. Например, кинетическое уравнение реакции окисления V^{3+} ионами Fe^{3+} , катализируемой ионами Cu^{2+} , в результате последовательности стадий

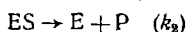


имеет вид

$$v = k [V^{3+}] [Cu^{2+}],$$

поскольку взаимодействие ионов V^{3+} с ионами Cu^{2+} является лимитирующей стадией всего процесса.

Если катализатор образует комплекс с субстратом (в общем случае с несколькими субстратами), простейшая схема каталитического процесса может быть записана в виде (V.30)



Этот тип катализа наиболее характерен для катализа ионами металлов и их комплексами, а также для ряда реакций, катализируемых ферментами.

Кинетика реакции, протекающей по схеме (VI.22) и включающей стадию образования комплекса катализатор—субстрат, описывается двумя кинетическими уравнениями:

$$v^{(ES)} = k_1 [E] [S] - k_{-1} [ES] - k_2 [ES], \quad (\text{VI.23})$$

$$v^{(P)} = k_2 [ES] \quad (\text{VI.24})$$

и двумя уравнениями материального баланса:

$$[E] + [ES] = e_0, \quad (\text{VI.25})$$

$$[S] + [ES] + [P] = [S]_0. \quad (\text{VI.26})$$

Обычно процесс рассматривается в квазиравновесном или квазистационарном приближении.

В квазиравновесном приближении предполагается, что равновесие образование—диссоциация комплекса катализатор—субстрат

не нарушается образованием продукта реакции. Это эквивалентно допущению, что константа скорости диссоциации комплекса много больше константы скорости его превращения в продукт: $k_{-1} \gg k_2$. Пусть $K_1 = k_{-1}/k_1$ — константа диссоциации комплекса. Тогда $[E][S]/[ES] = K_1$ и, с учетом (VI.25),

$$[ES] = \frac{e_0}{1 + K_1/[ES]}.$$

Как правило, при катализе ионами металлов и ферментами концентрация катализатора мала по сравнению с концентрацией субстратов и концентрация свободного (не связанного в комплекс) субстрата $[S]$ практически не отличается от полной концентрации субстрата s . Тогда

$$v = k_2 [ES] = \frac{k_2 e_0}{1 + K_1/s}. \quad (\text{VI.27})$$

В соответствии с этим уравнением скорость реакции возрастает с ростом концентрации субстрата по гиперболическому закону, стремясь к предельному значению

$$v_{\max} = k_2 e_0. \quad (\text{VI.28})$$

Формально такое же выражение получается и в квазистационарном приближении. В этом случае (VI.23) приводится к виду

$$k_1 [S] [E] - k_{-1} [ES] - k_2 [ES] = 0, \quad (\text{VI.29})$$

откуда, с учетом (VI.25),

$$[ES] = \frac{k_1 [S] e_0}{k_1 [S] + (k_{-1} + k_2)},$$

или, при $s \gg e_0$,

$$v = k_2 [ES] = \frac{k_2 e_0}{1 + \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \frac{1}{s}}. \quad (\text{VI.30})$$

Единственным отличием (VI.30) от (VI.27) является замена константы диссоциации комплекса катализатор—субстрат K_1 на более сложную константу

$$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}, \quad (\text{VI.31})$$

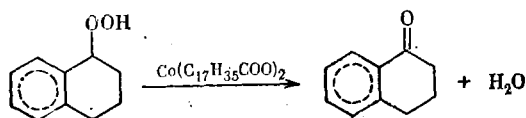
которая впервые была введена для реакций, катализируемых ферментами, и носит название *константы Михаэлиса*.

Используя (VI.28) и (VI.31), можно привести (VI.30) к виду

$$v = \frac{v_{\max}}{1 + K_M/s}. \quad (\text{VI.32})$$

Это уравнение известно как *уравнение Михаэлиса* и широко используется прежде всего в кинетических исследованиях реакций, катализируемых ферментами. Однако оно в равной мере применимо для любого случая катализа, происходящего по механизму образования комплекса катализатор—субстрат.

В качестве примера на рис. 88 приведена зависимость скорости разложения гидроперекиси тетралина до кетона (тетралона) и воды, катализированного стеаратом кобальта:



Видно, что скорость возрастает не пропорционально концентрации субстрата, а стремится к предельному значению.

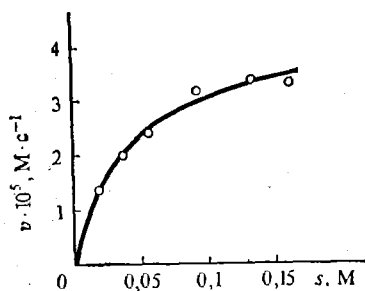


Рис. 88. Зависимость скорости разложения гидроперекиси тетралина, катализированного стеаратом кобальта ($1 \cdot 10^{-4}$ M), от концентрации субстрата (по данным И. П. Скибиды)

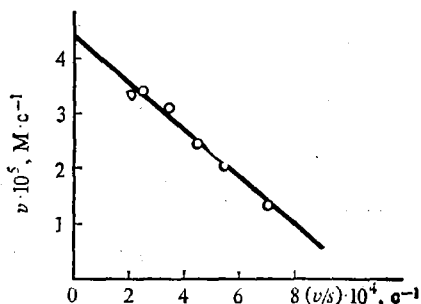


Рис. 89. Зависимость скорости каталитического разложения гидроперекиси тетралина от концентрации субстрата в координатах $v, v/s$ (по данным рис. 88)

Из зависимости v от s с помощью (VI.32) нетрудно определить величины K_M и v_{\max} , а если известна молярная концентрация катализатора, то и константу скорости k_2 . Для этого обычно представляют данные в виде зависимости, линейной по искомым параметрам:

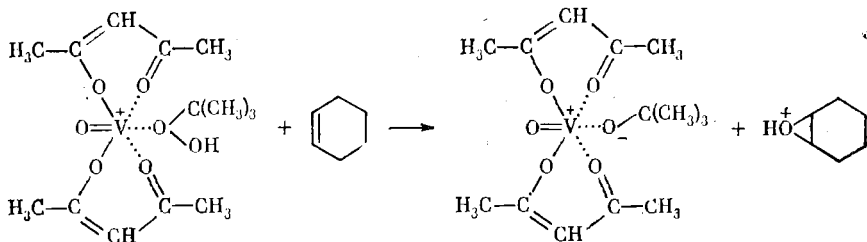
$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{\max}} + \frac{K_M}{v_{\max}} \frac{1}{s}, \quad \text{или} \quad v = v_{\max} - K_M \frac{v}{s}.$$

На рис. 89 в координатах $v, v/s$ приведены данные рис. 88. Они удовлетворительно укладываются на прямую линию, причем отрезок, отсекаемый на оси ординат, дает $v_{\max} = 4,4 \cdot 10^{-5} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$, а тангенс угла наклона с учетом различий в масштабах дает $K_M = 0,043 \text{ M}$.

Из величины v_{\max} делением на концентрацию катализатора находят $k_2 = 0,44 \text{ с}^{-1}$.

В тех же координатах на рис. 90 приведены аналогичные данные для реакции окисления циклогексана трет-бутилгидроперекисью, катализируемой комплексом ванадия (V) с ацетилацетоном и при-

водящей к образованию эпоксида циклогексена:



В этой реакции образование координационной связи гидроперекиси с ванадием поляризует связь О—О гидроперекиси и облегчает гетеролитическое расщепление этой связи слабым нуклеофилом циклогексеном (лимитирующая стадия реакции). Далее следуют быстрые стадии передачи протона от протонированной молекулы эпоксида алкоголяту-иону, оставшемуся в составе комплекса, и замена в координационной сфере образовавшегося *tert*-бутилового спирта на новую молекулу гидроперекиси.

Экспериментальные данные хорошо укладываются на прямую линию (рис. 90), из параметров которой нетрудно найти $v_{\max} = 2,8 \cdot 10^{-5} \text{ M} \cdot \text{c}^{-1}$ и $K_M = 0,085 \text{ M}$.

В качестве примера реакции, катализируемой ферментами, на рис. 91 приведена в координатах v , v/s зависимость начальной скорости гидролиза аденозинтрифосфата до аденозиндифосфата и ортофосфата, катализируемого ферментом миозином.

В этом случае, как следует из приведенной зависимости, $v_{\max} = 2,3 \cdot 10^{-7} \text{ M} \cdot \text{c}^{-1}$, а $K_M = 0,0143 \text{ M}$.

Вещества, способные к образованию комплекса с катализатором, но не способные к каталитическому превращению, могут препятствовать образованию комплекса катализатор—субстрат и тем самым будут тормозить каталитическую реакцию. Это явление особенно широко изучено в случае ферментов.

Например, фенилуксусная и фенилпропионовая кислоты содержат карбоксильную группу и ароматическое кольцо на расстоянии, близком к расстоянию этих же групп в остатках ароматических аминокислот, поэтому они могут взаимодействовать со связывающим (контактным) участком фермента карбоксипептидазы (см. с. 325). Они не подвергаются каталитическому превращению, так как не содержат пептидных связей, но конкурируют с пептидами за контактный участок фермента и тормозят

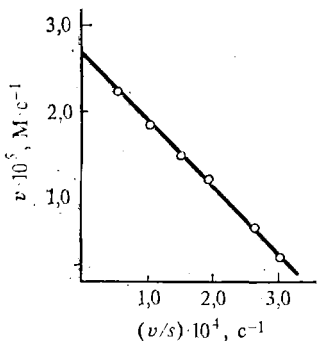


Рис. 90. Зависимость скорости реакции окисления циклогексена гидроперекисью третичного бутила, катализируемой комплексом V^{4+} , от концентрации гидроперекиси в координатах v , v/s (по данным Гоулда)

катализатор—субстрат и тем самым будут тормозить каталитическую реакцию. Это явление особенно широко изучено в случае ферментов.

каталитическую реакцию отщепления С-концевого аминокислотного остатка. Такие соединения получили название *ингибиторов ферментов*.

Для описания кинетики каталитической реакции в присутствии ингибитора (In) необходимо дополнить уравнения (VI.23) — (VI.26) соотношением

$$K_i = \frac{[In][E]}{[EIn]} \approx \frac{i[E]}{[EIn]}, \quad (\text{VI.33})$$

где i — общая концентрация ингибитора. Предполагается, что $i \gg e_0$, и количеством ингибитора, связанного в комплекс EIn, можно пренебречь по сравнению с i .

(VI.25) следует заметить на

$$[E] + [ES] + [EIn] = e_0. \quad (\text{VI.34})$$

Поскольку вследствие (VI.33) и (VI.34) связь между $[E]$ и $[ES]$ дается выражением

$$[E](1 + i/K_i) + [ES] = e_0,$$

то в квазистационарном приближении (VI.29) принимает вид

$$k_1 s \frac{e_0 - [ES]}{1 + i/K_i} - (k_{-1} + k_2)[ES] = 0,$$

откуда следует, что

$$v = \frac{k_2 s e_0}{s + K_M(1 + i/K_i)}, \quad \text{или} \quad v = \frac{v_{\max} s}{s + K_M(1 + i/K_i)}.$$

Это уравнение можно записать в виде

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{\max}} + \frac{K_M}{v_{\max}} \left(1 + \frac{i}{K_i}\right) \frac{1}{s}.$$

Величина K_i характеризует количественно эффективность ингибитора, причём чем эффективнее ингибитор, т. е. чем сильнее он тормозит каталитический процесс, тем меньше K_i .

Зная зависимость $1/v$ от $1/s$ при заданной концентрации ингибитора и в неингибированной реакции, можно графически определить $K_M(1 + i/K_i)$ и K_M и, следовательно, вычислить K_i . Каждая серия опытов должна проводиться при постоянной концентрации фермента.

На рис. 92 приведена зависимость $1/v$ от $1/s$ для гидролиза пептидной связи карбобензилоксиглицилфенилаланина, катализируемого карбоксипептидазой:

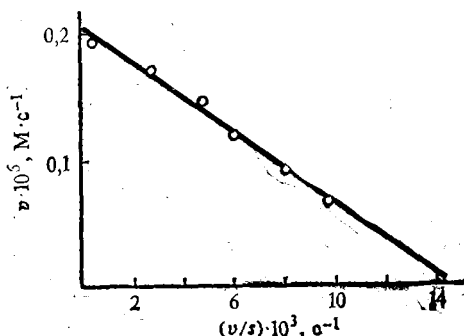
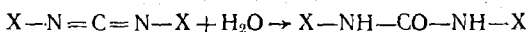


Рис. 91. Зависимость скорости гидролиза аденозинтрифосфата, катализируемого мюзином, от концентрации аденозинтрифосфата в координатах $v, v/s$ (по данным Лейдлера)

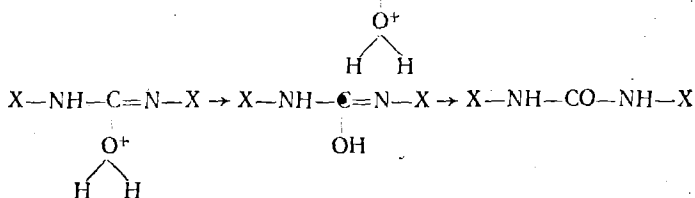
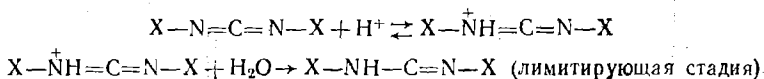
Описанный тип ингибирования обычно называют *конкурентным ингибированием*; так как при этом имеет место конкуренция между молекулами ингибитора и субстрата за присоединение к активному центру фермента. Известны и другие типы ингибирования ферментативных реакций, рассмотрение которых выходит за рамки этого курса.

Специфический катализ кислотами и основаниями

В простейшем случае катализ кислотами обусловлен тем, что реакционноспособной формой субстрата является протонированная форма. Присоединение протона к субстрату резко повышает его электрофильность, делая возможным его взаимодействие со слабыми нуклеофилами. Например, гидратация карбодимидов



в нейтральных растворах проходит медленно, поскольку требует атаки слабо нуклеофильной молекулы воды на слабо электрофильный атом углерода. В кислой среде в результате присоединения протона к одному из атомов азота карбодимид приобретает положительный заряд, что резко повышает электрофильность атома углерода. В результате происходит быстрая гидратация по схеме

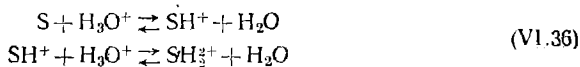


Здесь активная промежуточная частица образуется в результате реакции



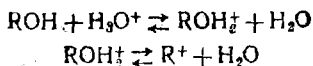
(для определенности предполагается, что процесс идет в водном растворе).

Иногда активная промежуточная частица образуется при присоединении к молекуле субстрата двух протонов, т. е. в результате последовательных реакций:

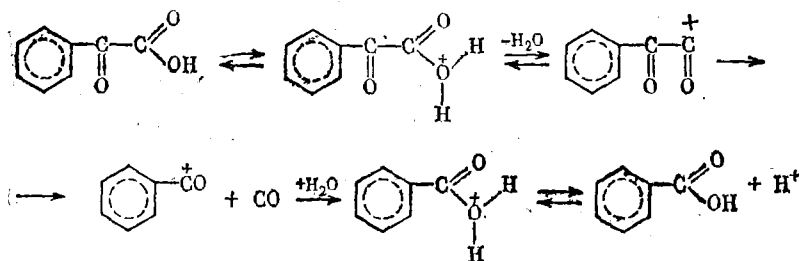


Наконец, возможно образование активной промежуточной формы в результате отщепления молекулы воды от протонированной формы субстрата. Для этого исходная молекула должна содержать гидроксил, и ее можно обозначить как ROH. В этом случае актив-

ная промежуточная частица образуется в результате двух последовательных реакций:



Примером реакции с таким механизмом кислотного катализа является реакция декарбонилирования бензоилмуравьиной кислоты, которая протекает по схеме



Таким образом, во всех случаях в кислой среде исходное вещество присутствует в нескольких формах, из которых только одна является реакционноспособной. Скорости их взаимных переходов велики, и можно считать, что на протяжении всего процесса эти формы присутствуют в термодинамически равновесных концентрациях. Лимитирующей стадией кислотно-каталитического процесса, как правило, является превращение активной промежуточной формы в продукты реакции. Константу скорости этой стадии принято называть *истинной константой скорости* кислотно-каталитического превращения. Если обозначить активную промежуточную форму исходного вещества S через S*, то скорость кислотно-каталитического процесса равна

$$v = k [S^*], \quad (\text{VI.37})$$

если S превращается мономолекулярно, или

$$v = k [S^*] [S_2],$$

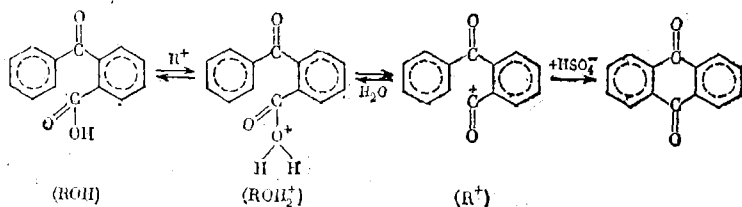
если S₁ превращается в продукты реакции при взаимодействии с молекулой другого субстрата S₂. Здесь [S*] — термодинамически равновесная концентрация S*, составляющая некоторую долю α от суммарной концентрации s вещества S. В дальнейшем всюду для упрощения записей будет предполагаться, что S превращается мономолекулярно. Концентрация [S*] пропорциональна s, т. е. α не зависит от s и определяется только свойствами среды.

Если в ходе процесса среда не изменяется, то (VI.37) можно записать в виде

$$v = k\alpha s = k_{\text{эфф}}s, \quad (\text{VI.38})$$

где k_{эфф} — постоянная на протяжении всего процесса величина. Она называется *эффективной константой скорости* и может быть легко определена из данных по кинетике расходования S каким-либо из методов, описанных в § 2 гл. IV.

Истинная константа скорости может быть найдена, если известна доля α активной промежуточной формы S^* вещества S . Концентрация S^* может быть в ряде случаев определена спектроскопически, так как часто различные формы S отличаются своими спектрами. Например, превращение *o*-бензоилбензойной кислоты в антрахинон идет через промежуточное образование дегидратированной протонированной формы *o*-бензоилбензойной кислоты:



Форма R^+ обладает характерным спектром поглощения с максимумом поглощения при 410 нм, таким образом, концентрация ее может быть определена спектроскопически. На рис. 94 приведена зависимость эффективной константы скорости превращения *o*-бензоилбензойной кислоты в антрахинон в серной кислоте разной концентрации от доли α формы R^+ в среде. Видно, что эти величины пропорциональны друг другу.

С повышением концентрации кислоты концентрация активной промежуточной формы, как правило, возрастает, и в пределе, при достаточно большой концентрации кислоты, α становится равной единице, т. е. практически все S оказываются в форме S^* .

В этой области концентраций кислоты эффективная константа скорости становится равной истинной константе скорости, таким образом, последняя может быть определена непосредственно из данных по кинетике реакции.

На рис. 95 приведена зависимость эффективной константы скорости превращения *o*-бензоилбензойной кислоты в антрахинон от концентрации серной кислоты. Видно, что $k_{эфф}$ растет с ростом концентрации серной кислоты до некоторого предельного значения. Это предельное значение дает непосредственно истинную константу скорости кислотно-каталитического процесса. Таким способом истинная константа скорости может быть определена и в случаях, когда не существует методов определения концентрации активной промежуточной формы. Как правило, однако, при столь больших кон-

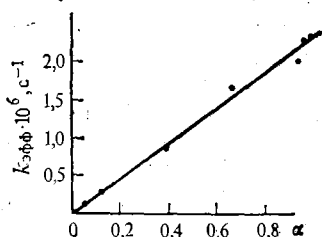


Рис. 94. Зависимость эффективной константы скорости превращения *o*-бензоилбензойной кислоты в антрахинон при 35 °С от доли дегидратированной протонированной формы (по данным М. И. Вилника, Р. И. Рябовой)

центрациях кислоты превращение идет с очень большой скоростью, что затрудняет изучение кинетики реакции.

Ниже более детально рассмотрены кинетические закономерности процессов, в которых активной промежуточной частицей является протонированный субстрат.

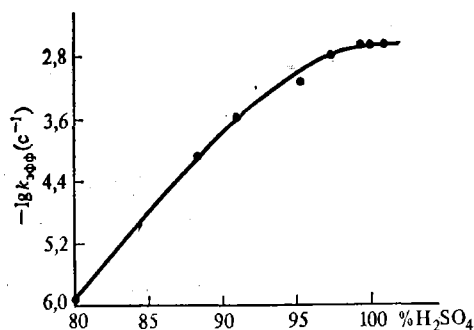
Установление равновесия между протонированной и непротонированной формой субстрата является быстрым процессом, в связи с чем для описания кинетики реакций, катализируемых кислотами,

можно воспользоваться квазиравновесным приближением. В разбавленных водных растворах при не слишком низких значениях рН кинетическое уравнение для кислотно-каталитической реакции можно записать в виде (V.106), полагая, что A_1 есть субстрат S , а A_2 — протон. В этом случае константа равновесия K_1 по (V.104) записывается в виде

$$K_1 = [S][H^+]/[SH^+]$$

и представляет собой константу ионизации SH^+ — кислоты, сопряженной с

Рис. 95. Зависимость эффективной константы скорости превращения *o*-бензоилбензойной кислоты в антрахинон в среде H_2SO_4 от концентрации H_2SO_4 (по данным М. И. Винника и Р. И. Рябовой)



субстратом. Вместо нее можно пользоваться константой основности субстрата K_b , равной $1/K_1$. Тогда выражение (V.107) для кажущейся (эффективной) константы скорости примет вид

$$k_{эфф} = \frac{k}{1 + 1/(K_b [H^+])}$$

Если процесс протекает при высоких концентрациях кислоты, то необходимо более детальное термодинамическое рассмотрение.

Концентрация протонированной формы в водных растворах определяется равновесием (VI.35) с константой равновесия:

$$K_b = \frac{a_{SH^+} a_{H_2O}}{a_S a_{H_3O^+}}$$

где a — активности компонентов реакции; K_b — константа основности субстрата. Отношение концентраций протонированной и непротонированной форм субстрата равно

$$\frac{[SH^+]}{[S]} = K_b \frac{a_{H_3O^+}}{a_{H_2O}} \frac{\gamma_S}{\gamma_{SH^+}}$$

где γ — соответствующие коэффициенты активности. Это отношение определяется константой основности субстрата, а также мно-

жителем

$$h_0 = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \frac{\gamma_S}{\gamma_{\text{SH}^+}}.$$

Как показывает опыт, отношение коэффициентов активности $\gamma_S/\gamma_{\text{SH}^+}$ в данной среде при заданной концентрации кислоты мало зависит от природы основания S. Следовательно, величина h_0 определяется главным образом свойствами среды. Чем больше h_0 , тем больше отношение $[\text{SH}^+]/[\text{S}]$ и тем сильнее протонировано данное основание.

Таким образом, величина h_0 характеризует способность среды отдавать протон и поэтому получила название *кислотности среды*. Она легко может быть вычислена при помощи соотношения

$$[\text{BH}^+]/[\text{B}] = K_b h_0,$$

если ввести в среду индикатор В с известным значением константы основности K_b и измерить отношение концентраций протонированной и исходной форм индикатора $[\text{BH}^+]/[\text{B}]$ (если В — индикатор, то В и BH^+ сильно различаются по цвету, и концентрация каждой из форм может быть определена колориметрически или спектрофотометрически).

В разбавленных водных растворах

$$a_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1; \quad \gamma_S \approx \gamma_{\text{SH}^+} \approx 1; \quad a_{\text{H}_3\text{O}^+} \approx [\text{H}_3\text{O}^+],$$

поэтому

$$h_0 \approx [\text{H}_3\text{O}^+],$$

т. е. кислотность равна концентрации ионов водорода. Аналогично тому как в разбавленных растворах вместо концентрации ионов водорода часто пользуются величиной рН, так вместо кислотности среды пользуются *функцией кислотности*:

$$H_0 = -\lg h_0,$$

которая заменяет собой рН в концентрированных растворах кислот.

Следует отметить, что в концентрированных растворах кислот величины $[\text{H}_3\text{O}^+]$ и h_0 могут отличаться на много порядков. Так, в 97 %-ной H_2SO_4 $h_0 = 10^9$ М, что неизмеримо больше концентрации ионов H_3O^+ в этой среде. Поэтому при рассмотрении кислотно-каталитических процессов в концентрированных растворах кислот переход от $[\text{H}_3\text{O}^+]$ к h_0 или, соответственно, от рН к H_0 совершенно необходим, а не носит характера некоторой поправки.

Как правило, кинетика кислотно-каталитических процессов изучается при постоянном значении функции кислотности (рН) раствора на протяжении всего процесса. Поскольку $[\text{SH}] + [\text{S}] = s$, где s — суммарная концентрация S, то

$$\alpha = \frac{[\text{SH}^+]}{s} = \frac{1}{1 + 1/(K_b h_0)}$$

и, следовательно, эффективная константа скорости

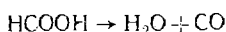
$$k_{\text{эфф}} = k\alpha = \frac{k}{1 + 1/(K_b h_0)}. \quad (\text{VI. 39})$$

Если $K_b h_0 \ll 1$, т. е. $H_0 > pK_b$; то $k_{эфф} = kK_b h_0$, т. е. константа скорости пропорциональна кислотности среды. Отсюда

$$\lg k_{эфф} = \lg kK_b - H_0.$$

Следовательно, $\lg k_{эфф}$ линейно зависит от функции кислотности среды, причем угловой коэффициент наклона прямой линии, изображающей эту зависимость, равен -1 .

На рис. 96 приведена зависимость эффективной константы скорости от функции кислотности для реакции декарбонилирования муравьиной кислоты



в координатах $\lg k_{эфф}$, H_0 . Экспериментальные точки в полном соответствии с приведенным выше соотношением ложатся на прямую

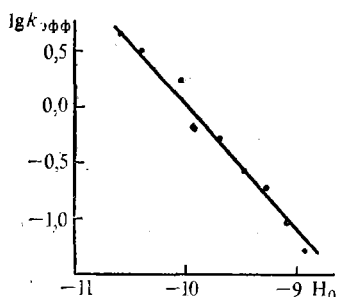


Рис. 96. Зависимость эффективной константы скорости декарбонилирования НСООН в серной кислоте от функции кислотности (по данным Гаммета)

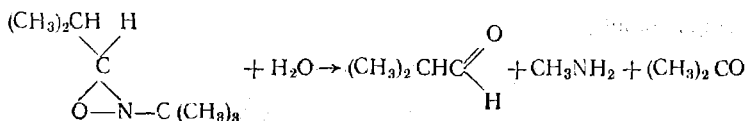
линию, тангенс угла наклона которой равен -1 . Из зависимости $\lg k_{эфф}$ от H_0 может быть найдено произведение kK_b . Истинная константа скорости из кинетических измерений найдена быть не может. Для ее определения нужно независимым путем определить константу основности НСООН.

Если $K_b h_0$ близко к единице, то зависимость $k_{эфф}$ от h_0 будет отклоняться от линейной и $k_{эфф}$ будет стремиться к предельному значению, равному истинной константе скорости. В этом диапазоне значений h_0 можно по зависимости $k_{эфф}$ от h_0 определить истинную константу скорости и константу основности K_b . Для этого удобно представить соотношение (VI.39) в виде

Изображая графически зависимость эффективной константы скорости кислотно-каталитической реакции от кислотности среды в координатах $1/k_{эфф}$, $1/h_0$, можно по величине отрезка, отсекаемого полученной прямой линией по оси ординат, определить k .

$$\frac{1}{k_{эфф}} = \frac{1}{k} + \frac{1}{kK_b} \frac{1}{h_0}.$$

Примером может служить реакция кислотно-каталитического гидролиза 3-изопропил-2-трет-бутилоксазиридина в водном растворе HClO_4 , описываемая брутто-уравнением

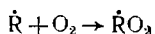


6) распад C_2H_6 как пример реакций термического распада углеводородов:

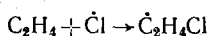


Из приведенных примеров видно, что возможны четыре типа реакций продолжения цепи.

1. Реакция свободного радикала или атома с молекулой одного из исходных веществ, приводящая к образованию нового свободного радикала. Например, реакция, идущая при окислении углеводородов

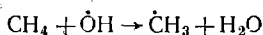


и реакция атома хлора с молекулой этилена

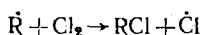
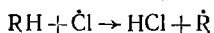


2. Реакция свободного радикала или атома с молекулой одного из исходных веществ, приводящая к образованию наряду с новым атомом или свободным радикалом молекулы конечного продукта.

Например, реакция

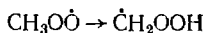


идущая при высокотемпературном окислении метана, и реакции

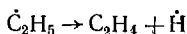
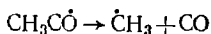


идущие при галогенировании углеводородов.

3. Мономолекулярное превращение одного свободного радикала в другой (изомеризация):



4. Мономолекулярный распад свободного радикала с образованием молекулы продукта реакции и нового свободного радикала или атома:

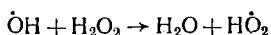
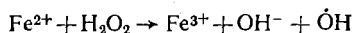
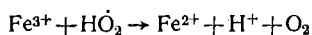


Молекулы исходных веществ расходуются лишь в реакциях первого и второго типов, а продукты реакции образуются в реакциях второго и четвертого типов. В любом цепном процессе должна быть по крайней мере одна стадия, в которой расходует исходное вещество, и одна стадия, в которой образуются продукты реакции.

Так, при низкотемпературном окислении углеводородов и присоединении Cl_2 к C_2H_4 исходные вещества расходуются в обеих стадиях продолжения цепи, а продукты образуются только во второй стадии. В реакциях распада CH_3CHO и C_2H_6 в обеих стадиях образуются продукты реакции, но лишь в первой расходует исходное вещество. Наконец, в реакциях галогенирования в обеих ста-

дних расходуются исходные вещества и образуются продукты реакции.

В некоторых случаях в реакции продолжения цепи наряду со свободными радикалами могут участвовать в качестве активных центров ионы металлов переменной валентности. Например, в присутствии малых добавок солей железа (III) разложение перекиси водорода проходит в результате трех чередующихся стадий (более полно процесс рассмотрен в § 5 гл. V):



Наряду со свободными радикалами $\dot{\text{O}}\text{H}$ и $\dot{\text{H}}\text{O}_2$ в качестве активной промежуточной частицы в этом процессе участвует ион Fe^{2+} , константа скорости реакции которого с H_2O_2 по порядку величины близка к константам скорости реакций свободных радикалов с молекулами.

Обрыв цепей

Обрыв цепей может происходить в результате захвата свободного радикала стенкой реакционного сосуда. В этом случае обрыв цепей является реакцией первого порядка по концентрации свободных радикалов.

Реакции обрыва цепей, скорость которых пропорциональна концентрации свободных радикалов, называются *реакциями линейного обрыва цепей*.

Обрыв цепей в результате захвата свободных радикалов стенками реакционного сосуда, или, как его сокращенно называют, обрыв цепей на стенках, играет важную роль в газовых цепных реакциях, особенно в цепных реакциях, идущих при малых давлениях. При обрыве цепей на стенках, который является гетерогенным химическим процессом, цепная реакция в целом является гомогенно-гетерогенной. Теория обрыва цепей на поверхности реакционного сосуда развита Н. Н. Семеновым.

Обрыв цепей на стенках происходит в результате двух последовательно происходящих процессов — диффузии свободных радикалов к поверхности реакционного сосуда и захвата свободного радикала этой поверхностью. В зависимости от того, какой из процессов является лимитирующим, различают *диффузионную* и *кинетическую области* протекания реакции обрыва и цепной реакции в целом. В диффузионной области лимитирующей стадией является диффузия свободных радикалов к стенке сосуда. В кинетической области лимитирующей стадией является взаимодействие свободных радикалов со стенкой.

Скорость обрыва цепей на стенке, как скорость любой гетерогенной реакции, при прочих равных условиях растет с ростом отношения поверхности реакционного сосуда S к его объему V . В кине-

тической области скорость обрыва цепей пропорциональна отношению S/V .

Кроме того, скорость обрыва цепей зависит от величины ϵ — вероятности захвата свободных радикалов стенкой. Последняя величина зависит от материала реакционного сосуда, от его обработки, например промывки сосуда растворами различных солей. Состояние стенки и, следовательно, значение ϵ могут изменяться также в результате воздействия на нее промежуточных и конечных продуктов химической реакции. Поэтому скорость обрыва цепей в кинетической области может изменяться от опыта к опыту в одном и том же реакционном сосуде.

Основное уравнение диффузии — закон Фика — записывается в виде

$$\vec{\Phi} = -D \text{grad } n,$$

где $\vec{\Phi}$ — вектор потока диффундирующих частиц; n^* — концентрация частиц; D — коэффициент диффузии. В общем случае поток диффундирующих частиц может быть расходящимся, т. е. число частиц, входящих в некоторый объем, может отличаться от числа частиц, выходящих из того же объема. Мерой расхождения потока является дивергенция вектора потока $\text{div } \vec{\Phi}$, показывающая, насколько уменьшается концентрация частиц в результате расхождения потока. Если к тому же в этом объеме происходит образование частиц со скоростью v_0 и их расходование со скоростью v_p , то изменение концентрации частиц в единицу времени запишется в виде

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\text{div } \vec{\Phi} + v_0 - v_p.$$

Поскольку $\text{div grad } n$ есть Δn , где Δ — оператор Лапласа, т. е. сумма вторых частных производных по координатам, то окончательно

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \Delta n + v_0 - v_p. \quad (\text{VII.10})$$

Общее решение уравнения (VII.10) весьма сложно. В дальнейшем будет предполагаться, что концентрацию свободных радикалов в любом элементе объема можно считать квазистационарной, т. е. можно пренебречь величиной $\partial n/\partial t$ по сравнению с v_0 . Уравнение (VII.10) в этом случае принимает вид

$$D \Delta n + v_0 - v_p = 0, \quad (\text{VII.11})$$

Наиболее важным для кинетики цепных реакций в газовой фазе является случай, когда образование свободных радикалов происходит в объеме, а гибель — только на стенке сосуда. Тогда уравнение (VII.11) записывается в виде

$$D \Delta n + v_0 = 0. \quad (\text{VII.12})$$

* В этой главе, как это принято в основополагающих руководствах по теории цепных реакций, концентрация активных центров цепной реакции будет обозначаться через n .

Чаще всего на практике приходится иметь дело с цилиндрическими или сферическими сосудами. В случае цилиндрического сосуда предполагается, что сосуд достаточно длинный, поэтому диффузией к основаниям цилиндра можно пренебречь и рассматривать только диффузию к боковой поверхности цилиндра.

Если цилиндрический сосуд достаточно длинен, можно считать, что распределение свободных радикалов по сосуду обладает осевой симметрией и не зависит от расстояния z до основания цилиндра, т. е. n в данной точке является функцией только расстояния r от оси сосуда. Для рассмотрения этого случая удобно воспользоваться цилиндрическими координатами, в которых уравнение (VII.12) имеет вид

$$D \frac{d^2 n}{dr^2} + \frac{D}{r} \frac{dn}{dr} + v_0 = 0,$$

отсюда

$$\frac{dn}{dr} = -\frac{v_0}{2D} r + \frac{C_1}{r},$$

$$n = -\frac{v_0}{4D} r^2 + C_1 \ln r + C_2,$$

где C_1, C_2 — постоянные интегрирования.

Поскольку на оси цилиндра, т. е. при $r = 0$, концентрация свободных радикалов должна быть конечной, то $C_1 = 0$.

Для нахождения C_2 следует рассмотреть поток свободных радикалов у стенки реакционного сосуда, т. е. при $r = \rho$ (ρ — радиус сосуда). Поток равен разности между потоком свободных радикалов, движущихся по направлению к стенке сосуда, и встречным потоком отразившихся от стенки свободных радикалов. Эта разность равна числу свободных радикалов, захваченных стенкой, т. е. величине $\bar{n}\bar{v}\epsilon/4$ (см. гл. III, § 6), где \bar{n} — средняя скорость движения свободных радикалов; n — концентрация свободных радикалов у стенки, т. е. при $r = \rho$; ϵ — вероятность взаимодействия свободного радикала со стенкой при соударении. Следовательно,

$$-D \left(\frac{dn}{dr} \right)_{r=\rho} = \frac{v_0 \rho}{2} = \frac{\epsilon \bar{n}}{4} \left(-\frac{v_0}{4D} \rho^2 + C_2 \right).$$

Находя из этого соотношения C_2 , можно привести выражение для n к виду

$$n = -\frac{v_0}{4D} r^2 + \frac{v_0}{4D} \rho^2 + \frac{2v_0 \rho}{\epsilon \bar{n}}.$$

Чтобы найти среднюю концентрацию свободных радикалов \bar{n} , следует усреднить функцию $n(r)$ по r . Для этого нужно найти общее число свободных радикалов в цилиндрическом слое высотой l и разделить его на объем этого слоя:

$$\bar{n} = \frac{\int_0^{\rho} 2\pi r n(r) dr l}{\pi \rho^2 l} = \frac{v_0}{8D} \rho^2 + \frac{2v_0 \rho}{\epsilon \bar{n}}.$$

В то же время при квазистационарном режиме скорости зарождения и обрыва цепи равны, т. е. $v_0 = k_r \bar{n}$, где k_r — эффективная константа скорости гибели цепей. Поэтому для цилиндрического сосуда константа скорости обрыва цепей равна в общем случае

$$k_r = \frac{v_0}{\bar{n}} = \frac{1}{\frac{\rho^2}{8D} + \frac{2\rho}{\varepsilon\bar{n}}}. \quad (\text{VII.13})$$

При достаточно малой величине D (т. е. в диффузионной области), когда $\rho^2/8D \gg 2\rho/\varepsilon\bar{n}$,

$$k_r = 8D/\rho^2,$$

т. е. не зависит от эффективности захвата радикалов стенкой реакционного сосуда.

В кинетической области ($\rho^2/8D \ll 2\rho/\varepsilon\bar{n}$)

$$k_r = \varepsilon\bar{n}/(2\rho).$$

Аналогичное выражение можно получить для средней концентрации радикалов \bar{n} в сферическом сосуде. В этом случае можно считать, что распределение свободных радикалов обладает сферической симметрией, т. е. концентрация свободных радикалов является функцией только расстояния от центра сосуда r . Для нахождения распределения свободных радикалов удобно воспользоваться сферическими координатами, в которых уравнение (VII.12) имеет вид

$$D \frac{d^2n}{dr^2} + \frac{2D}{r} \frac{dn}{dr} + v_0 = 0.$$

Отсюда

$$\frac{dn}{dr} = -\frac{v_0}{3D} r + \frac{C_1}{r^2},$$

$$n = -\frac{v_0}{6D} r^2 + \frac{C_1}{r} + C_2,$$

где C_1 и C_2 — постоянные интегрирования.

Поскольку в центре реакционного сосуда, т. е. при $r = 0$, концентрация свободных радикалов должна быть конечной, то постоянная $C_1 = 0$. Постоянная C_2 находится из условия, что при $r = \rho$, т. е. у стенки сосуда, поток свободных радикалов равен $n v_0/4$:

$$-D \left(\frac{dn}{dr} \right)_{r=\rho} = \frac{v_0 \rho}{3} = \frac{\varepsilon \bar{n}}{4} \left(-\frac{v_0}{6D} \rho^2 + C_2 \right).$$

Следовательно,

$$n = -\frac{v_0}{6D} r^2 + \frac{4}{3} \frac{v_0 \rho}{\varepsilon \bar{n}} + \frac{v_0}{6D} \rho^2.$$

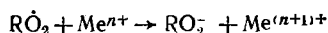
Средняя концентрация свободных радикалов в сферическом сосуде равна

$$\bar{n} = \frac{\int_0^\rho 4\pi r^2 n(r) dr}{\frac{4}{3} \pi \rho^3} = \frac{v_0 \rho^2}{15D} + \frac{4}{3} \frac{v_0 \rho}{\varepsilon \bar{n}}.$$

Отсюда эффективная константа скорости обрыва цепей в сферическом сосуде равна

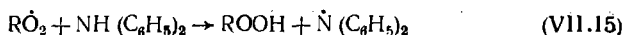
$$k_r = \frac{v_0}{\bar{n}} = \frac{l}{\frac{\rho^2}{15D} + \frac{4}{3} \frac{\rho}{\epsilon \bar{u}}}. \quad (\text{VII.14})$$

Линейный обрыв цепей происходит не только при гибели свободных радикалов на стенках реакционного сосуда, но также и при взаимодействии свободных радикалов с соединениями металлов переменной валентности. Например, свободные перекисные радикалы RO_2 , являющиеся промежуточными частицами в реакциях окисления углеводородов, могут реагировать с соединениями металлов переменной валентности по схеме

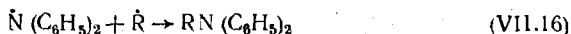


с образованием валентно-насыщенного аниона гидроперекиси.

В некоторых случаях к обрыву цепи может привести взаимодействие свободных радикалов или атомов с валентно-насыщенными молекулами. Например, при окислении углеводородов в присутствии дифениламина перекисный свободный радикал RO_2 может оторвать атом Н от молекулы дифениламина:



При этом у образовавшегося нового свободного радикала $\dot{\text{N}}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ свободная валентность сохраняется. Однако вследствие сопряжения неспаренного электрона с двумя ароматическими кольцами свободная валентность в этом радикале делокализована. Поэтому свободный радикал $\dot{\text{N}}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ малоактивен, он не может оторвать атом Н от молекулы углеводорода RH , т. е. не может продолжать цепь, и погибает в результате рекомбинации с каким-либо другим свободным радикалом, например свободным радикалом $\dot{\text{R}}$:



В последовательности реакций (VII.15) и (VII.16) первая стадия является лимитирующей, поэтому скорость обрыва пропорциональна первой степени концентрации свободного радикала, т. е. обрыв является линейным.

Вещества, добавление которых в идущую цепную реакцию приводит к замене активных свободных радикалов, ведущих цепь, на малоактивные, не способные к продолжению цепей, называются *ингибиторами цепных реакций*.

Такой путь обрыва цепей называется *обрывом цепей на молекулах ингибитора*.

Обрыв цепей может также происходить в результате взаимного насыщения свободных валентностей при взаимодействии двух свободных радикалов. В этом случае обрыв цепей является реакцией второго порядка по концентрации свободных радикалов.

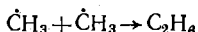
Реакции обрыва цепей, скорость которых пропорциональна произведению концентраций двух свободных радикалов или квадрату концентрации какого-либо свободного радикала, называются *реакциями квадратичного обрыва цепей*.

Поскольку в результате каждого элементарного акта такого рода исчезают два свободных радикала, то в дальнейшем выражение для скорости квадратичного обрыва цепей (гибели активных центров v_r) будет записываться в виде

$$v_r = 2k_r n^2,$$

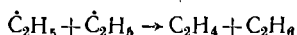
где n — концентрация активных центров, а k_r — константа скорости квадратичного обрыва цепей.

Квадратичный обрыв цепи может приводить к образованию одной частицы. Например:



Такой тип квадратичного обрыва цепей называется *квадратичной рекомбинацией*.

В некоторых случаях в результате обрыва цепей могут образоваться две частицы. Так, например, взаимодействие двух этильных радикалов может дать одну молекулу этана и одну молекулу этилена:



Реакция квадратичного обрыва цепей, идущая с образованием двух частиц, называется *реакцией диспропорционирования*.

Квадратичный обрыв цепей является основным путем гибели свободных радикалов в цепных реакциях, протекающих в жидкой фазе и в газовой фазе при больших давлениях, когда диффузия свободных радикалов к стенке и, следовательно, обрыв цепей на стенке крайне затруднены.

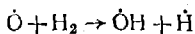
Разветвление цепей

Как уже указывалось, в некоторых цепных процессах могут иметь место стадии, идущие с увеличением числа активных центров, в которых принимают участие активные центры или стабильные промежуточные продукты реакции (разветвление цепей).

Например, одной из элементарных стадий окисления водорода является реакция



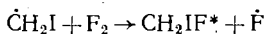
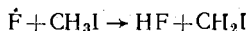
В результате этой реакции вместо одной свободной валентности у атома \dot{H} образуются три свободные валентности — одна у свободного гидроксила $\dot{O}H$ и две у атома кислорода \dot{O} . Последующая реакция атома кислорода с молекулой H_2 приводит к появлению двух одновалентных частиц:



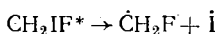
Таким образом, появление двух свободных валентностей в реакции (VII.17) приводит к появлению двух новых активных центров, т. е. двух новых цепей. Одна цепь как бы разветвляется на три, откуда и происходит термин «разветвление».

Разветвление цепей может происходить в реакции атома или свободного радикала с насыщенной молекулой с образованием другого атома или свободного радикала и бирадикала. Примером такого механизма разветвления цепи является рассмотренная реакция (VII.17) атома \dot{H} с молекулой O_2 .

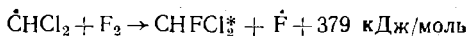
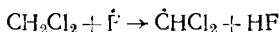
Если одна из стадий продолжения цепи сильно экзотермична, то возможно разветвление цепи в результате распада возбужденной молекулы продукта реакции на два свободных радикала или молекулу и бирадикал. Например, при взаимодействии фтора с иодистым метилом, идущим по механизму



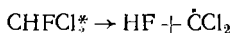
во второй стадии выделяется энергия 374 кДж/моль, причем эта энергия практически целиком сосредоточена на молекуле CH_2IF . Поскольку энергия разрыва связи C—I в CH_2IF порядка 267 кДж/моль, образовавшаяся возбужденная молекула CH_2IF^* распадается на атом и свободный радикал $\dot{C}H_2F$:



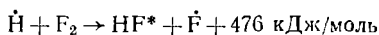
Аналогично возбужденная молекула $CHFCI_2$, образующаяся в цепной реакции хлористого метилена с фтором в результате реакций продолжения цепи



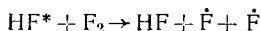
легко распадается на молекулу HF и бирадикал дихлоркарбен:



Если возбужденная молекула, образовавшаяся в сильно экзотермической стадии продолжения цепи, не может распасться с образованием свободных атомов или радикалов, то разветвление все же может произойти в результате передачи энергии возбуждения другой молекуле. Например, энергия возбуждения молекулы HF, образовавшейся при взаимодействии H_2 с F_2 по реакции продолжения цепи

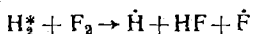
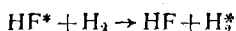


может передать энергию либо молекуле F_2 , которая при этом распадается на два атома \dot{F}



либо молекуле H_2 , которая при этом переходит в возбужденное состояние и может легко образовать два свободных атома при вза-

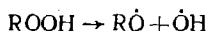
взаимодействии с молекулой F_2 :



Все рассмотренные выше реакции разветвления цепи происходят при участии активных промежуточных частиц — свободных радикалов, атомов, возбужденных молекул, которые не могут быть выделены в индивидуальном виде.

Цепные реакции, в которых разветвление цепей происходит при участии активных центров, называются *разветвленными цепными реакциями*.

Наряду с этим к зарождению новых цепей могут приводить и превращения стабильных продуктов цепной реакции, если они могут образовывать свободные радикалы легче, чем исходные вещества. Например, гидроперекиси, образующиеся при окислении углеводородов, довольно легко распадаются по связи $O-O$:



что приводит к дополнительному зарождению цепей.

Образование свободных радикалов (иницирование цепей) в результате превращений стабильных продуктов цепной реакции называется *вырожденным разветвлением цепей*.

Соответствующие реакции обычно называются цепными реакциями с вырожденным разветвлением цепей или вырожденно-разветвленными цепными реакциями.

Существенное отличие разветвленных цепных реакций от вырожденно-разветвленных состоит в том, что в первом случае появление новых цепей (разветвление цепей) происходит в процессе развития самой цепи, в то время как во втором случае новые цепи возникают через промежуток, значительно превосходящий время существования цепи.

Если разветвление цепей (простое или вырожденное) идет с участием валентно-насыщенных молекул, то количество свободных валентностей может измениться только на четное число, практически только на 2. Если же в процессе разветвления принимает участие молекула с неспаренными электронами, то возможно появление всего одной дополнительной валентности. Например, гидроперекиси, образующиеся при окислении углеводородов, в присутствии соединений переходных металлов могут вступать в реакцию типа



В этой реакции вырожденного разветвления цепей образуется только одна новая свободная валентность.

Скорость цепной неразветвленной реакции

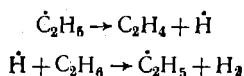
Все цепные реакции являются многомаршрутными. Вследствие высокой реакционной способности свободных радикалов, являющихся активными промежуточными частицами в цепных реакциях,

последние можно рассматривать в квазистационарном приближении и для цепной реакции можно ввести понятие скорости по отдельным маршрутам.

В качестве одного из маршрутов в случае цепной неразветвленной реакции всегда может быть выбрана совокупность стадий продолжения цепи. Действительно, сумма стехиометрических уравнений этих стадий не должна содержать свободных радикалов, поскольку, по определению, любой свободный радикал, образующийся в одной из стадий продолжения, расходуется в другой стадии.

В качестве остальных маршрутов можно взять совокупности стадий, каждая из которых содержит стадию зарождения цепи и приводит к одному из независимых продуктов обрыва цепи.

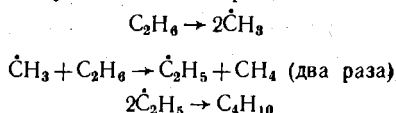
Так, в примере (§ 5 гл. V) термического распада этана в качестве первого маршрута был выбран маршрут, состоящий из стадий продолжения цепи



с итоговым уравнением



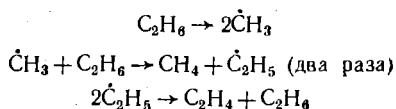
и два маршрута: один, приводящий к образованию бутана в результате рекомбинации двух свободных радикалов этила



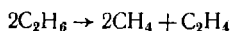
с итоговым уравнением



и второй, приводящий к образованию молекулы этилена в результате диспропорционирования двух свободных этильных радикалов



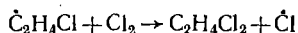
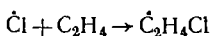
с итоговым уравнением



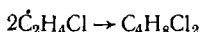
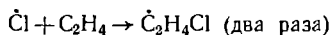
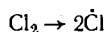
Только маршрут, состоящий из стадий продолжения цепи, является собственно цепным процессом (*цепным маршрутом*). Скорость по этому маршруту может рассматриваться как *скорость цепной реакции*.

Маршруты, включающие стадии зарождения и обрыва цепей, не являются цепными и представляют собой простую последовательность свободнорадикальных реакций (*свободнорадикальные маршруты*). Положение не изменяется и в том случае, когда эти маршруты содержат некоторые из стадий продолжения цепи. Например, в реакции хлорирования этилена (§ 5 гл. V) реакциями продолже-

ния цепи являются реакции



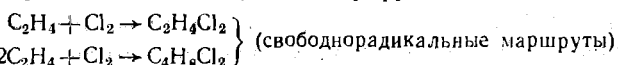
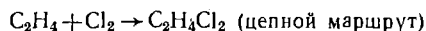
Маршрут, приводящий к образованию продукта рекомбинации двух свободных радикалов $\dot{\text{C}}_2\text{H}_4\text{C}\text{l}$, дихлорбутана, состоит из стадий



т. е. включает первую стадию продолжения цепи.

Если свободнорадикальные маршруты выбраны таким образом, что все они содержат стадию зарождения цепи со стехиометрическим числом 1, то скорость зарождения цепей равна сумме скоростей по свободнорадикальным маршрутам, умноженной на число свободных радикалов, образующихся на стадии зарождения цепи.

Из сказанного следует, что скорость цепной реакции может быть определена экспериментально как скорость реакции по одному из стабильных компонентов реакции в случае, если этот компонент не участвует ни в одном из свободнорадикальных маршрутов. Например, в случае реакции термического распада этана скорость цепной реакции совпадает со скоростью образования H_2 , но не совпадает ни со скоростью образования этилена, поскольку он образуется по одному из свободнорадикальных маршрутов, ни со скоростью расходования этана, который расходуется в обоих свободнорадикальных маршрутах. В реакции хлорирования этилена, итоговые уравнения маршрутов которой записываются в виде



строго говоря, нельзя определить скорость цепной реакции ни из одной из скоростей по отдельным компонентам, поскольку все три компонента участвуют в свободнорадикальных маршрутах.

Для определения скорости цепной реакции в этом случае необходимо, воспользовавшись одним из методов, описываемых в § 4 этой главы, получить независимые данные о скорости зарождения цепи. Тогда, поскольку

$$v_0 = \alpha [(v)_2 + (v)_3]$$

(здесь α — число свободных атомов, образующихся в каждом акте зарождения цепи; $(v)_2$, $(v)_3$ — скорости по свободнорадикальным маршрутам), а скорость $(v)_3$ может быть определена из данных по накоплению дихлорбутана, можно найти $(v)_2$. Скорость реакции по дихлорэтану равна $v^{(\text{C}_2\text{H}_4\text{C}\text{l}_2)} = (v)_1 + (v)_2$, где $(v)_1$ — скорость по цепному маршруту. Таким образом, из данных по накоплению дихлорэтана, определив предварительно $(v)_2$, можно вычислить скорость цепной реакции $(v)_1$.

Отсутствие полного соответствия между расходом реагентов и накоплением основных продуктов цепной реакции наглядно проявляется в уравнении суммарного маршрута реакции. В качестве примера можно обратиться к уравнению (V.140) для суммарного маршрута термического распада этана. Видно, что стехиометрические коэффициенты для C_2H_3 , C_2H_4 и H_2 различны. В то же время из уравнения (V.140) видно, что эти различия существенны лишь в случае, если хотя бы одна из скоростей по свободнорадикальным маршрутам соизмерима со скоростью по цепному маршруту. Если же последняя во много раз превышает сумму скоростей по свободнорадикальным маршрутам (длина цепи велика, см. ниже), эти различия носят характер малых поправок, зачастую не выходящих за пределы точности измерения концентраций компонентов реакции. В этом случае скорость цепной реакции с достаточной степенью точности можно измерять по любому из основных компонентов цепной реакции.

Увеличение скорости обрыва цепей, например добавлением ингибиторов, может привести к резкому уменьшению отношения скоростей по цепному и свободнорадикальным маршрутам и в пределе привести к полному вырождению цепного процесса в свободнорадикальный.

В квазистационарном режиме общее количество свободных радикалов в системе должно оставаться постоянным. Поскольку в цепной неразветвленной реакции свободные радикалы появляются только на стадии зарождения цепи и исчезают только в результате реакций обрыва цепей, скорость зарождения цепи равна сумме скоростей обрыва (гибели) цепей:

$$v_n = \sum_i v_{gi}. \quad (VII.18)$$

Длина цепи

Совокупность последовательных стадий продолжения цепи, из многократного повторения которой складывается цепной процесс, называется *звеном цепи*. Звеньями цепи являются, например, приведенные выше процессы (VII.4) — (VII.9). Как видно из этих примеров, звено цепи чаще всего состоит из двух элементарных актов. Однако это число может быть и больше и меньше двух. Так, при окислении метана с образованием формальдегида звено цепи складывается из четырех элементарных реакций (VII.5). Наоборот, при цепной полимеризации, как будет показано в § 2 гл. VIII, каждое звено цепи состоит из одной элементарной реакции присоединения свободного радикала, представляющего собой полимер со свободной валентностью на конце полимерной цепи, по двойной связи молекулы мономера.

Число звеньев, приходящихся в среднем на каждый свободный радикал, образовавшийся в результате реакции продолжения цепи, называют *длиной цепи*. Длина цепи определяется соотношением скоростей процессов обрыва и продолжения цепи.

Существует некоторая вероятность β обрыва цепи на каждом ее звене. При этом вероятность продолжения цепи равна $1 - \beta$. Вероятность того, что произойдет x повторений звена цепи, а на $(x + 1)$ -м звене произойдет обрыв, т. е. вероятность того, что цепь будет иметь длину x , равна $w_x = \beta (1 - \beta)^x$.

Если N — полное число цепей, развивающихся в единицу объема в единицу времени, то число цепей с длиной x равно $N\beta (1 - \beta)^x$, а число звеньев в этих цепях равно $xN\beta (1 - \beta)^x$.

Суммарное число звеньев во всех цепях равно

$$\sum_{x=1}^{\infty} xN\beta (1 - \beta)^x,$$

а среднее число звеньев на одну цепь, т. е. средняя длина цепи, равно

$$v = \frac{1}{N} \sum_{x=1}^{\infty} xN\beta (1 - \beta)^x = \sum_{x=1}^{\infty} x\beta (1 - \beta)^x.$$

Преобразуя это выражение, получим

$$\begin{aligned} v &= \beta (1 - \beta) \sum_{x=1}^{\infty} x (1 - \beta)^{x-1} = -\beta (1 - \beta) \frac{d}{d\beta} \sum_{x=1}^{\infty} (1 - \beta)^x = \\ &= -\beta (1 - \beta) \frac{d}{d\beta} \frac{1 - \beta}{1 - (1 - \beta)} = -\beta (1 - \beta) \frac{d}{d\beta} \left(\frac{1}{\beta} \right), \end{aligned}$$

или в окончательном виде

$$v = (1 - \beta)/\beta.$$

Таким образом, длина цепи равна отношению вероятностей продолжения и обрыва цепи на данном звене. При достаточно малом β

$$v \approx 1/\beta.$$

С другой стороны, отношение вероятностей продолжения и обрыва цепи равно отношению скоростей этих реакций. Поэтому длина цепи равна отношению скоростей продолжения и обрыва цепей. Поскольку скорость продолжения цепей есть скорость по цепному маршруту, т. е. собственно скорость цепной реакции v , а скорость обрыва цепей, согласно (VII.18), равна скорости зарождения цепей v_0 , то можно записать

$$v = v_0 v. \quad (\text{VII.19})$$

Следовательно, скорость неразветвленной цепной реакции равна произведению скорости зарождения цепей на длину цепи. Это положение является простым следствием того, что на каждый акт зарождения цепи приходится v звеньев цепной реакции.

Длина цепей в неразветвленных цепных реакциях может быть очень велика. Например, в реакции $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ длина цепи может достигать 10^6 . В то же время, как уже указывалось, увеличивая вероятность обрыва цепи, например, добавлением ингибитора, можно неограниченно уменьшать отношение скорости по цепному

маршруту к сумме скоростей по свободнорадикальным маршрутам и тем самым неограниченно уменьшать длину цепи вплоть до полного вырождения цепного процесса в свободнорадикальный.

Из соотношения (VII.19) вытекают характерные кинетические особенности цепных реакций.

1. Скорость неразветвленной цепной реакции может быть значительно увеличена воздействием малых добавок веществ, способных образовывать свободные радикалы, т. е. значительно увеличивать скорость зарождения цепей.

2. Скорость неразветвленной цепной реакции может быть значительно увеличена воздействием на систему физических агентов — света, ионизирующих излучений, способствующих возникновению свободных радикалов. При фотохимическом иницировании квантовый выход неразветвленной цепной реакции значительно больше единицы. Действительно, в соответствии с принципом фотохимической эквивалентности Эйнштейна число свободных радикалов, образующихся в результате фотохимической реакции, равно удвоенному числу поглощенных квантов света. Согласно (VII.19) на каждый появившийся в системе свободный радикал образуется большое число молекул продуктов цепной реакции. Поэтому квантовый выход, определяемый как число молекул продукта реакции, образовавшихся на один поглощенный квант света, оказывается много больше единицы. Высокий квантовый выход является одним из наиболее характерных признаков цепного механизма реакции.

3. Скорость цепных реакций в газовой фазе при небольших давлениях, как правило, сильно зависит от размеров реакционного сосуда, материала стенок и их состояния. Это связано с тем, что в газовых реакциях при небольших давлениях свободные радикалы сравнительно легко диффундируют к стенке реакционного сосуда и погибают в результате захвата стенкой. Изменение размеров реакционного сосуда, материала стенки, изменение состояния стенки в результате той или иной ее обработки меняет скорость обрыва цепей на стенке и, следовательно, длину цепи. Это приводит к изменению скорости цепной реакции.

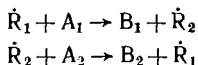
4. Скорость цепной реакции может быть резко уменьшена добавлением в реакционную смесь малых количеств некоторых специальных веществ — ингибиторов. Увеличивая вероятность обрыва цепей, добавки ингибиторов снижают тем самым длину цепи, что приводит к уменьшению скорости цепной реакции. Торможение некаталитической реакции малыми добавками ингибитора является характерным признаком цепного механизма реакций (в каталитических реакциях малые добавки посторонних веществ могут снижать скорость реакции в результате воздействия на катализатор, например ингибирование ферментативных реакций, гл. VI, § 3).

§ 2. КИНЕТИКА НЕРАЗВЕТВЛЕННЫХ ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЙ

Цепная неразветвленная реакция состоит из элементарных стадий зарождения, продолжения и обрыва цепей. Поэтому кинетика цепной неразветвленной реакции описывается системой кинетиче-

ских уравнений, число которых равно числу линейно независимых стадий. Число уравнений может быть уменьшено, если воспользоваться квазистационарным приближением и исключить с помощью уравнений типа (V.108) концентрации свободных радикалов.

Так, если звено цепи состоит из двух элементарных реакций, в каждой из которых расходуются исходные вещества и образуются продукты реакции



и один из свободных радикалов, например \dot{R}_1 , образуется непосредственно в результате реакции зарождения цепи, то уравнения (V.108), представляющие собой условия квазистационарности, примут вид

$$v_0 - k_1 [\dot{R}_1] [A_1] + k_2 [\dot{R}_2] [A_2] - v_{r1} = 0, \quad (\text{VII.20})$$

$$k_1 [\dot{R}_1] [A_1] - k_2 [\dot{R}_2] [A_2] - v_{r2} = 0, \quad (\text{VII.21})$$

где v_{r1} , v_{r2} — скорости реакции обрыва (гибели) цепи с участием, соответственно, \dot{R}_1 и \dot{R}_2 . При этом v_0 является функцией концентрации исходных веществ или каких-либо иницирующих добавок и не зависит от концентрации свободных радикалов, а v_{r1} и v_{r2} являются функциями концентраций свободных радикалов.

Чтобы выразить концентрации свободных радикалов через концентрации исходных веществ и v_0 , нужно решить систему алгебраических уравнений (VII.20) и (VII.21), которая представляет собой систему двух линейных уравнений в случае линейного обрыва цепи и содержит одно или два квадратных уравнения (что в конечном итоге требует решения уравнения второй или четвертой степени), если один или оба свободных радикала участвуют в реакциях квадратичного обрыва цепей. В результате выражение для концентрации свободных радикалов, а следовательно, и вид системы кинетических уравнений для стабильных компонентов реакции может оказаться довольно громоздким.

Кинетика цепных неразветвленных реакций при большой длине цепи

В большом числе случаев удается привести кинетические уравнения для стабильных компонентов реакции к уравнению реакций простого типа с целыми или кратными $1/2$ порядками по исходным веществам и иницирующим компонентам, если выполняются два условия.

Во-первых, длина цепи должна быть достаточно велика. Это позволяет в любом из уравнений (VII.20) или (VII.21) пренебречь скоростями зарождения и обрыва цепей по сравнению со скоростями реакций продолжения цепи и получить следующее простое соотношение между концентрациями свободных радикалов:

$$\frac{[\dot{R}_1]}{[\dot{R}_2]} = \frac{k_2 [A_2]}{k_1 [A_1]} \quad (\text{VII.22})$$

Во-вторых, скорость обрыва цепи с участием одного из свободных радикалов должна существенно превышать скорости обрыва с участием второго свободного радикала. Например, в рассматриваемом случае при линейном обрыве цепей должны существенно отличаться скорости $v_{r1} = k_{r1} [\dot{R}_1]$ и $v_{r2} = k_{r2} [\dot{R}_2]$, что с учетом (VII.22) эквивалентно существенному различию величины произведений $k_{r1}k_2 [A_2]$ и $k_{r2}k_1 [A_1]$. Однако такое отличие должно быть скорее правилом, чем исключением, поскольку входящие в эти произведения параметры, а в некоторых случаях и концентрации компонентов A_1 и A_2 могут варьировать в широких пределах. Например, энергии активации реакций продолжения цепи (см. табл. 9—11, § 7 гл. III) могут варьировать в пределах 0—200 кДж/моль, в то время как даже без учета возможных различий предэкспоненциальных множителей при 500 К разница в энергии активации на 10 кДж/моль приводит к различию в константах скорости продолжения цепи на порядок.

Если можно пренебречь обрывом цепей с участием всех свободных радикалов, кроме одного (\dot{R}_i), то соотношение (VII.18) принимает вид $v_0 = v_{ri}$.

При линейном обрыве цепей это соотношение записывается в виде

$$v_0 = k_3 [\dot{R}_i],$$

а при квадратичном обрыве цепей

$$v_0 = 2k_3 [\dot{R}_i]^2.$$

Поэтому концентрация свободных радикалов в первом случае равна $[\dot{R}_i] = v_0/k_3$, во втором $[\dot{R}_i] = \sqrt{v_0/2k_3}$. Скорость цепной реакции при линейном обрыве цепей

$$v = k_i \frac{v_0}{k_3} [A_i] \quad (\text{VII.23})$$

и при квадратичном обрыве цепей

$$v = k_i \sqrt{v_0/(2k_3)} [A_i]. \quad (\text{VII.24})$$

Из приведенных выражений видно, что в выражение для скорости цепной неразветвленной реакции с длинными цепями и одной преобладающей реакцией обрыва цепей входит константа скорости только одной из стадий продолжения цепи. Эта стадия продолжения цепи, идущая с участием свободного радикала, на котором происходит основной обрыв цепей, является лимитирующей стадией звена цепи. Таким образом, индекс i в формулах (VII.23), (VII.24) относится к лимитирующей стадии продолжения цепи.

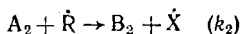
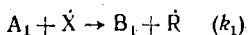
Если лимитирующая стадия звена цепи является мономолекулярной, то выражение для скорости цепной реакции при линейном обрыве цепей принимает вид

$$v = k_i v_0 / k_3, \quad (\text{VII.25})$$

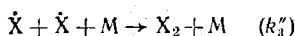
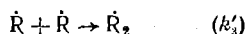
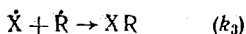
а при квадратичном обрыве цепей

$$v = k_i \sqrt{v_0 / (2k_3)}. \quad (\text{VII.26})$$

Если одним из активных центров цепной реакции является свободный атом \dot{X} , а другим — достаточно сложный свободный радикал \dot{R} , то в некоторых случаях преобладающим процессом обрыва цепей может оказаться рекомбинация атома со свободным радикалом (так называемый перекрестный обрыв цепей). Пусть реакция продолжения цепи записывается в виде



В такой цепной реакции возможны три типа процессов рекомбинации:



Рекомбинация атомов может идти только в присутствии третьей частицы M , необходимой для отвода энергии, освобождающейся при рекомбинации. Для того чтобы в системе преобладал перекрестный обрыв цепи необходимо одновременное выполнение двух неравенств:

$$\begin{aligned} k_3' [\dot{R}]^2 &\ll k_3 [\dot{X}] [\dot{R}]; \\ k_3'' [\dot{X}]^2 [M] &\ll k_3 [\dot{X}] [\dot{R}]. \end{aligned} \quad (\text{VII.27})$$

Если рекомбинация происходит практически при каждом соударении, то k_3 и k_3' есть величины порядка 10^{-10} м³с⁻¹, а k_3'' 10^{-45} м³с⁻¹. Если $[M] \sim 10^{24}$ молекул/м³ (давление порядка десятых долей от атмосферного), то неравенства (VII.27) эквивалентны неравенствам

$$[\dot{R}] \ll [\dot{X}]; \quad [\dot{X}] \ll 10^6 [\dot{R}].$$

Два последних неравенства совместны, если $[\dot{X}] = (10 \div 10^4) [\dot{R}]$, т. е. если $k_2 [A_2] / (k_1 [A_1]) = 10 \div 10^4$.

Таким образом, реакции с преобладанием перекрестного обрыва возможны, хотя и требуют довольно жесткого соотношения между константами скорости элементарных стадий продолжения цепи.

Если преобладает перекрестный обрыв цепей, соотношения (VII.18) и (VII.22) запишутся в виде

$$v_0 = 2k_3 [\dot{X}] [\dot{R}]; \quad \frac{[\dot{X}]}{[\dot{R}]} = \frac{k_2 [A_2]}{k_1 [A_1]}.$$

Отсюда скорость цепной реакции

$$v = \sqrt{k_1 k_2 v_0 / (2k_3)} \sqrt{[A_1] [A_2]}. \quad (\text{VII.28})$$

Если свободный радикал \dot{R} в реакции продолжения цепи превращается мономолекулярно, то скорость цепной реакции равна

$$v = \sqrt{k_1 k_2 v_0 / (2k_3)} \sqrt{[A_1]}. \quad (\text{VII.29})$$

Из формул (VII.23) — (VII.26) и (VII.28) видно, что в случае линейного обрыва цепей скорость цепной реакции пропорциональна скорости инициирования, а в случае квадратичного обрыва цепей — корню квадратному из скорости инициирования. Таким образом, по зависимости скорости цепной реакции от скорости инициирования можно определить, какой обрыв цепей — линейный или квадратичный — является преобладающим.

На рис. 106 приведена в логарифмических координатах зависимость скорости полимеризации метилакрилата от концентрации инициатора — азоизобутиронитрила. Зависимость изображается прямой линией с наклоном 0,51. Это означает, что скорость реакции пропорциональна корню квадратному из концентрации инициатора, а следовательно, и корню квадратному из скорости инициирования (иницирование представляет собой мономолекулярный распад азоизобутиронитрила).

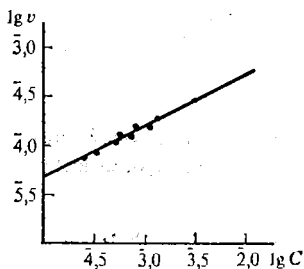


Рис. 106. Зависимость скорости полимеризации метилакрилата, иницированной азоизобутиронитрилом при 50 °С от концентрации инициатора C (по данным З. А. Синицыной, Х. С. Багдасарьяна)

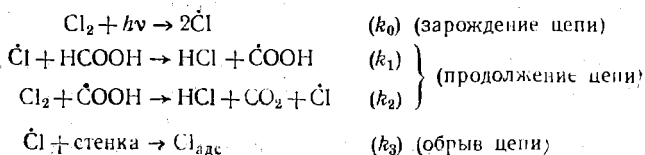
Поскольку зарождение цепи является элементарным процессом, то оно протекает по кинетическому закону реакций простых типов. Следовательно, если в цепном процессе с большой длиной цепи преобладает одна реакция обрыва цепи, то такой процесс протекает по кинетическому за-

кону реакции простых типов, причем в случае линейного обрыва цепей порядок реакции является целым числом, а в случае квадратичного обрыва цепей порядок реакции по компонентам, участвующим в зарождении цепей, может быть дробным числом, кратным $1/2$.

Конкретные значения порядка реакции зависят от того, каким из уравнений: (VII.23) — (VII.26), (VII.28) или (VII.29) — описывается кинетика реакции. Например, кинетика фотохимического хлорирования муравьиной кислоты в газовой фазе описывается дифференциальным уравнением

$$-\frac{d[Cl_2]}{dt} = k [Cl_2] [HCOOH].$$

Однако это не простая бимолекулярная реакция, а цепной процесс, на что указывает высокий квантовый выход. Приведенное уравнение для скорости поглощения хлора нетрудно получить из схемы процесса:



Выражение для скорости такой цепной реакции может быть найдено по формуле (VII.23). Так как обрыв цепи идет на атоме Cl, то в этой формуле $k_i = k_1$, $A_i = \text{НСООН}$. Поскольку $v_0 = k_0 [\text{Cl}_2]$, то окончательно

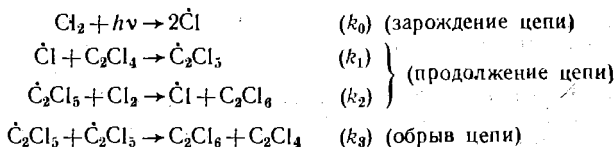
$$v = \frac{k_0 k_1}{k_3} [\text{Cl}_2] [\text{НСООН}].$$

Это выражение совпадает с экспериментальным уравнением для скорости расходования хлора, если $k = k_0 k_1 / k_3$.

Кинетика фотохимического хлорирования тетрахлорэтилена в растворе в CCl_4 описывается уравнением

$$\frac{d[\text{C}_2\text{Cl}_6]}{dt} = k [\text{Cl}_2]^{3/2}.$$

Это цепной процесс, на что указывает высокий квантовый выход, а также дробный порядок реакции. Кинетическое уравнение нетрудно получить из следующей схемы:



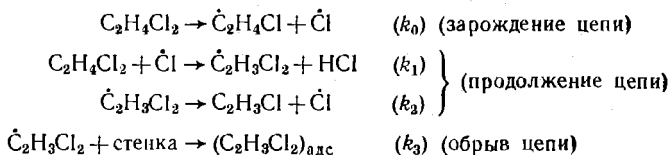
Полагая в формуле (VII.24) $k_i = k_2$, $A_i = \text{Cl}_2$, $v_0 = k_0 [\text{Cl}_2]$, нетрудно получить

$$v = k_2 \sqrt{k_0 / (2k_3)} [\text{Cl}_2]^{3/2}.$$

Кинетика химического распада дихлорэтана в газовой фазе описывается уравнением первого порядка

$$-\frac{d[\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2]}{dt} = k [\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2].$$

Для реакции предложена следующая схема:



Лимитирующей стадией является вторая стадия звена цепи. Согласно формуле (VII.25)

$$v = k_2 \frac{k_0}{k_3} [\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2].$$

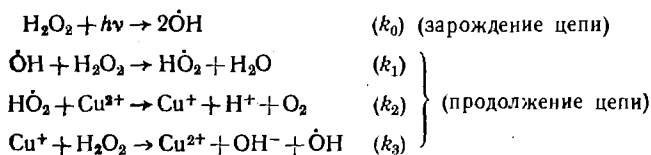
Таким образом, предложенная схема позволяет объяснить наблюдаемые экспериментальные данные.

На любом из рассмотренных примеров можно убедиться, что изменение реакции обрыва цепи, как правило, должно привести к изменению порядка реакции. Совпадение порядка реакции, найденного из схемы, с полученным из эксперимента может служить

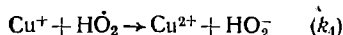
веским доводом в пользу правильности предложенной в схеме реакции обрыва цепей. В то же время такое совпадение нельзя считать однозначным доказательством механизма обрыва цепи, так как иногда один и тот же порядок реакции можно получить из двух или нескольких различных схем. Например, первый порядок в реакции распада дихлорэтана можно получить, предположив, что в реакции преобладает квадратичный перекрестный обрыв цепи. В этом случае по формуле (VII.29), полагая $v_n = k_n [C_2H_4Cl_2]$, $A_1 = C_2H_4Cl_2$, нетрудно получить

$$v = \sqrt{\frac{k_0 k_1 k_2}{2k_3}} [C_2H_4Cl_2].$$

Если в реакции продолжения цепи принимают участие ионы переменной валентности, то в кинетическое уравнение помимо концентраций исходных веществ входит концентрация ионов. Например, фотохимическое разложение перекиси водорода существенно ускоряется в присутствии ионов Cu^{2+} . Процесс проходит по схеме



Обрыв цепи в этом случае происходит преимущественно по реакции



т. е. преобладает перекрестный обрыв цепи. В соответствии с (VII.28)

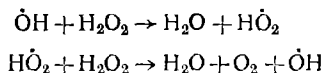
$$v = \sqrt{k_2 k_3 v_0 / (2k_4)} \sqrt{[Cu^{2+}] [H_2O_2]},$$

или, полагая $v_0 = 2k_0 [H_2O_2]$,

$$v = \sqrt{k_0 k_2 k_3 / k_4} [H_2O_2] \sqrt{[Cu^{2+}]},$$

причем k_0 пропорциональна интенсивности освещения.

Таким образом, имеет место катализ реакции продолжения цепи и, тем самым, цепной реакции в целом. Катализ обусловлен возникновением нового маршрута, на котором O_2 выделяется в реакции свободного радикала $\dot{H}O_2$ с Cu^{2+} . В отсутствие ионов Cu^{2+} цепной маршрут развивается по схеме



причем лимитирующей является вторая стадия. При достаточно высоких концентрациях Cu^{2+} реакция $\dot{H}O_2$ с Cu^{2+} проходит существенно быстрее, чем реакция с H_2O_2 .

Выражение для длины цепи цепной неразветвленной реакции может быть получено делением уравнения для скорости цепной

реакции на скорость обрыва цепей или, что то же самое, на скорость зарождения цепей. Это дает при линейном обрыве цепей

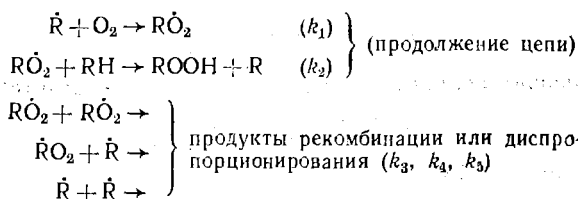
$$v = \frac{k_i}{k_3} [A_i],$$

а при квадратичном обрыве

$$v = \frac{k_i}{\sqrt{2k_3v_0}} [A_i]. \quad (\text{VII.30})$$

Таким образом, при линейном обрыве цепей длина цепи не зависит от скорости зарождения цепей. При квадратичном обрыве цепей длина цепи обратно пропорциональна корню квадратному из скорости зарождения цепей. Из сказанного следует, что цепи при линейном обрыве развиваются независимо друг от друга. В случае квадратичного обрыва с увеличением числа цепей увеличивается вероятность их обрыва, т. е. происходит взаимодействие цепей. Поскольку оно приводит к гибели активных центров, то квадратичный обрыв иногда называют *отрицательным взаимодействием цепей*.

Если скорости обрыва цепи на разных свободных радикалах становятся величинами одного порядка, то кинетическое уравнение цепной неразветвленной реакции значительно усложняется. Например, при окислении углеводов в жидкой фазе полная схема реакции с учетом трех возможных типов квадратичного обрыва цепи может быть записана в виде



Поскольку при достаточно длинных цепях

$$\frac{[\dot{R}]}{[\dot{RO}_2]} = \frac{k_2 [RH]}{k_1 [O_2]}, \quad (\text{VII.31})$$

то с уменьшением концентрации кислорода, т. е. с уменьшением давления кислорода над углеводородом, отношение $[\dot{R}]/[\dot{RO}_2]$ растет и при достаточно малом давлении O_2 становится близким к единице. В этом случае нужно пользоваться уравнением (VII.18), которое в общем виде запишется так:

$$v_0 = 2k_3 [\dot{RO}_2]^2 + 2k_4 [\dot{R}] [\dot{RO}_2] + 2k_5 [\dot{R}]^2,$$

откуда с учетом (VII.31)

$$[\dot{R}] = \frac{k_2 [RH] \sqrt{v_0}}{\sqrt{2k_3 k_1^2 [O_2]^2 + 2k_4 k_1 k_2 [O_2] [RH] + 2k_5 k_2^2 [RH]^2}},$$

а скорость окисления

$$v = \frac{k_1 k_2 [\text{RH}] [\text{O}_2] \sqrt{v_0}}{\sqrt{2k_3 k_1^2 [\text{O}_2]^2 + 2k_4 k_1 k_2 [\text{O}_2] [\text{RH}] + 2k_5 k_2^2 [\text{RH}]^2}} \quad (\text{VII.32})$$

В предельном случае при условии

$$k_3 k_1^2 [\text{O}_2]^2 \gg k_4 k_1 k_2 [\text{O}_2] [\text{RH}] + k_5 k_2^2 [\text{RH}]^2,$$

что возможно при достаточно больших давлениях кислорода, (VII.32) приводится к виду

$$v = \frac{k_2}{\sqrt{2k_3}} \sqrt{v_0} [\text{RH}].$$

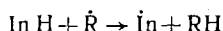
Наоборот, при очень малых давлениях кислорода, когда в (VII.32) в знаменателе можно пренебречь слагаемыми, содержащими множитель $[\text{O}_2]$ и $[\text{O}_2]^2$,

$$v = k_1 \sqrt{v_0 / (2k_5)} [\text{O}_2].$$

Таким образом, лимитирующей оказывается первая стадия продолжения цепи.

Кинетика неразветвленных цепных реакций в присутствии ингибиторов

Как уже указывалось, ингибиторами цепных реакций называются вещества, добавление которых в идущую цепную реакцию приводит к замене активных свободных радикалов на малоактивные, не способные к продолжению цепей. Большинство известных в настоящее время ингибиторов содержит подвижный атом H, который может быть передан свободному радикалу, ведущему цепь, с образованием неактивного свободного радикала ингибитора. В дальнейшем будет рассматриваться именно такой тип ингибиторов и в соответствии с этим ингибитор будет обозначаться InH. Реакция, приводящая к замене свободного радикала \dot{R} , участвующего в лимитирующей стадии цепной реакции, на малоактивный свободный радикал $\dot{\text{I}}_{\text{n}}$, записывается в виде



Кинетическое уравнение для \dot{R} при линейном обрыве цепей

$$v^{(R)} = v_0 - k_r [\dot{R}] - k_{\text{in}} [\text{InH}] [\dot{R}],$$

а при квадратичном обрыве цепей

$$v^{(R)} = v_0 - 2k_t [\dot{R}]^2 - k_{\text{in}} [\text{InH}] [\dot{R}].$$

Выражение для квазистационарной концентрации свободных радикалов при линейном обрыве цепей имеет вид

$$[\dot{R}] = \frac{v_0}{k_r + k_{\text{in}} [\text{InH}]}, \quad (\text{VII.33})$$

а при квадратичном обрыве цепей

$$[\dot{R}] = -\frac{k_{in} [InH]}{4k_r} + \sqrt{\frac{k_{in}^2 [InH]^2}{16k_r^2} + \frac{v_0}{2k_r}}$$

Последнее выражение при достаточно большой величине произведения $k_{in}[InH]$ приводится к виду

$$[\dot{R}] = -\frac{k_{in} [InH]}{4k_r} + \frac{k_{in} [InH]}{4k_r} \left(1 + \frac{4k_r v_0}{k_{in}^2 [InH]^2} \right) = \frac{v_0}{k_{in} [InH]} \quad (VII.34)$$

К такому же виду при достаточно большой концентрации ингибитора приводится (VII.33).

Выражение для скорости цепной реакции

$$v = k [A] [\dot{R}]$$

(где A — исходное вещество, участвующее в лимитирующей стадии цепной реакции; k — константа скорости лимитирующей стадии) в этом случае может быть записано в виде

$$v = \frac{k v_0 [A]}{k_{in} [InH]} \quad (VII.35)$$

Таким образом, независимо от типа обрыва цепей концентрация свободных радикалов и скорость цепной реакции стремятся к нулю с увеличением концентрации ингибитора.

Кинетическое уравнение расходования ингибитора в цепной реакции можно записать в виде

$$v^{(InH)} = -k_{in} [InH] [\dot{R}].$$

При достаточно высокой концентрации ингибитора, когда выполняется (VII.34), скорость расходования ингибитора становится равной скорости зарождения цепей:

$$|v^{(InH)}| = v_0 \quad (VII.36)$$

Если в систему, в которой может идти цепная реакция, добавить достаточное количество ингибитора, то цепная реакция может оказаться практически полностью подавленной и не будет идти до тех пор, пока ингибитор почти полностью не израсходуется. После этого цепная реакция сразу начинается со значительной скоростью. Поэтому цепные реакции, проводимые в присутствии ингибитора, характеризуются резко выраженным периодом индукции. В качестве иллюстрации на рис. 107 приведены кинетические кривые полимеризации стирола, инициированной азоизобутиронитрилом в присутствии различных концентраций ингибитора.

В замкнутой системе (VII.36) может быть записано в виде

$$-\frac{d[InH]}{dt} = v_0.$$

Интегрирование этого уравнения при постоянной скорости инициирования дает

$$[InH] = [InH]_0 - v_0 t. \quad (VII.37)$$

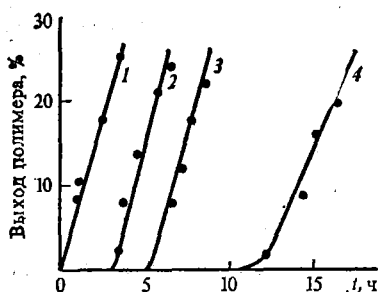
Если пренебречь отклонением от (VII.34) и тем самым от (VII.36) в конце периода индукции, то из (VII.37) можно получить выражение для величины периода индукции t_u , полагая, что $[InH] = 0$ при $t = t_u$:

$$t_u = \frac{[InH]_0}{v_0} \quad (VII.38)$$

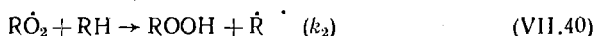
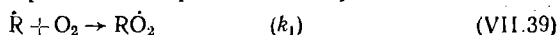
Соотношения (VII.36) и (VII.38) могут быть использованы для определения скорости инициирования из скорости расходования ингибитора или из зависимости периода индукции от начальной концентрации ингибитора (см. § 4 этой главы).

Рис. 107. Кинетические кривые образования полистирола в случае инициированной азонизобутиронитрилом полимеризации стирола при 60 °С в присутствии ингибитора. Соотношение ингибитора и инициатора (по данным Б. А. Долгопоска, Г. А. Парфеновой):

1 — 0; 2 — 0,15; 3 — 0,25; 4 — 0,50

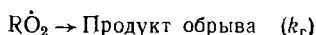


предполагающее возможность свободного радикала $\dot{I}n$ в активный радикал, способный далее продолжить цепной процесс. Такое рассмотрение будет проведено на примере окисления углеводорода RH с реакциями продолжения цепи

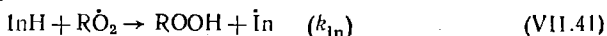


в условиях, когда лимитирующей стадией является реакция (VII.40).

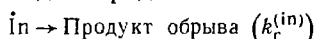
Для упрощения выкладок и конечного выражения предполагается, что обрыв цепи происходит линейно:



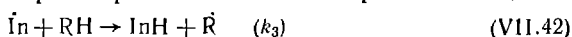
В этом случае вводимый ингибитор InH реагирует со свободным радикалом RO_2 по реакции



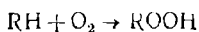
а образовавшийся свободный радикал $\dot{I}n$ либо погибает по реакции



либо реагирует с RH с регенерацией свободного радикала \dot{R} :



В этом случае реакции (VII.39), (VII.41) и (VII.42) образуют новый цепной маршрут, который описывается тем же итоговым уравнением



что и исходный цепной маршрут, состоящий из стадий (VII.39) и (VII.40), но имеет в качестве лимитирующей стадии реакцию (VII.42).

Скорость цепной реакции в этом случае равна сумме скоростей по обоим цепным маршрутам и запишется в виде

$$v = k_2 [\dot{R}\dot{O}_2] [RH] + k_3 [i_n] [RH].$$

Из условий квазистационарности следует, что

$$v_0 = k_r [\dot{R}\dot{O}_2] + k_r^{(in)} [i_n],$$

$$k_{in} [InH] [\dot{R}\dot{O}_2] - (k_3 [RH] + k_r^{(in)}) [i_n] = 0.$$

Разрешая эту систему уравнений относительно i_n и $\dot{R}\dot{O}_2$, нетрудно получить

$$[i_n] = \frac{v_0}{k_r^{(in)} + k_r \frac{k_3 [RH] + k_r^{(in)}}{k_{in} [InH]}};$$

$$[\dot{R}\dot{O}_2] = \frac{v_0}{k_r + k_r^{(in)} \frac{k_{in} [InH]}{k_3 [RH] + k_r^{(in)}}}$$

и, следовательно,

$$v = v_0 [RH] \frac{k_3 k_{in} [InH] + k_2 k_3 [RH] + k_2 k_r^{(in)}}{k_r^{(in)} k_{in} [InH] + k_r k_3 [RH] + k_r k_r^{(in)}}.$$

Это выражение для скорости цепной реакции в отличие от (VII.35) при увеличении концентрации InH стремится не к нулю, а к величине

$$v = \frac{v_0 [RH] k_3}{k_r^{(in)}},$$

что соответствует не полному подавлению цепного процесса, а полному переходу на новый цепной маршрут. Поскольку в отсутствие ингибитора $v = v_0 [RH] k_2/k_r$, то InH может рассматриваться как ингибитор только в случае, если выполняется неравенство $k_2/k_r > > k_3/k_r^{(in)}$.

Аналогичное рассмотрение можно провести и для квадратичного обрыва цепей, однако соответствующее математическое выражение для скорости цепной реакции как функции концентрации ингибитора очень громоздко и не приводится.

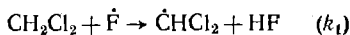
§ 3. КИНЕТИКА РАЗВЕТВЛЕННЫХ И ВЫРОЖДЕННО-РАЗВЕТВЛЕННЫХ ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЙ

Кинетика разветвленных цепных реакций

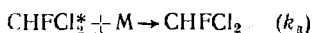
Разветвленными цепными реакциями являются реакции окисления некоторых веществ (H_2 , PH_3 , SiH_4 , CS_2 , CO , фосфора) молекулярным кислородом в газовой фазе и ряд реакций молекулярного

фтора. Механизм разветвления наиболее четко установлен для реакций O_2 с H_2 и с CO в присутствии водорода и для реакций F_2 с H_2 , HI и некоторыми алкилгалогенидами. Кинетические закономерности цепных разветвленных реакций наиболее детально изучены для реакции окисления водорода. Теория цепных разветвленных реакций создана академиком Н. Н. Семеновым.

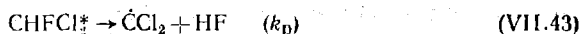
В разветвленных цепных реакциях в результате реакции продолжения цепи образуются дополнительные свободные радикалы и тем самым возникают новые цепи. При этом в общем случае на каждом звене цепи существует некоторая вероятность разветвления цепи. Например, в реакции F_2 с CH_2Cl_2 стадиями продолжения цепи являются реакции



Образующаяся на второй стадии возбужденная молекула **может** либо дезактивироваться в результате соударения с другой частицей M , способной принять часть энергии возбуждения,



либо распадется с образованием дихлоркарбена



что в итоге приведет к возникновению двух новых цепей.

Скорость разветвления цепи есть скорость реакции (VII.43). Поскольку концентрацию возбужденных молекул можно считать квазистационарной, то

$$[CHFC\dot{C}l_2] = \frac{k_2 [\dot{C}HCl_2] [F_2]}{k_3 [M] + k_p}$$

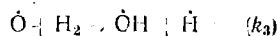
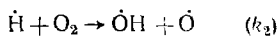
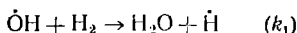
и, следовательно, скорость реакции разветвления равна

$$v_p = k_3 \frac{2k_1}{k_3 [M] + k_p} [\dot{C}HCl_2] [F_2],$$

т. е. пропорциональна скорости продолжения цепи. Если обозначить отношение $k_p / (k_p + k_3 [M])$, представляющее собой вероятность разветвления в каждом звене цепи, через α , то можно записать последнее соотношение в виде

$$v_p = 2\alpha k_2 [\dot{C}HCl_2] [F_2].$$

В предельном случае α может быть равно 1, т. е. каждое звено цепи неизбежно сопровождается разветвлением цепи. Это имеет место в реакции окисления водорода, цепь которой состоит из трех чередующихся элементарных стадий:



(VII.44)

Во второй реакции образуется атом О, имеющий две свободные валентности, т. е. эта стадия является реакцией разветвления цепи. Скорость разветвления в этом случае равна

$$v_p = 2k_2 [\dot{H}] [O_2].$$

В общем виде скорость разветвления цепи может быть записана в виде

$$v_p = 2ak [A] n = fn,$$

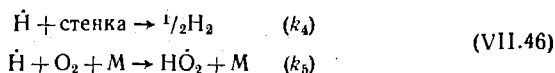
где n — концентрация свободных радикалов; $[A]$ — концентрация исходного вещества А, участвующего в лимитирующей стадии продолжения цепи; k — константа скорости этой стадии. Множитель f в начальной фазе реакции, когда можно пренебречь расходом исходного вещества, может рассматриваться как постоянная величина.

Кинетическое уравнение для активных центров цепной реакции при линейном обрыве цепей может быть записано в виде

$$\frac{dn}{dt} = v_0 + fn - gn, \quad (\text{VII.45})$$

где g — эффективная константа скорости линейного обрыва цепей; v_0 — скорость зарождения цепей.

Например, для реакции окисления водорода при невысоких давлениях обрыв цепей происходит преимущественно на атомах \dot{H} , которые присутствуют в наибольшей концентрации. При этом может происходить либо взаимодействие атомов \dot{H} со стенкой, либо их присоединение к молекуле O_2 в присутствии третьей частицы M , необходимой для отвода энергии, с образованием неактивного при низких давлениях и температурах свободного радикала HO_2 :



Поэтому уравнение (VII.45) для окисления водорода можно записать в виде

$$\frac{d[\dot{H}]}{dt} = v_0 + (2k_2 [O_2] - k_4 - k_5 [O_2] [M]) [\dot{H}]. \quad (\text{VII.47})$$

Уравнение (VII.45) можно переписать в виде

$$\frac{dn}{dt} = v_0 + \varphi n, \quad (\text{VII.48})$$

где $\varphi = f - g$. Если $f < g$, т. е. $\varphi < 0$, то интегрирование этого уравнения приводит к следующему выражению, описывающему накопление свободных радикалов в системе:

$$n = \frac{v_0}{|\varphi|} (1 - e^{-|\varphi|t}). \quad (\text{VII.49})$$

Согласно этому уравнению в системе через некоторое время установится квазистационарная концентрация свободных радикалов:

$$n = \frac{v_0}{|\varphi|} = \frac{v_0}{g-f}. \quad (\text{VII.50})$$

Наличие реакции разветвления при этом приводит лишь к увеличению квазистационарного значения n по сравнению со случаем, когда $f = 0$, что эквивалентно некоторому уменьшению скорости обрыва цепей. Следовательно, в системе протекает квазистационарная цепная реакция, по кинетическим характеристикам принципиально не отличающаяся от цепных неразветвленных реакций.

Если $f > g$, т. е. $\varphi > 0$, то интегрирование (VII.48) приводит к выражению

$$n = \frac{v_0}{\varphi} (e^{\varphi t} - 1), \quad (\text{VII.51})$$

или через некоторое время, когда φt становится больше 1,

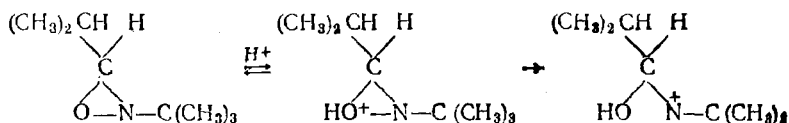
$$n \approx \frac{v_0}{\varphi} e^{\varphi t}.$$

В этом случае имеет место прогрессивное нарастание концентрации свободных радикалов, а следовательно, и скорости цепной реакции. Через каждые $1/\varphi$ с концентрация свободных радикалов, а следовательно, и скорость цепной реакции возрастает в e раз и, таким образом, за время порядка нескольких интервалов $1/\varphi$ практически полное отсутствие реакции сменяется взрывным протеканием процесса. Иными словами, после некоторого периода индукции происходит воспламенение смеси. Такое воспламенение, вызванное резким ускорением реакции в результате прогрессирующего нарастания концентрации свободных радикалов при постоянной температуре, называется *цепным воспламенением*.

Цепное воспламенение не следует смешивать с тепловым воспламенением. Последнее возникает в сильно экзотермической реакции в результате прогрессирующего разогрева реакционной смеси при недостаточно интенсивном теплоотводе (подробнее см. § 2 гл. IX). Цепное воспламенение (взрывное протекание процесса) является общим свойством всех цепных разветвленных реакций.

Естественно, что при рассмотрении кинетики цепного воспламенения нельзя полагать концентрацию свободных радикалов квазистационарной и для описания процесса нужно использовать дифференциальные уравнения для измерения концентрации всех активных частиц. При этом даже для начального периода реакции, когда концентрации исходных веществ можно считать практически постоянными, получаются довольно громоздкие выражения. Для упрощения решения Н. Н. Семенов предложил так называемый *метод полустационарных концентраций*. Этот метод состоит в том, что полагаются квазистационарными концентрации всех свободных радикалов, кроме того, который присутствует в реакции в наибольшей концентрации.

Лимитирующей стадией процесса является разрыв оксазиридинового кольца в протонированной молекуле исходного оксазиридина:



за которым следуют быстрая миграция одного радикала CH_3 от атома углерода к азоту и гидролиз связи $\text{C}-\text{N}$ водой.

На рис. 97 приведена зависимость эффективной константы скорости реакции $k_{\text{эфф}}$ от кислотности в координатах $1/k_{\text{эфф}}$, $1/h_0$. Экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую. Из отрезка, отсекаемого ею на оси ординат, находят истинную константу скорости $k = 1,55 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, а из тангенса угла наклона произведение $kK_b = 6,7 \cdot 10^{-6} \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$; отсюда $K_b = 0,43 \text{ М}^{-1}$.

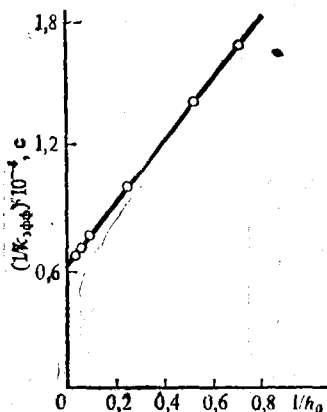


Рис. 97. Зависимость эффективной константы скорости реакции кислотного гидролиза 3-изопротил-2-трет-бутилоксазиридина в HClO_4 от кислотности среды (по данным Батлера)

В общем случае субстрат (или несколько субстратов) может быть участником довольно сложной системы кислотно-основных равновесий, т. е. существовать в нескольких формах, отличающихся числом и положением протонов, только одна из которых, как правило, оказывается реакционноспособной. Концентрация любой из форм пропорциональна полной концентрации субстрата s , и выражение (VI.38) сохраняется в силе с той лишь разницей, что зависимость α и, тем самым, $k_{\text{эфф}}$ от pH или H_0 становится более сложной.

Например, если реакционноспособной является дважды протонированная форма субстрата, то ее концентрация определяется константами равновесия реакции (VI.36):

$$K_{b1} = \frac{a_{\text{H}_2\text{O}} a_{\text{SH}^+}}{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{S}}}; \quad K_{b2} = \frac{a_{\text{H}_2\text{O}} a_{\text{SH}_2^{2+}}}{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{SH}^+}}$$

Поскольку в этом случае суммарная концентрация субстрата S равна

$$s = [\text{S}] + [\text{SH}^+] + [\text{SH}_2^{2+}],$$

$$[\text{SH}_2^{2+}] = \frac{s}{1 + \frac{1}{K_{b1}h_0} + \frac{1}{K_{b1}K_{b2}h_0^2}}$$

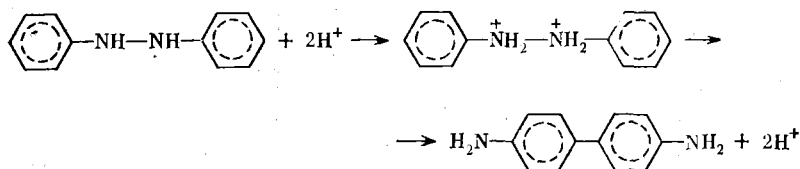
■, следовательно,

$$k_{\text{эфф}} = \frac{k}{1 + \frac{1}{K_{b1}h_0} + \frac{1}{K_{b1}K_{b2}h_0^2}}$$

Если выполняется неравенство $K_{b1}K_{b2}h_0^2 \ll K_{b1}h_0 < 1$, то

$$k_{эфф} = kK_{b1}K_{b2}h_0^2,$$

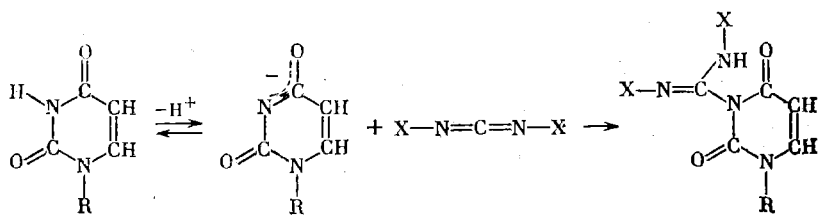
т. е. эффективная константа скорости пропорциональна квадрату кислотности среды, а в разбавленных растворах — квадрату концентрации ионов H_3O^+ . Примером такой реакции может служить бензидиновая перегруппировка:



Зависимость эффективной константы скорости этой реакции от концентрации ионов H_3O^+ приведена на рис. 70; показано, что это реакция второго порядка по H_3O^+ .

Аналогичные соотношения могут быть получены и в случае катализа основаниями, если роль катализатора сводится к тому, чтобы перевести слабонуклеофильный субстрат SH в более нуклеофильную форму S^- , способную реагировать со слабым электрофильным реагентом.

Например, уридин в нейтральной и кислой среде не взаимодействует с карбодимидом, поскольку у него отсутствует достаточно реакционноспособный нуклеофильный центр для атаки слабо электрофильного атома углерода карбодимида. В щелочной среде происходит ионизация группы N—H уридина и нуклеофильный анион может присоединиться к карбодимиду по реакции



(здесь R — остаток рибозы).

В разбавленном водном растворе концентрация S^- определяется из соотношения

$$[S^-][H_3O^+]/[SH] = K_{SH},$$

где K_{SH} — константа ионизации SH, и $[SH] + [S^-] = s$, и равна

$$[S^-] = \frac{s}{1 + [H_3O^+]/K_{SH}}. \quad (VI.40)$$

Отсюда эффективная константа скорости реакции, катализируемой основаниями, равна

$$k_{\text{эфф}} = \frac{k}{1 + [\text{H}_3\text{O}^+]/K_{\text{SH}}},$$

где k — истинная константа скорости превращения S .

При $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg K_{\text{SH}}$, т. е. при $\text{pH} < \text{p}K_{\text{SH}}$, это соотношение можно записать в виде

$$k_{\text{эфф}} = kK_{\text{SH}}/[\text{H}_3\text{O}^+],$$

откуда

$$\lg k_{\text{эфф}} = \lg kK_{\text{SH}} + \text{pH}. \quad (\text{VI.41})$$

С увеличением pH эффективная константа скорости реакции возрастает до предельного значения, равного истинной константе скорости k , что соответствует полному переходу субстрата в реакционноспособную ионизованную форму.

На рис. 98 приведена зависимость $\lg k_{\text{эфф}}$ от pH для реакции карбодиимида с уридином. Для уридина $\text{p}K = 9,6$. В соответствии с (VI.41) при $\text{pH} < 9,6$ имеет место линейная зависимость $\lg k_{\text{эфф}}$ от pH с тангенсом угла наклона, близким к единице. При $\text{pH} > \text{p}K$ наблюдается отчетливое отклонение от линейной зависимости. В то же время, как видно из приведенной на рис. 99 в логарифмических координатах зависимости $k_{\text{эфф}}$ от доли ионизованной формы уридина α , пропорциональность $k_{\text{эфф}}$ и α выполняется во всем исследованном диапазоне pH .

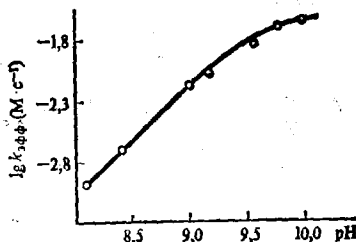


Рис. 98. Зависимость эффективной константы скорости реакции уридина с β -(4-морфолинил)этилциклогексилкарбодиимидом от pH при 20°C (по данным Д. Г. Кюорре и Г. С. Мушанской)

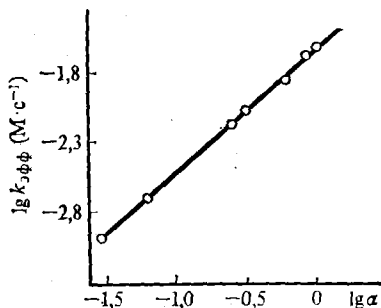


Рис. 99. Зависимость эффективной константы скорости реакции уридина с β -(4-морфолинил)этилциклогексилкарбодиимидом от доли ионизованной формы уридина (по данным рис. 98)

В рассмотренных случаях кислотного и основного катализа скорость реакции определялась равновесной концентрацией протонированной или ионизованной формы субстрата и, таким образом, зависела только от pH (для концентрированных растворов кислот — от H_0), т. е. от концентрации ионов H_3O^+ или OH^- независимо от того, каким основанием или кислотой создавалась эта среда. Поэтому рассмотренный выше тип катализа получил название *специфического кислотного катализа* ионом гидроксония или, соответственно, *специфического основного катализа* ионом гидроксила.

Общий кислотный и основной катализ наиболее детально изучен в водных растворах. В этом случае необходимо наряду с каталитическим действием внесенных в раствор основания или кислоты учесть также каталитическое действие соответственно OH^- или H_3O^+ , а также самой воды. Поэтому кинетическое уравнение превращения субстрата SH для общего основного катализа запишется в виде

$$-v^{(\text{SH})} = k_{\text{H}_2\text{O}}^{(b)} [\text{H}_2\text{O}] [\text{SH}] + k_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] [\text{SH}] + k_{\text{B}} [\text{B}] [\text{SH}] = \\ = (k_{\text{H}_2\text{O}}^{(b)} [\text{H}_2\text{O}] + k_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] + k_{\text{B}} [\text{B}]) [\text{SH}],$$

а для общего кислотного катализа — в виде

$$-v^{(\text{S})} = (k_{\text{H}_2\text{O}}^{(c)} [\text{H}_2\text{O}] + k_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+] + k_{\text{A}} [\text{HA}]) [\text{S}].$$

Если процесс проводится при постоянных рН среды и концентрации катализатора, то реакция будет первого порядка. Ее эффективная константа скорости может быть определена каким-либо из методов, описанных в § 2 гл. IV, и равна в случае основного катализа

$$k_{\text{эфф}} = k_{\text{H}_2\text{O}}^{(b)} [\text{H}_2\text{O}] + \\ + k_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] + k_{\text{B}} [\text{B}],$$

а в случае кислотного катализа

$$k_{\text{эфф}} = k_{\text{H}_2\text{O}}^{(a)} [\text{H}_2\text{O}] + \\ + k_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+] + k_{\text{A}} [\text{HA}].$$

При заданном рН $k_{\text{эфф}}$ линейно зависит от концентрации основания или кислоты.

На рис. 100 приведены зависимости $k_{\text{эфф}}$ от концентрации основания — аниона слабой кислоты — для нескольких анионов реакции мутаротации глюкозы. Для ряда анионов зависимость $k_{\text{эфф}}$ от концентрации аниона изображается прямой линией, своей для каждого аниона, причем все прямые линии пересекают ось ординат в одной точке.

Из приведенных выражений для $k_{\text{эфф}}$ видно, что величины k_{B} и k_{A} могут быть найдены путем измерений $k_{\text{эфф}}$ при нескольких концентрациях соответственно В или НА, проведенных при одном значении рН раствора. Экстраполяция полученных значений $k_{\text{эфф}}$ к нулевым концентрациям исследуемого основания или кислоты дает соответственно

$$k_{\text{H}_2\text{O}}^{(b)} [\text{H}_2\text{O}] + k_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] \text{ и } k_{\text{H}_2\text{O}}^{(a)} [\text{H}_2\text{O}] + k_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+].$$

Если эти величины измерены при нескольких значениях рН, то из них нетрудно найти отдельно остальные константы скорости.

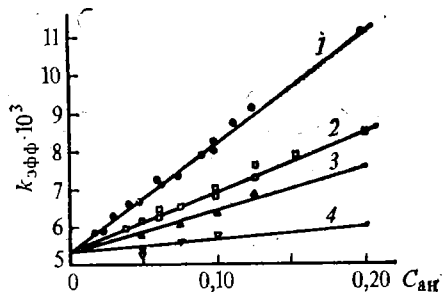


Рис. 100. Зависимость эффективной константы скорости мутаротации глюкозы от концентрации аниона слабой кислоты ($C_{\text{ан}}$): ацетата (1), формиата (2), толулата (3), салицилата (4) (по данным Бренстеда и Гуггенгейма)

Константы скорости $k_{\text{H}_2\text{O}}^{(b)}$ и k_{OH^-} можно также определить, проводя каталитическую реакцию в растворе щелочи, например NaOH, поскольку последняя полностью ионизована и в растворе содержатся лишь два основания — вода и анион OH⁻. Аналогично величины $k_{\text{H}_2\text{O}}^{(a)}$ и $k_{\text{H}_3\text{O}^+}$ можно найти, проводя кинетические измерения в растворе сильной, полностью ионизованной кислоты. В этом случае в растворе присутствуют только две кислоты — H₂O и катион H₃O⁺.

Поскольку при общем кислотном и основном катализе лимитирующей стадией является переход протона от молекулы субстрата к катализирующему основанию или от катализирующей кислоты

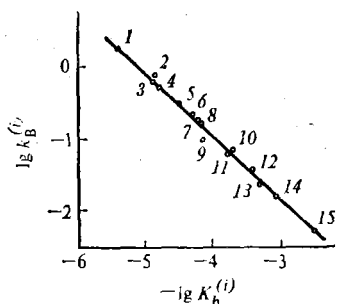


Рис. 101. Зависимость константы скорости разложения нитрамида, катализируемого основаниями, от константы основности катализирующего основания (по Бренстеду):

- 1 — $-\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$;
- 2 — $-\text{OOCCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COO}^-$;
- 3 — $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$; 4 — $-\text{CH}_3\text{COO}^-$;
- 5 — $-\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$;
- 6 — $-\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COO}^-$; 7 — $-\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$;
- 8 — $-\text{OOCCH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-$;
- 9 — $-\text{OOC}-\text{COO}^-$; 10 — $-\text{HCOO}^-$;
- 11 — $-\text{OOCCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOH}$;
- 12 — $-\text{OOCCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$;
- 13 — $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COOH})\text{COO}^-$;
- 14 — $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO}^-$; 15 — $-\text{H}_2\text{PO}_4^-$

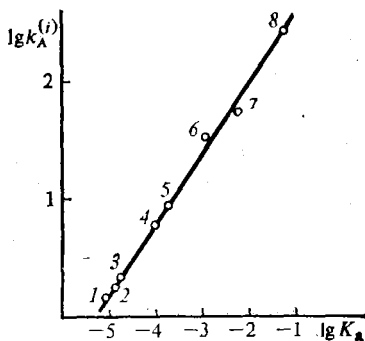


Рис. 102. Зависимость константы скорости катализируемого кислотами иодирования ацетона от константы ионизации катализирующей кислоты (по Беллу):

- 1 — триметилуксусная; 2 — пропионовая; 3 — уксусная; 4 — β -хлорпропионовая; 5 — гликолевая; 6 — монохлоруксусная; 7 — α , β -дибромпропионовая; 8 — дихлоруксусная

к молекуле субстрата, в них должен наблюдаться значительный кинетический изотопный эффект. Обычно изотопный эффект в таких реакциях изучают, сопоставляя скорости реакции в H₂O и D₂O. В соответствии с выводами теории константы скорости в H₂O оказываются значительно большими, чем в D₂O. Например, в реакции мутаротации глюкозы $k_{\text{H}_3\text{O}^+}/k_{\text{D}_3\text{O}^+} = 1,37$, $k_{\text{H}_2\text{O}}/k_{\text{D}_2\text{O}} = 3,8$. При катализе этой же реакции основанием CH₃COO⁻ изотопный эффект равен 2,38.

При специфическом катализе ситуация диаметрально противоположна: так как D₃O⁺ является более сильной кислотой, чем H₃O⁺, концентрация протонированной формы, а следовательно, и скорость реакции несколько выше в D₂O, чем в H₂O.

Для общего основного и общего кислотного катализа между константами скорости каталитических реакций $k^{(i)}$ и константами основности катализирующих оснований $K_b^{(i)}$ или константами ионизации катализирующих кислот $K_a^{(i)}$ выполняется корреляционное соотношение *Бренстеда*, которое записывается в виде

$$k_B^{(i)} = G_b (K_b^{(i)})^\beta, \quad k_A^{(i)} = G_a (K_a^{(i)})^\alpha$$

или

$$\lg k_B^{(i)} = \lg G_b + \beta \lg K_b^{(i)}, \quad (\text{VI.44})$$

$$\lg k_A^{(i)} = \lg G_a + \alpha \lg K_a^{(i)}, \quad (\text{VI.45})$$

где G_b , β , G_a , α — эмпирические параметры, постоянные для заданной реакции.

На рис. 101 приведены соответствующие данные для общего основного катализа реакции разложения нитрамида, а на рис. 102 — для общего кислотного катализа реакции иодирования ацетона (т. е. фактически для реакции енолизации ацетона, лимитирующей стадии процесса иодирования). Видно, что соотношения (VI.44) и (VI.45) хорошо выполняются.

§ 4. АВТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Своеобразные кинетические закономерности получаются, если каталитическое действие на реакцию оказывает какой-либо из ее продуктов. Такое явление получило название *автокатализа*. Для автокаталитической реакции характерно, что процесс идет при переменной возрастающей концентрации катализатора. Потому скорость автокаталитической реакции в начале реакции возрастает и лишь на более глубоких стадиях в результате убыли концентрации исходных веществ начинает падать. Начальный участок кинетической кривой продукта реакции обращен выпуклостью вниз (рис. 103). Кинетическая кривая продукта автокаталитической реакции имеет S-образный вид, подобно кинетической кривой продукта двух последовательных реакций (см. § 2 гл. V).

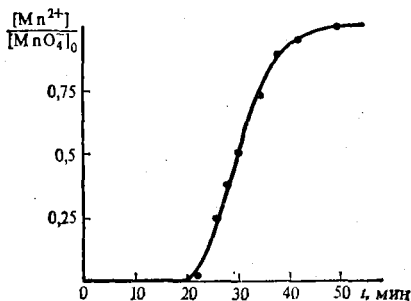


Рис. 103. Кинетическая кривая автокаталитической реакции окисления щавелевой кислоты перманганатом калия в водном растворе при 25 °С (по данным А. Г. Шафигуллина)

Автокаталитическая реакция может развиться либо если наряду с автокаталитическим превращением исходного вещества А в продукт реакции В возможно некаталитическое превращение А в В, либо если в начальный момент времени в системе присутствует

некоторое незначительное количество продукта реакции (начальная затравка).

В простейшем случае автокаталитической реакции первого порядка по А и В скорость образования продукта превращения равна

$$\frac{d[B]}{dt} = k[A][B].$$

Обозначая через x прирост $[B]$ в результате реакции, т. е. полагая $x = [B] - [B]_0$ и учитывая, что прирост $[B]$ равен убыли $[A]$, нетрудно получить следующее уравнение:

$$\frac{dx}{dt} = k([A]_0 - x)([B]_0 + x). \quad (VI.46)$$

Уравнение такого же вида получается, если никакой затравки в систему не вносится, то параллельно с автокаталитическим превращением идет по реакции первого порядка некаталитическое превращение А в В. В этом случае

$$\frac{d[B]}{dt} = k[A][B] + k_0[A],$$

откуда

$$\frac{dx}{dt} = k([A]_0 - x) \left(x + \frac{k_0}{k} \right).$$

Это уравнение формально совпадает с (VI.46), только вместо $[B]_0$ в нем стоит k_0/k . Интегрирование уравнения (VI.46) дает

$$k([A]_0 + [B]_0)t = \ln \left(\frac{[B]_0 + x}{[A]_0 - x} \frac{[A]_0}{[B]_0} \right) \quad (VI.47)$$

или в виде, разрешенном относительно x ,

$$x = \frac{[B]_0 \{ \exp [k([A]_0 + [B]_0)t] - 1 \}}{1 + \frac{[B]_0}{[A]_0} \exp [k([A]_0 + [B]_0)t]} \quad (VI.48)$$

Если ввести безразмерные переменные и параметры

$$x/[A]_0 = \xi; \quad k[A]_0 t = \tau; \quad [B]_0/[A]_0 = \xi_0,$$

то исходное уравнение (VI.46) принимает вид

$$\frac{d\xi}{d\tau} = (1 - \xi)(\xi_0 + \xi), \quad (VI.49)$$

а уравнение (VI.48)

$$\xi = \frac{\xi_0 [e^{(1 + \xi_0)\tau} - 1]}{1 + \xi_0 e^{(1 + \xi_0)\tau}}. \quad (VI.50)$$

На рис. 104 приведены рассчитанные по (VI.50) кинетические кривые автокаталитической реакции в безразмерных переменных для разных значений параметра ξ_0 . При малых значениях ξ_0 в течение значительного времени величина ξ (выход продукта реакции) остается исчезающе малой, а затем начинает резко возрастать

Если отсутствуют высокочувствительные методы измерения концентрации продукта реакции, в течение значительного отрезка времени в системе вообще не регистрируется никакой реакции.

Начальный период реакции, в течение которого скорость реакции неизмеримо мала и который далее сменяется периодом быстрого развития химического превращения, называется *периодом индукции*. Наличие периода индукции характерно не только для автокаталитических реакций, но и для некоторых других классов реакций (например, для цепных разветвленных реакций).

Положение точки перегиба на кинетической кривой автокаталитической реакции определяется условием $d^2\xi/d\tau^2 = 0$, что эквивалентно условию $d/d\xi (d\xi/d\tau) = 0$, поскольку

$$\frac{d^2\xi}{d\tau^2} = \frac{d}{d\tau} \left(\frac{d\xi}{d\tau} \right) = \frac{d}{d\xi} \left(\frac{d\xi}{d\tau} \right) \frac{d\xi}{d\tau},$$

а $d\xi/d\tau$ на протяжении всего процесса отлична от нуля. Следовательно, в точке перегиба с учетом (VI.49)

$$\frac{d}{d\xi} \left(\frac{d\xi}{d\tau} \right) = \frac{d}{d\xi} [(1-\xi)(\xi_0 + \xi)] = 1 - \xi_0 - 2\xi = 0,$$

откуда $\xi = (1 - \xi_0)/2$. Если ξ_0 достаточно мало, то точка перегиба соответствует моменту времени, когда половина исходного вещества превратилась в продукт реакции.

В других, более сложных случаях точка перегиба может быть смещена в сторону больших или меньших глубин превращения. Например, если реакция имеет второй порядок по продукту превращения и первый по исходному веществу, то кинетика реакции описывается уравнением

$$\frac{d\xi}{d\tau} = (1-\xi)(\xi_0 + \xi)^2,$$

а положение точки перегиба определяется условием

$$\frac{d}{d\xi} \left(\frac{d\xi}{d\tau} \right) = \frac{d}{d\xi} (1-\xi)(\xi_0 + \xi)^2 = (\xi_0 + \xi)(2 - \xi_0 - 3\xi) = 0.$$

Следовательно, в точке перегиба $\xi = (2 - \xi_0)/3$.

В этом случае при малых значениях ξ_0 точка перегиба достигается, когда в реакции израсходовано $2/3$ исходного вещества. Аналогично, если реакция второго порядка по исходному веществу и первого по продукту превращения, то

$$\frac{d\xi}{d\tau} = (1-\xi)^2(\xi_0 - \xi),$$

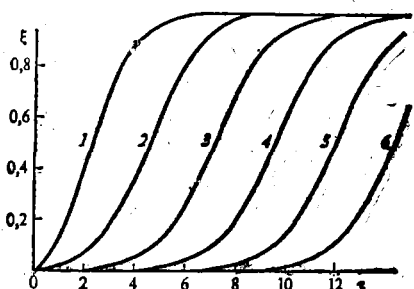


Рис. 104. Кинетические кривые автокаталитической реакции в безразмерных координатах при разных значениях ξ_0 :

1 — 10^{-1} ; 2 — 10^{-2} ; 3 — 10^{-3} ; 4 — 10^{-4} ; 5 — 10^{-5} ; 6 — 10^{-6} .

а в точке перегиба $\xi = (1 - 2\xi_0)/3$. Таким образом, при малых ξ_0 точка перегиба достигается, когда израсходована $1/3$ исходного вещества.

Если экспериментально получена кинетическая кривая автокаталитической реакции, подчиняющейся уравнению (VI.46), то для вычисления ее параметров k и $[B]_0$ можно воспользоваться уравнениями (VI.47) или (VI.48). Проще всего эти параметры находятся, когда $[B]_0 \ll [A]_0$. В этом случае, пренебрегая в (VI.50) ξ_0 по сравнению с единицей в показателе экспоненты для значений t , при которых $e^t \gg 1$, можно записать

$$\ln \frac{\xi}{1-\xi} = \ln \xi_0 + k [A]_0 t. \quad (\text{VI.51})$$

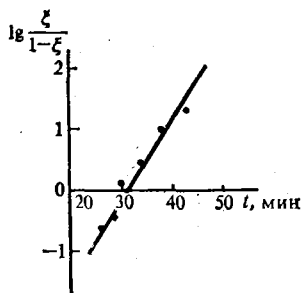
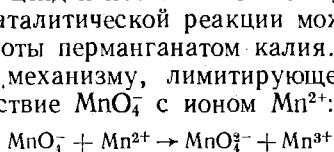


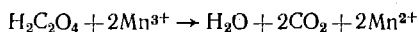
Рис. 105. Зависимость выхода продукта автокаталитической реакции от времени в координатах $\lg [\xi/(1-\xi)]$, t , рассчитанная по данным рис. 103

С помощью этого соотношения из кинетической кривой автокаталитической реакции легко находятся величины k и ξ_0 . Если же ξ_0 нельзя считать малым по сравнению с единицей, то для определения ξ_0 и k из кинетических данных необходимо решать трансцендентное относительно ξ_0 уравнение (VI.50).

Примером автокаталитической реакции может служить окисление щавелевой кислоты перманганатом калия. Эта реакция протекает по сложному механизму, лимитирующей стадией которого является взаимодействие MnO_4^- с ионом Mn^{2+} :



Образовавшийся ион Mn^{3+} далее окисляет $H_2C_2O_4$ с образованием CO_2 и Mn^{2+} :



(последний процесс, по-видимому, является двустадийным).

Скорость реакции равна скорости лимитирующей стадии и пропорциональна произведению концентрации одного из исходных веществ на концентрацию одного из продуктов реакции. Поэтому скорость реакции описывается уравнением (VI.46).

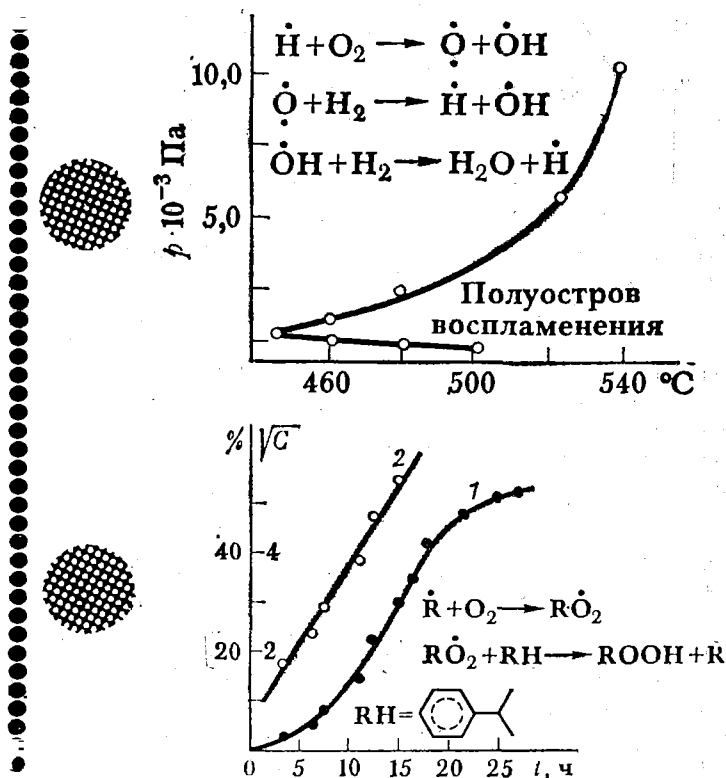
На рис. 103 приведена кинетическая кривая реакции, полученная при $25^\circ C$ и начальных концентрациях $KMnO_4$ $0,00128$ М и $H_2C_2O_4$ $0,00264$ М. Реакция идет со значительным периодом индукции, что указывает на малое значение ξ_0 . Поэтому для вычисления ξ_0 и k можно воспользоваться приближенным соотношением (VI.51). Действительно, как видно из рис. 105, экспериментальные точки в координатах $\lg [\xi/(1-\xi)]$, t лежат на прямой, описываемой уравнением

$$\lg \frac{\xi}{1-\xi} = -4,03 + 0,130t.$$

Из параметров этой прямой получаются значения $k = 3,9$ М⁻¹·с⁻¹, $\lg \xi_0 = -4,03$, т. е. $\xi_0 = 9,3 \cdot 10^{-5}$.

Глава VII

Цепные реакции



Если в системе в небольших концентрациях образуются свободные радикалы, то они преимущественно реагируют с молекулами реагентов с сохранением свободной валентности. Несколько таких последовательных реакций могут привести к регенерации исходного свободного радикала и затем к многократному повторению того же цикла превращений — цепному процессу. Продукты реакции образуются на стадиях продолжения цепи, первичные свободные радикалы появляются на стадии зарождения цепи. Побочные реакции, приводящие к исчезновению свободной валентности, называются обрывом цепей. Если в ходе развития цепи происходит нарастание числа свободных радикалов, то цепной процесс называют **заветвленным**. Для таких процессов характерны предельные (критические) явления — переход в узком диапазоне условий от медленного к быстрому ускоренному развитию — цепному воспламенению.

§ 1. ЦЕПНОЙ МЕХАНИЗМ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ И ЕГО ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ СТАДИИ

Цепной механизм химических превращений

В большом числе химических процессов промежуточными частицами являются свободные радикалы. В ходе превращения свободных радикалов в зависимости от типа химической реакции свободная валентность может либо сохраняться, либо исчезать. К исчезновению свободных валентностей приводят три основных типа процессов:

1) взаимодействие свободного радикала с соединением переходного металла, способным отдать свободному радикалу или отобрать у него один электрон;

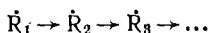
2) взаимодействие свободного радикала с материалом стенки сосуда;

3) взаимодействие двух свободных радикалов (рекомбинация или диспропорционирование).

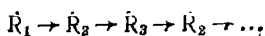
Процессы первого типа могут идти лишь в присутствии соединений переходных металлов. Процессы второго типа идут со значительной скоростью лишь в газах при низких давлениях, когда свободные радикалы, образующиеся в системе, легко диффундируют к стенке сосуда. Третий путь исчезновения свободной валентности требует встречи двух свободных радикалов, т. е. маловероятен при незначительных концентрациях свободных радикалов.

Поэтому в целом ряде процессов значительно более вероятными оказываются взаимодействие свободных радикалов с молекулами исходных веществ или растворителя и мономолекулярные превращения свободных радикалов — изомеризация или распад. В силу неуничтожимости свободной валентности в результате любого такого процесса в системе образуется новый свободный радикал. Если этот свободный радикал не является вследствие каких-либо структурных особенностей малоактивным, то он, в свою очередь, вступит в реакцию с молекулой исходного вещества или растворителя с образованием нового свободного радикала. Последовательность таких превращений будет осуществляться до тех пор, пока образовавшийся в одной из стадий свободный радикал не встретится с другим свободным радикалом или не будет захвачен стенкой реакционного сосуда.

Таким образом, в системе происходит последовательное превращение одних свободных радикалов в другие:



Поскольку число различных свободных радикалов, которые могут образоваться в системе, как правило, невелико, то на некоторой стадии образуется свободный радикал, уже принимавший участие в одной из предыдущих стадий, например:



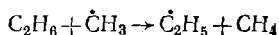
С этой стадии в системе начнется регулярное чередование нескольких последовательных реакций:



В качестве примера можно рассмотреть реакцию термического распада (крекинга) этана. Молекула этана, распадаясь по связи C—C, дает два свободных радикала \dot{C}_2H_5 :



Каждый из этих свободных радикалов может оторвать атом H от молекулы C_2H_6 с образованием метана и свободного радикала \dot{C}_2H_5 :



Последний распадается на молекулу этилена и атом H:



Атом H взаимодействует с новой молекулой этана по реакции



В этой стадии образуется молекула H_2 и регенерируется свободный радикал \dot{C}_2H_5 . Таким образом, начиная со стадии образования свободного радикала \dot{C}_2H_5 , в системе возникает процесс, состоящий из двух чередующихся стадий (VII.2) и (VII.3), в ходе которого молекулы C_2H_6 превращаются в молекулы C_2H_4 и H_2 . Реакции такого типа называются *цепными реакциями* или *цепными процессами*.

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

Свободные радикалы, участвующие в цепной реакции, часто называют *активными центрами* цепной реакции.

По цепному механизму протекает ряд важных классов химических реакций: окисление молекулярным кислородом, хлорирование и бромирование многих соединений, некоторые реакции термического распада. Цепными являются также многие реакции полимеризации. Вследствие некоторых специфических особенностей последних их кинетические закономерности будут рассмотрены в следующей главе.

Любая цепная реакция обязательно включает три основные стадии: зарождение, продолжение и обрыв цепи.

Зарождением (иницированием) цепей называется стадия цепной реакции, в которой образуются свободные радикалы из валентно-насыщенных молекул исходных веществ.

Реакциями продолжения цепей называются стадии цепной реакции, идущие с сохранением свободной валентности и приводящие к расходованию исходных веществ и образованию продуктов реакции.

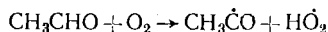
Обрывом цепей называются стадии цепного процесса, приводящие к исчезновению свободной валентности.

В некоторых цепных процессах наряду с элементарными стадиями зарождения, продолжения и обрыва цепей происходят реакции с участием активных центров или стабильных продуктов реакции, идущие с увеличением числа активных центров — атомов и свободных радикалов.

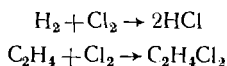
Элементарная стадия цепной реакции, в которой превращение активных промежуточных частиц или реакционноспособных продуктов реакции приводит к увеличению числа свободных радикалов и атомов, называется *разветвлением цепей*. Реакции, в которых отсутствует стадия разветвления цепей, называются *неразветвленными цепными реакциями*. Ниже подробно рассмотрены основные стадии цепного процесса.

Зарождение цепей

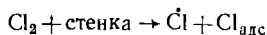
Зарождение цепей может происходить различными путями. Свободные радикалы могут образовываться из молекул исходных веществ в результате мономолекулярного распада или при бимолекулярном взаимодействии частиц. Так, цепная реакция крекинга этана начинается с мономолекулярного распада этана по связи C—C. Цепная реакция окисления уксусного альдегида начинается с образования свободных радикалов при бимолекулярном взаимодействии уксусного альдегида с кислородом:



В некоторых случаях процесс зарождения цепей оказывается гетерогенным и идет на стенках реакционного сосуда. Так, в цепных реакциях хлорирования в газовой фазе, например в реакциях

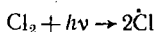


зарождение цепей осуществляется в результате гетерогенной реакции:



Образование свободных радикалов может происходить также за счет воздействий на систему извне. В этом случае процесс зарождения цепей принято называть *иницированием*.

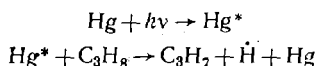
Иницирование может быть осуществлено действием света — фотохимическое иницирование. Например, освещение смеси $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ приводит к появлению атомов $\dot{\text{Cl}}$:



которые далее участвуют в цепной реакции образования хлористого водорода.

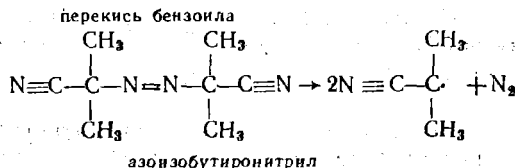
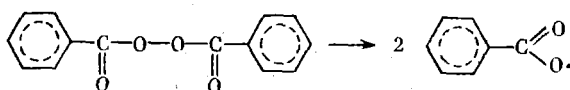
Если исходные вещества не поглощают света, то иницирование может быть осуществлено путем применения фотосенсибилизатора.

Так, добавление паров ртути к смеси пропана с кислородом приводит к фотосенсибилизированному цепному окислению пропана, зарождение цепей в котором происходит в результате реакций



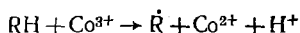
Инициирование может быть осуществлено также действием ионизирующих излучений.

Свободные радикалы могут быть получены при помощи добавок в систему специальных веществ — *инициаторов*, легко образующих свободные радикалы. В качестве инициаторов чаще всего используют перекиси и азосоединения, легко распадающиеся с образованием свободных радикалов при сравнительно невысоких температурах, например:



а также некоторые химически активные газы, которые либо имеют неспаренный электрон (NO , NO_2), либо легко распадаются на свободные атомы и радикалы (например, $\text{NOCl} \rightarrow \text{NO} + \dot{\text{Cl}}$).

В некоторых случаях в качестве инициаторов применяют вещества, сами по себе не распадающиеся на свободные радикалы, но способные реагировать с компонентами системы с образованием свободных радикалов. Например, в качестве инициаторов в реакциях окисления углеводородов (RH) могут быть использованы соединения металлов переменной валентности, например ионы Co^{3+} . Свободные радикалы при этом образуются при взаимодействии иона металла с углеводородом:



Использование химических инициаторов особенно удобно в тех случаях, когда необходимо точно знать скорость инициирования в системе v_0 . При этом под скоростью инициирования понимается число активных центров, образующихся в единице объема за единицу времени. При таком условии, если в каждом акте инициирования образуются два активных центра, как в приведенных примерах распада перекиси бензоила и азоизобутиронитрила, скорость зарождения цепей равна

$$v_0 = -2 \frac{d[I]}{dt} = 2k_0[I].$$

где I — инициатор, k_0 — константа скорости распада инициатора на свободные радикалы.

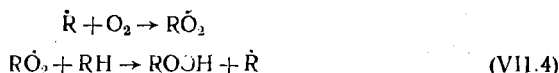
В результате реакции зарождения цепи не всегда непосредственно образуются свободные радикалы, участвующие в продолжении цепи. Например, при крекинге этана в реакции зарождения (VII.1) образуются свободные радикалы $\dot{C}H_3$. В то же время в реакции продолжения цепи принимают участие свободный радикал \dot{C}_2H_5 и атом \dot{H} , которые возникают в системе при последующих превращениях $\dot{C}H_3$ (см. с. 351).

Продолжение цепей

В реакциях продолжения цепи происходит превращение исходных веществ в продукты реакции. Цепные реакции, как правило, включают две или большее число элементарных стадий продолжения цепи.

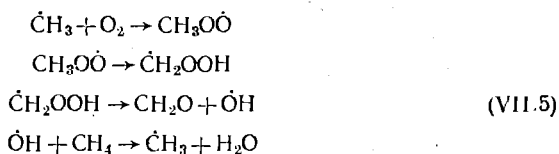
Ниже приведены примеры реакций продолжения цепи для важнейших классов химических процессов, протекающих по цепному механизму:

1) низкотемпературное окисление углеводородов и альдегидов:



(R — радикал углеводорода или альдегида);

2) окисление метана как пример высокотемпературного окисления углеводородов:

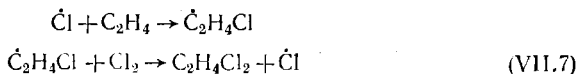


3) цепное галогенирование углеводородов (и водорода):

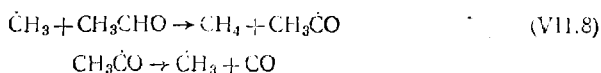


(R — радикал углеводорода или атом H , \dot{X} — атом галогена);

4) присоединение Cl_2 к этилену как пример присоединения галогенов к олефинам:



5) распад CH_3CHO как пример термического распада карбонильных соединений:



Так, для реакции окисления водорода, которая включает элементарные стадии (VII.44) и (VII.46), система дифференциальных уравнений для концентраций свободных радикалов запишется в виде

$$\frac{d[\dot{H}]}{dt} = v_0 - k_2 [\dot{H}] [O_2] + k_3 [\dot{O}] [H_2] + k_1 [\dot{OH}] [H_2] - k_4 [\dot{H}] - k_6 [\dot{H}] [O_2] [M];$$

$$\frac{d[OH\dot{H}]}{dt} = k_2 [\dot{H}] [O_2] + k_3 [\dot{O}] [H_2] - k_1 [OH\dot{H}] [H_2];$$

$$\frac{d[\dot{O}]}{dt} = k [\dot{H}] [O_2] - k_3 [\dot{O}] [H_2].$$

При применении метода полустационарных концентраций принимается, что

$$\frac{d[OH\dot{H}]}{dt} = 0, \quad \frac{d[\dot{O}]}{dt} = 0, \quad \frac{d[\dot{H}]}{dt} \neq 0.$$

Нетрудно убедиться, что это приводит к уравнению, совпадающему с (VII.47).

Если обрыв цепей происходит на стенке с константой скорости k_r , то можно написать систему двух дифференциальных уравнений, описывающих расходование А и накопление свободных радикалов, в виде

$$\frac{dn}{dt} = v_0 + (2\alpha k [A] - k_r) n; \quad -\frac{d[A]}{dt} = k [A] n.$$

Пренебрегая v_0 , можно получить следующую связь между n и $[A]$:

$$\frac{dn}{d[A]} = -2\alpha + \frac{k_r}{k} \frac{1}{[A]},$$

или

$$n = 2\alpha ([A]_0 - [A]) + \frac{k_r}{k} \ln \frac{[A]}{[A]_0},$$

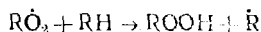
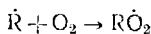
и записать кинетическое уравнение для $[A]$ в виде

$$-v^{(A)} = 2k\alpha [A] ([A]_0 - [A]) + k_r [A] \ln \frac{[A]}{[A]_0}. \quad (VII.52)$$

Кинетика цепных реакций с вырожденным разветвлением цепей

Как уже говорилось, вырожденным разветвлением цепей называется образование свободных радикалов (иницирование цепей), идущее при участии достаточно стабильных продуктов цепной реакции. По механизму цепных реакций с вырожденным разветвлением протекает окисление кислородом ряда углеводородов и родственных соединений, а также медленное окисление сероводорода.

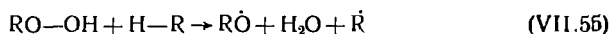
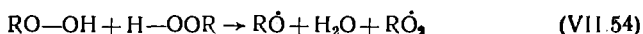
При окислении углеводородов цепная реакция осуществляется в результате чередования элементарных стадий продолжения цепи (VII.4):



Образующаяся гидроперекись может распадаться по реакции

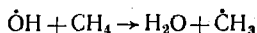
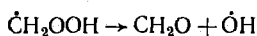
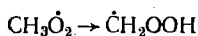
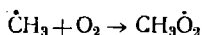


или по реакциям



с образованием двух свободных радикалов, инициирующих две новые цепи.

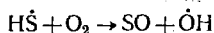
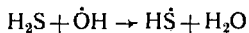
При высокотемпературном окислении углеводородов вырожденное разветвление обусловлено превращением альдегидов. Например, окисление метана осуществляется в результате чередования элементарных стадий продолжения цепи (VII.5):



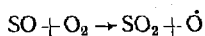
Образующийся формальдегид может вступать в реакцию с образованием двух свободных радикалов:



При низкотемпературном окислении сероводорода в начальной стадии идет цепная реакция образования SO:



SO может реагировать с кислородом с образованием двух новых свободных радикалов, т. е. двух новых цепей:

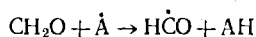


В приведенных схемах реакции (VII.53)–(VII.57) являются реакциями вырожденного разветвления. В результате этих реакций зарождаются новые цепи. Однако в отличие от разветвленных цепных реакций возникновение новых цепей при вырожденном разветвлении происходит при участии не активных центров, а стабильных продуктов цепной реакции.

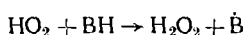
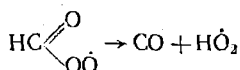
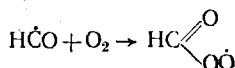
Следует отметить, что случай, когда продукт цепной вырожденно-разветвленной реакции в дальнейшем участвует только в реакции вырожденного разветвления цепи, является довольно редким. Как правило, вследствие своей высокой реакционной способности он расходуется параллельно по другим направлениям, например вступает в реакцию со свободными радикалами основной цепи и, таким образом, расходуется дополнительно по другому механизму.

Например, реакция (VII.56) не является главным путем превращения формальдегида. Последний может также превращаться

цепным путем без изменения числа свободных валентностей в системе:

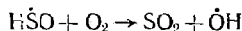
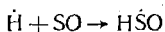
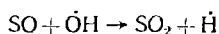


(здесь $\dot{\text{A}}$ это $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ или $\dot{\text{O}}\text{H}$)



(здесь $\dot{\text{B}}$ — это $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ или $\dot{\text{C}}\text{HO}$).

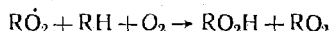
Реакция (VII.57) также не является основной реакцией превращения SO . Главным путем, по которому расходуется SO , является его цепное окисление по схеме



Наряду с цепным превращением промежуточных веществ, обусловливающих вырожденное разветвление цепей, в ряде случаев возможны и другие пути превращения их в более устойчивые продукты без участия в этих процессах свободных радикалов.

Таким образом, реакции с вырожденным разветвлением цепей, как правило, являются сложными процессами. В этих процессах вместе с основной цепной реакцией образования продукта, обусловливающего вырожденное разветвление, происходят цепные и молекулярные процессы его дальнейшего превращения. Поэтому количественное описание кинетики реакции требует рассмотрения сложной схемы с большим числом различных элементарных стадий.

Рассмотрение качественных закономерностей протекания цепных реакций с вырожденным разветвлением цепей можно провести на примере модельной цепной реакции с одним активным центром, концентрация которого будет в дальнейшем обозначаться через n . Фактически именно таким образом развивается, например, низкотемпературное окисление углеводородов, если давление кислорода достаточно велико. В этом случае каждый образовавшийся свободный радикал $\dot{\text{R}}$ практически мгновенно реагирует с молекулой O_2 с образованием $\text{R}\dot{\text{O}}_2$ и обе стадии можно рассматривать как единый процесс со стехиометрическим уравнением



и скоростью, равной скорости второй, лимитирующей стадии:

$$v = k_2 [\text{RH}][\text{R}\dot{\text{O}}_2] = an.$$

Ниже будет рассмотрена кинетика начальной фазы реакции, на которой можно пренебречь изменением концентрации исходных

веществ, т. е. можно считать величину a постоянной. В этом случае кинетическое уравнение для промежуточного продукта P , обуславливающего вырожденное разветвление, можно записать в виде

$$\frac{dp}{dt} = an - cp \quad (\text{VII.58})$$

(предполагается, что P расходуется только по реакциям первого порядка). Величина cp , как уже указывалось, включает как расходование P на вырожденное разветвление, так и другие пути превращения P , не приводящие к увеличению концентрации свободных радикалов в реакционной смеси. Если обозначить скорость вырожденного разветвления f_p , то для случая, когда в элементарном акте вырожденного разветвления образуется два свободных радикала, скорость расходования P на реакцию вырожденного разветвления равна $1/2 f_p$. Следовательно,

$$c \geq 1/2 f.$$

Уравнение для скорости накопления свободных радикалов, ведущих цепь, при линейном обрыве цепей

$$\frac{dn}{dt} = v_0 + fp - gn,$$

а при квадратичном обрыве цепей

$$\frac{dn}{dt} = v_0 + fp - gn^2.$$

Если считать концентрацию свободных радикалов квазистационарной, то (VII.58) при линейном обрыве цепей имеет вид

$$\frac{dp}{dt} = \frac{a}{g} (v_0 + fp) - cp, \quad (\text{VII.59})$$

а при квадратичном обрыве цепей

$$\frac{dp}{dt} = \frac{a}{\sqrt{g}} \sqrt{v_0 + fp} - cp. \quad (\text{VII.60})$$

Для линейного обрыва цепей отношение a/g есть длина цепи ν . Поэтому (VII.59) можно переписать в виде

$$\frac{dp}{dt} = \nu (v_0 + fp) - cp = \nu v_0 + (\nu f - c) p = \nu v_0 + \varphi p. \quad (\text{VII.61})$$

Это уравнение аналогично уравнению (VII.48) для накопления активных центров в цепной разветвленной реакции. Интегрирование его при $\varphi < 0$ приводит к выражению

$$p = \frac{\nu v_0}{|\varphi|} (1 - e^{-|\varphi| t}).$$

При этом через некоторое время в системе устанавливается квазистационарная концентрация продукта P , равная

$$p_{cs} = \frac{\nu v_0}{|\varphi|} = \frac{a v_0}{gc - af}.$$

При $\varphi > 0$ интегрирование (VII.61) приводит к выражению

$$p = \frac{vc_0}{\varphi} (e^{\varphi t} - 1),$$

которое при достаточно большом t ($t \gg 1/\varphi$) принимает вид

$$p = \frac{vc_0}{\varphi} e^{\varphi t}. \quad (\text{VII.62})$$

На рис. 108 приведена кинетическая кривая прироста давления Δp в ходе окисления этана. Видно, что начальный участок кривой в координатах $\ln \Delta p, t$ в соответствии с (VII.62) изображается прямой линией. Из наклона этой прямой нетрудно найти φ , которое в рассмотренном случае составляет $1,53 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$.

Таким образом, как и в случае разветвленных цепных реакций, в реакциях с вырожденным разветвлением цепей возможно два режима протекания процесса — квазистационарный и автоускоренный. Условием протекания процесса с автоускорением является выполнение неравенства

$$v > c/f. \quad (\text{VII.63})$$

Интегрирование уравнения (VII.60) для квадратичного обрыва цепей приводит к громоздкому выражению, которое в общем случае не позволяет выразить зависимость p от t в явном виде. Нетрудно, однако, показать, что и в этом случае в зависимости от соотношений между кинетическими параметрами накопление P может происходить либо с начальным автоускорением, либо без автоускорения. Для этого достаточно определить знак второй производной

$$\frac{d^2 p}{dt^2} = \left(\frac{af}{2\sqrt{gVv_0 + fp}} - c \right) \frac{dp}{dt}$$

в начальный момент времени. Поскольку первая производная dp/dt положительна, то знак второй производной при $t = 0$ определяется знаком первого множителя при $t = 0$, т. е. при $p = 0$. Следовательно, накопление P пойдет с автоускорением при

$$\frac{af}{2\sqrt{v_0 g}} > c. \quad (\text{VII.64})$$

При обратном знаке неравенства накопление P с самого начала реакции будет замедляться.

Если $af/2\sqrt{v_0 g} \gg c$, то на начальном участке кинетической кривой накопления P можно пренебречь в уравнении (VII.60) величи-

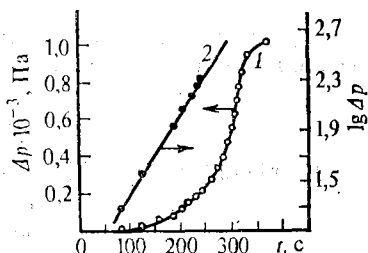


Рис. 108. Зависимость изменения давления Δp (1) и $\lg \Delta p$ (2) от времени в реакции окисления этана при 610°C (по данным А. А. Ковальского, П. Я. Садовникова, Н. М. Чиркова)

ной *ср.* Тогда интегрирование (VII.60) приводит к выражению

$$\sqrt{v_0 + fp} - \sqrt{v_0} = \frac{af}{2\sqrt{g}} t$$

или в виде, разрешенном относительно ρ ,

$$\rho = \frac{v_0}{f} \left[\left(\frac{af}{2\sqrt{v_0g}} t + 1 \right)^2 - 1 \right].$$

При достаточно больших t ($t \gg 2\sqrt{v_0g}/af$)

$$\rho \approx \frac{a^2 f}{4g} t^2. \quad (\text{VII.65})$$

Таким образом, в реакциях с вырожденным разветвлением и квадратичным обрывом цепей даже при скорости разветвления, намного превышающей скорость зарождения цепей, накопление продукта, обусловливающего вырожденное разветвление, идет не по экспоненциальному закону, как при линейном обрыве, а по параболическому. При таком законе автоускорение выражено значительно менее резко.

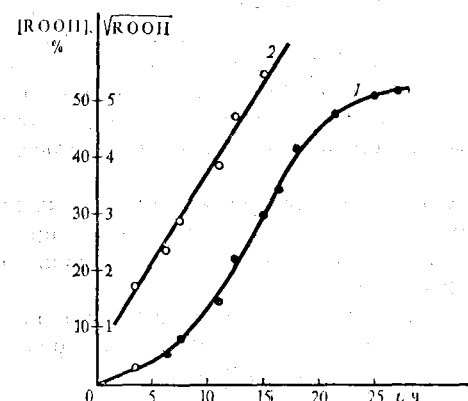


Рис. 109. Кинетическая кривая накопления гидроперекиси при окислении изопропилбензола при 105 °С в координатах $[\text{ROOH}]$, t (1) и $\sqrt{[\text{ROOH}]}$, t (2) (по данным Д. К. Толочко)

На рис. 109 приведена кинетическая кривая накопления гидронерекиси при окислении изопропилбензола. В соответствии с (VII.65) начальный участок кривой в координатах $\sqrt{[\text{ROOH}]}$ — t изображается прямой линией.

В реакции с квадратичным обрывом цепей в начальный момент времени (в отсутствие вырожденного разветвления) длина цепи равна

$$v_0 = \frac{a}{gn} = \frac{a}{g\sqrt{v_0/g}} = \frac{a}{\sqrt{gv_0}}.$$

Поэтому условие существования начального автоускорения (VII.64) можно записать в виде

$$v_0 > 2cf,$$

аналогичном условию (VII.63) в случае линейного обрыва цепей.

Предельные (критические) явления в разветвленных и вырожденно-разветвленных цепных реакциях

Как уже указывалось, в цепных разветвленных реакциях изменение концентрации свободных радикалов n в зависимости от соотношения между скоростью разветвления f и скоростью обрыва цепей g может описываться двумя различными законами. При $f < g$ ($\varphi = f - g < 0$) в соответствии с (VII.47) устанавливается стационарная концентрация свободных радикалов и реакция идет с постоянной скоростью, которая в ряде случаев оказывается неизмеримо малой. При $f > g$ ($\varphi > 0$) в соответствии с (VII.48) свободные радикалы накапливаются по экспоненциальному закону, скорость реакции также возрастает экспоненциально и происходит цепное воспламенение реакционной смеси.

Переход от условия $f < g$ к условию $f > g$ может произойти при незначительном изменении одного из параметров, определяющих скорости обрыва или разветвления цепей: давления, температуры, состава реакционной смеси, размера реакционного сосуда и др. В этом случае незначительное изменение этого параметра приводит к переходу от медленного квазистационарного процесса к быстрому взрывному или наоборот. Явления, состоящие в резком изменении кинетики реакции при незначительном изменении условий ее протекания, получили в химической кинетике название *предельных* или *критических явлений*.

Наличие критических явлений — характерная черта цепных разветвленных реакций. Обнаружение этих явлений в реакции окисления фосфора привело в свое время Н. Н. Семенова к созданию теории цепных разветвленных реакций.

На примере реакции окисления водорода можно детально рассмотреть условия воспламенения в цепных разветвленных реакциях. Условие воспламенения можно записать в виде

$$k_3 [\text{O}_2] [\text{M}] - 2k_2 [\text{O}_2] + k_4 < 0. \quad (\text{VI} 66)$$

Если обозначить через γ долю кислорода в смеси, а также учесть, что коэффициент диффузии обратно пропорционален давлению $D = D_0/p$, и воспользоваться формулой (VII.13) для константы скорости обрыва цепей на стенке, то для окисления водорода в цилиндрическом сосуде условие воспламенения принимает вид

$$k_3 \gamma p^2 - 2k_2 \gamma p + \frac{1}{\frac{2\rho}{\varepsilon \bar{u}} + \frac{\rho^2 p}{8D_1}} < 0.$$

Это условие в кинетической области сводится к неравенству

$$k_3 \gamma p^2 - 2k_2 \gamma p + \frac{\varepsilon \bar{u}}{2\rho} < 0,$$

а в диффузионной области — к неравенству

$$k_3 \gamma p^4 - 2k_2 \gamma p^2 + \frac{8D_0}{\rho^2} < 0.$$

Нетрудно видеть, что как при достаточно больших, так и при достаточно малых p неравенство не выполняется и, следовательно, цепное воспламенение невозможно.

Цепное воспламенение либо вообще неосуществимо при данных значениях температуры, составе смеси и размере реакционного сосуда, либо происходит в ограниченном диапазоне давлений. Таким образом, если цепное воспламенение возможно, то существуют два предела воспламенения — нижний и верхний.

Существование *нижнего предела воспламенения* связано с тем, что скорость реакции разветвления пропорциональна давлению и поэтому падает с уменьшением давления, в то время как скорость обрыва цепей на стенке в кинетической области не зависит от давления, а в диффузионной даже растет с уменьшением давления. Поэтому при достаточно малых давлениях скорость обрыва цепей на стенке неизбежно окажется больше скорости разветвления цепей и реакция окисления перейдет на квазистационарный режим.

Существование *верхнего предела воспламенения* связано с тем, что при достаточно больших давлениях обрыв цепей в объеме, скорость которого пропорциональна квадрату давления, начинает преобладать над разветвлением, скорость которого пропорциональна первой степени давления.

Наличие двух пределов воспламенения — нижнего и верхнего — характерно для многих известных в настоящее время цепных разветвленных реакций.

В случае окисления водорода при не очень высоких давлениях положение пределов воспламенения определяется из уравнения

$$k_5 \gamma p^2 - 2k_2 \gamma p + \frac{\varepsilon \bar{ii}}{2\rho} = 0, \quad (\text{VII.67})$$

если обрыв цепей на стенке происходит в кинетической области, или из уравнения

$$k_5 \gamma p^3 - 2k_2 \gamma p^2 + \frac{8D_0}{\rho^2} = 0, \quad (\text{VII.68})$$

если обрыв цепей на стенке происходит в диффузионной области.

Если уравнение (VII.67) или (VII.68) имеет два корня — p_1 и p_2 , то это означает, что при некотором значении p , лежащем между p_1 и p_2 , стоящий в левой части трехчлен $f(p)$ имеет минимум. Точка минимума может быть найдена из условия

$$\frac{d}{dp} f(p) = 0.$$

Для кинетической области это дает

$$p_{\min} = k_2 / k_5, \quad (\text{VII.69})$$

а для диффузионной области

$$p_{\min} = 4k_2 / (3k_5). \quad (\text{VII.70})$$

Если существует какая-либо область значений p , в которой $f(p) < 0$ (т. е. если существуют пределы воспламенения), то тем

более $f(p_{\min}) < 0$. Таким образом, подставив (VII.69) в (VII.67) или (VII.70) в (VII.68), можно получить условия существования пределов воспламенения при обрыве цепей на стенке в кинетической области

$$\frac{\epsilon \bar{u} k_5}{2\rho \gamma k_2^2} < 1 \quad (\text{VII.71})$$

и в диффузионной области

$$\frac{27D_0 k_5^2}{4\rho^2 \gamma k_2^4} < 1. \quad (\text{VII.72})$$

Среди величин, определяющих условия существования воспламенения, наиболее резко изменяется с температурой константа скорости разветвления k_2 , так как реакция разветвления имеет энергию активации 63 кДж/моль. Поэтому выражения, стоящие в левой части неравенств (VII.71) и (VII.72), уменьшаются с ростом температуры. Следовательно, при достаточно малой температуре они окажутся больше единицы и цепное воспламенение смеси данного состава окажется неосуществимым ни при каких давлениях. Лишь начиная с температуры, при которой

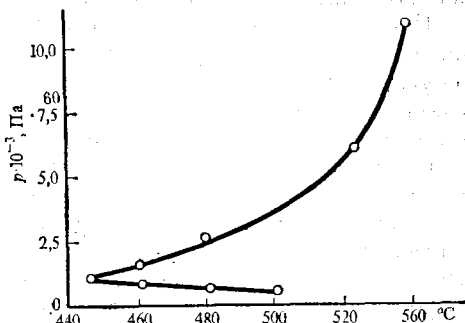


Рис. 110. Полуостров воспламенения смеси водорода с кислородом (по данным Д. И. Коппа, А. А. Ковальского, А. В. Загулина, Н. Н. Семенова)

$$\frac{\epsilon \bar{u} k_5}{2\rho \gamma k_2^2} = 1 \quad (\text{VII.73})$$

или

$$\frac{27D_0 k_5^2}{4\rho^2 \gamma k_2^4} = 1, \quad (\text{VII.74})$$

цепное воспламенение становится возможным.

При заданных γ , β , ϵ уравнения (VII.67) и (VII.68) дают зависимость пределов воспламенения от температуры. Кривая, изображающая графически эту зависимость в координатах T , p , ограничивает область значений p и T , при которых происходит цепное воспламенение. Эта область благодаря своей форме получила название *полуострова воспламенения*, а ее крайняя левая точка, определяемая условием (VII.73) или (VII.74), называется *мысом полуострова воспламенения*. На рис. 110 приведен полуостров воспламенения смеси водорода с кислородом $\text{H}_2 + \text{O}_2$.

При температурах, значительно больших температуры, соответствующей мысу полуострова воспламенения, расстояние между верхним и нижним пределом велико и можно считать, что на нижнем пределе пренебрежимо мала скорость обрыва цепей в объеме, а на верхнем пределе пренебрежимо мала скорость обрыва цепей на стенке.

Это приводит в случае реакции окисления водорода к следующим простым выражениям для нижнего предела:

а) в кинетической области

$$p_1 = \frac{\varepsilon \bar{n}}{4k_2 \rho \gamma}; \quad (\text{VII.75})$$

б) в диффузионной области

$$p_1 = \frac{2}{\rho} \sqrt{\frac{D_0}{k_2 \gamma}} \quad (\text{VII.76})$$

и для верхнего предела

$$p_2 = 2k_2/k_3. \quad (\text{VII.77})$$

Выражая суммарное давление на нижнем пределе через концентрацию кислорода в смеси $[O_2]_1 = \gamma p_1$, можно записать (VII.76) в виде

$$[O_2]_1 = \frac{2}{\rho} \sqrt{D_0/k_2} \sqrt{\gamma}.$$

Из этой формулы следует, что в случае, когда обрыв цепей происходит в диффузионной области, парциальное давление кислорода на нижнем пределе падает с уменьшением доли кислорода в смеси. В этом случае добавление к смеси $H_2 + O_2$ инертного газа будет уменьшать нижний предел и может привести к тому, что смесь, находящаяся в исходном состоянии вне полуострова воспламенения, под нижним пределом, попадет внутрь полуострова и воспламенится.

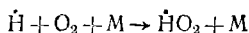
Из формул (VII.75) и (VII.76) следует также, что давление на нижнем пределе воспламенения обратно пропорционально размерам реакционного сосуда (ρ — радиус сосуда).

Зависимость нижнего предела воспламенения смеси при 585 °С от диаметра реакционного сосуда d

d , мм	5,8	10,2	15,7	21,0	30,0
p_1 , Па	70,6	44,0	40,0	23,0	17,3
$p_1 d$	409	449	628	532	519

Из приведенных данных видно, что произведение $p_1 d$ мало изменяется при изменении d в пять раз.

Давление на верхнем пределе воспламенения, согласно (VII.77), определяется только константами скорости разветвления и обрыва цепи на молекулах O_2 и не зависит от размеров реакционного сосуда. Зависимость верхнего предела воспламенения от состава смеси (в частности, от давления инертного газа) определяется только эффективностью молекул различных газов в реакции обрыва цепи при тройных соударениях:



Наличие полуостровов воспламенения, аналогичных полуострову воспламенения при окислении H_2 , наблюдается при окисле-

нии силана, CS_2 , PH_3 и др. На рис. 111 приведены области воспламенения для смесей $\text{SiH}_4 + \text{O}_2$ разного состава. Оба предела воспламенения и положение мыса воспламенения зависят от состава смеси.

Условие воспламенения (VII.66) для реакции $\text{H}_2 + \text{O}_2$ не включает скорости зарождения цепей. В рассмотренном приближении скорость зарождения цепей не должна влиять на положение области воспламенения. Нетрудно видеть, что к такому выводу изложенная теория приводит в результате того, что процессы обрыва и разветвления цепей предполагаются линейными относительно концентрации свободных радикалов и не учитываются процессы, квадратичные по концентрации свободных радикалов, т. е. процессы взаимодействия свободных радикалов друг с другом

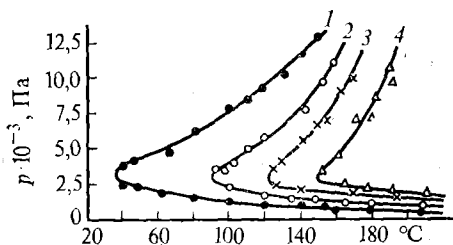


Рис. 111. Область воспламенения смеси $\text{SiH}_4 + \text{O}_2$ при различном содержании SiH_4 (%) (по данным П. С. Шантаровича):

1 — 49; 2 — 39; 3 — 30; 4 — 14

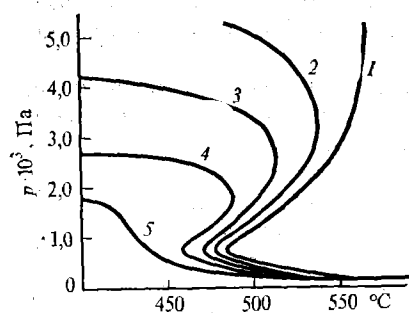


Рис. 112. Расширение области воспламенения смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ под влиянием электрического разряда различной интенсивности (по данным Г. Горчакова, Ф. А. Лаврова):

1 — область самовоспламенения; 2—5 — области воспламенения при различных возрастающих мощностях разряда

разряда различной интенсивности. Разряд является мощным источником свободных атомов и радикалов и приводит к резкому возрастанию скорости зарождения цепей. В этом случае область воспламенения значительно расширяется.

Таким образом, при очень высоких скоростях зарождения условие воспламенения (VII.66) перестает выполняться и при выводе условия воспламенения необходимо учитывать взаимодействие цепей.

предполагаются линейными относительно концентрации свободных радикалов и не учитываются процессы, квадратичные по концентрации свободных радикалов, т. е. процессы взаимодействия свободных радикалов друг с другом — процессы взаимодействия цепей. Предполагается, что каждая цепь развивается независимо от других, а следовательно, будет ли такая цепь конечной или бесконечной, как в нестационарном самоускоряющемся процессе, определяется только соотношением между константами скорости различных стадий цепного процесса, но не числом цепей.

Между тем опыт показывает, что в ряде случаев область воспламенения расширяется при увеличении скорости зарождения. Примером может служить приведенное на рис. 112 расширение области воспламенения смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ под влиянием

К выводу о существовании взаимодействия цепей приводят также данные по распространению холодного пламени в бедных сероуглеродом смесях сероуглерода с воздухом.

В большинстве случаев распространение пламени является тепловым процессом — горячий слой передает тепло близлежащим холодным слоям и нагревает их до температуры воспламенения. В смесях CS_2 с воздухом воспламенение оказывается возможным при столь низких содержаниях CS_2 (0,03 %), что даже полное сгорание смеси в адиабатических условиях (при полном отсутствии теплоотвода) не может существенно повысить температуру смеси. Таким образом, тепловое распространение пламени в таких

смесях невозможно. Между тем опыт показывает, что если поместить смесь CS_2 с воздухом, находящуюся вне области цепного самовоспламенения, в длинную трубку и нагреть один конец трубки до температуры цепного воспламенения, то по трубке распространяется пламя. Область значений p и T , при которых пламя может распространяться в смесях CS_2 — воздух (область распространения пламени), как видно из рис. 113, значительно шире области самовоспламенения той же смеси.

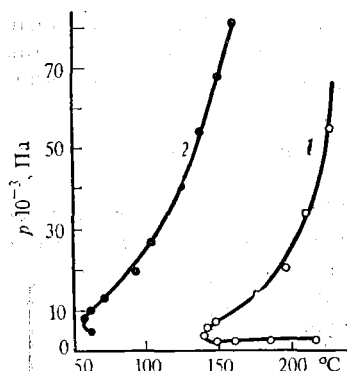


Рис. 113. Область воспламенения (1) и область распространения пламени (2) для воздушной смеси, содержащей 0,03 % CS_2 (по данным В. Г. Воронкова, Н. Н. Семенова)

Так как тепловое распространение пламени в условиях этих опытов исключено, то остается предположить, что воспламенение происходит за счет диффузии свободных радикалов из области,

в которой произошло воспламенение, в ближайшие слои. Из изложенного выше ясно, однако, что увеличение концентрации свободных радикалов, т. е. увеличение скорости зарождения в смеси, находящейся вне области самовоспламенения, не может привести к воспламенению, если не происходит взаимодействия цепей.

В обоих рассмотренных случаях область воспламенения расширяется при увеличении скорости зарождения цепей. Это означает, что взаимодействие цепей приводит к ускорению процесса разветвления. В этом случае принято говорить, что имеет место *положительное взаимодействие цепей*.

Математический анализ вопроса о положительном взаимодействии цепей проще всего может быть проведен на примере модельной цепной разветвленной реакции с одним активным центром. При положительном взаимодействии цепей к реакциям линейного разветвления и обрыва цепей следует добавить реакцию квадратичного разветвления цепей. Дифференциальное уравнение для накоп-

ления активных центров в этом случае имеет вид

$$\frac{dn}{dt} = v_0 + (f - g)n + bn^2, \quad (\text{VII.78})$$

где слагаемое bn^2 учитывает квадратичное разветвление.

Целное воспламенение имеет место, если при увеличении n величина dn/dt не обращается в нуль, т. е. если трехчлен, стоящий в правой части дифференциального уравнения (VII.78), положителен при любых положительных значениях n . Это, естественно, возможно, если $f > g$, т. е. если линейное разветвление преобладает над линейным обрывом цепей. Однако за счет квадратичного разветвления смесь может воспламеняться в случае $f < g$.

Условие воспламенения можно найти как условие, при котором трехчлен даже в точке минимума положителен. Так как минимум dn/dt имеет место при $n = (g - f)/2b$, то это условие можно записать в виде

$$v_0 + (f - g) \frac{g - f}{2b} + b \frac{(g - f)^2}{(2b)^2} > 0 \text{ или } g < f + \sqrt{4bv_0}.$$

Таким образом, за счет слагаемого $\sqrt{4bv_0}$ при достаточно больших значениях v_0 смесь, у которой $g > f$, т. е. смесь, при малых скоростях зарождения находящаяся вне области воспламенения, может оказаться внутри области воспламенения. Это и означает, что область воспламенения расширяется с увеличением скорости зарождения цепей.

Предельные явления могут наблюдаться и в реакциях с вырожденным разветвлением цепей, так как и в этом случае реакция может протекать в квазистационарном режиме и в режиме с начальным автоускорением. Поскольку более резко смена режимов проходит при линейном обрыве цепей, когда автоускорение идет по экспоненциальному закону, то наиболее четко выраженных критических явлений в вырожденно-разветвленных цепных реакциях следует ожидать либо в газовой фазе при обрыве цепей на стенке, либо в жидкой фазе в присутствии ингибиторов.

Существование предельных условий — критического диаметра реакционного сосуда и критического давления — наблюдалось при окислении в газовой фазе арсина и ряда углеводородов (CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , C_3H_8 , C_3H_6).

В качестве примера критического явления в жидкой фазе в вырожденно-разветвленных реакциях на рис. 114 приведена зависимость периода индукции окисления n -декана, катализированного

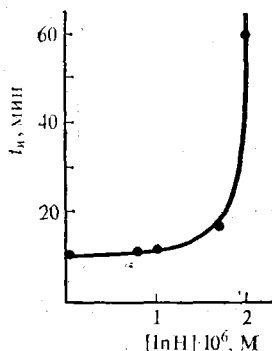


Рис. 114. Увеличение периода индукции при введении α -нафтола в n -декан, окисляющийся при 90°C в присутствии ацетата кобальта ($3,24 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) в ледяной уксусной кислоте (по данным А. Б. Гариной, Г. В. Корниенко)

солью кобальта, от концентрации ингибитора — α -нафтола. Видно, что при концентрации ингибитора около $2 \cdot 10^{-6}$ М наблюдается резкое увеличение периода индукции, связанное с изменением режима процесса.

Критические явления связаны с существованием двух резко различающихся режимов протекания процесса. Поэтому они могут наблюдаться в открытых системах, если химический процесс достаточно сложен и у него существует несколько стационарных состояний. Как уже отмечалось в § 7 гл. V, если существует два или более различных стационарных режима протекания одного и того же процесса в открытой системе, то при одних и тех же внешних условиях, составе подаваемой в реактор смеси и объемной скорости ее подачи система будет приходить в то или иное состояние в зависимости от состава исходной смеси в реакторе.

В качестве примера можно рассмотреть реакцию окисления углеводородов в реакторе идеального смешения объемом V при подаче в реактор окисляемого углеводорода, содержащего ингибитор In в концентрации $[\text{In}]^0$. В обозначениях, принятых выше для реакции с вырожденным разветвлением цепей, систему дифференциальных уравнений, описывающих изменение концентрации активных центров, продукта окисления — гидроперекиси, на котором осуществляется вырожденное разветвление, и ингибитора, расходуемого в реакции с активными центрами, можно записать в виде (см. V.144)

$$\frac{dn}{dt} = v_0 + 2fp - k_i [\text{In}] n - gn^2 - \frac{u}{V} n,$$

$$\frac{dp}{dt} = an - fp - \frac{u}{V} p,$$

$$\frac{d[\text{In}]}{dt} = \frac{u}{V} [\text{In}]^0 - k_i [\text{In}] n - \frac{u}{V} [\text{In}].$$

Концентрация углеводорода предполагается постоянной (она входит в множитель a), т. е. рассматриваются неглубокие степени превращения.

В стационарном режиме, когда производные dp/dt и $d[\text{In}]/dt$ равны нулю, можно выразить концентрацию активных центров через стационарные концентрации гидроперекиси и ингибитора и записать первое уравнение в виде

$$\frac{dn}{dt} = v_0 + \frac{2afn}{f + u/V} - \frac{k_i \frac{u}{V} [\text{In}]^0 n}{k_i n + u/V} - gn^2 - \frac{u}{V} n$$

или, после несложных преобразований,

$$\frac{dn}{dt} = \left[-k_i gn^3 + \left(\frac{2afk_i}{f + u/V} - g \frac{u}{V} - k_i \frac{u}{V} \right) n^2 - \left(\frac{u^2}{V^2} + k_i \frac{u}{V} [\text{In}]^0 - k_i v_0 - \frac{2af}{f + u/V} \frac{u}{V} \right) n + v_0 \frac{u}{V} \right] / \left(k_i n + \frac{u}{V} \right). \quad (\text{VII.79})$$

Следовательно, стационарный режим наступает при концентрации активных центров, равной одному из корней кубического полинома, стоящего в числителе выражения (VII.79). В определенных диапазонах значений параметров a , f , g , v_0 , k_i , u/V , $[\text{In}]^0$ полином может иметь три положительных корня $n = n_i$ ($i = 1, 2, 3$). Нетрудно показать, что в этом случае существует два устойчивых стационарных режима.

Действительно, для того чтобы стационарный режим был физически реализуем, недостаточно, чтобы производные по концентрациям компонентов реакцион-

ной смеси обратились в ноль. Режим должен обладать устойчивостью, т. е. малые отклонения концентраций от стационарных значений должны возвращать систему в стационарное состояние. При малом отклонении концентрации активных центров от значения n_i , Δn величина dn/dt изменится, перестанет быть равной нулю и примет значение

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_{n=n_i+\Delta n} = \left(\frac{dn}{dt}\right)_{n=n_i} + \left[\frac{d}{dn}\left(\frac{dn}{dt}\right)\right]_{n=n_i} \Delta n = \left[\frac{d}{dn}\left(\frac{dn}{dt}\right)\right]_{n=n_i} \Delta n,$$

поскольку по определению стационарного режима $(dn/dt)_{n=n_i} = 0$. Нетрудно убедиться, что режим будет устойчивым, если выполняется неравенство

$$\left[\frac{d}{dn}\left(\frac{dn}{dt}\right)\right]_{n=n_i} < 0. \quad (\text{VII.80})$$

Действительно, в этом случае при $\Delta n > 0$ производная dn/dt будет отрицательна, т. е. начнется процесс, приводящий к уменьшению концентрации активных центров, возвращающий систему в исходное стационарное состояние. Точно так же при $\Delta n < 0$ производная будет положительна и процесс пойдет в сторону увеличения концентрации активных центров, т. е. опять будет направлен в сторону стационарного состояния. Если же знак неравенства (VII.80) будет противоположным, то ничтожное отклонение n от стационарного значения приведет к возникновению процесса, уводящего систему в сторону от состояния с $n = n_i$, т. е. такое состояние практически нереализуемо (неустойчиво).

Поскольку знаменатель выражения (VII.79) мало изменяется при небольшом изменении n , для выявления устойчивых состояний вместо функции dn/dt можно рассматривать числитель выражения (VII.79), который можно записать в виде

$$f(n) = (n_1 - n)(n_2 - n)(n_3 - n). \quad (\text{VII.81})$$

Следовательно,

$$\frac{df}{dn} = -(n_1 n_2 + n_1 n_3 + n_2 n_3) + 2(n_1 + n_2 + n_3)n - 3n^2.$$

Значения производной df/dn при $n = n_i$ равны

$$\begin{aligned} \left(\frac{df}{dn}\right)_{n=n_1} &= -(n_1 n_2 + n_1 n_3 + n_2 n_3) + 2(n_1 + n_2 + n_3)n_1 - 3n_1^2 = \\ &= n_1 n_2 + n_1 n_3 - n_2 n_3 - n_1^2 = (n_2 - n_1)(n_1 - n_3) \end{aligned}$$

и аналогично

$$\left(\frac{df}{dn}\right)_{n=n_2} = (n_1 - n_2)(n_2 - n_3),$$

$$\left(\frac{df}{dn}\right)_{n=n_3} = (n_1 - n_3)(n_3 - n_2).$$

Полагая для определенности, что $n_1 < n_2 < n_3$, нетрудно убедиться, что значения производной, соответствующие наибольшему и наименьшему корням, отрицательны, т. е. существует два устойчивых стационарных режима.

Из (VII.81) вытекает, что если $n < n_1$, то $dn/dt > 0$ и, следовательно, в системе, в которой в момент начала подачи реакционной смеси $n < n_1$, пойдет нарастание концентрации активных центров до значения n_1 , т. е. система придет в стационарное состояние с низким значением стационарной концентрации активных центров, а тем самым с низкой стационарной концентрацией гидроперекиси. То же произойдет, если в начальный момент $n_1 < n < n_2$. При этом $f(n)$ и тем самым dn/dt отрицательна и начнется уменьшение концентрации активных центров и гидроперекиси. Если же $n > n_2$, то аналогичные рассуждения показывают, что система придет в стационарное состояние с высокой концентрацией активных центров ($n = n_3$) и гидроперекиси. Следовательно, если система находится вблизи состояния с $n = n_2$, то небольшие изменения условий протекания процесса, например небольшое изменение концентрации $[\text{In}]^0$, может перевести систему из области, соответствующей одному стационарному режиму, в область, соответствующую другому режиму, т. е. резко изменить направление процесса.

На рис. 115 приведены данные по окислению этилбензола в реакторе идеального смешения при подаче в реактор этилбензола, содержащего α -нафтол. При проведении этого эксперимента после достижения системой стационарного состояния в подаваемой смеси изменялась концентрация α -нафтола и процесс проводился до установления нового стационарного режима. На рисунке приведена полученная зависимость стационарной концентрации гидроперекиси от концентрации α -нафтола в подаваемой в реактор смеси $[In]^0$. При этом в серии экспериментов, проведенных с последовательным увеличением $[In]^0$, процесс переходил на режим с низкой концентрацией гидроперекиси лишь при концентрации $[In]^0 = 0,15 \text{ M}$. В то же время при последующем постоянном уменьшении концентрации ингибитора процесс возвращался на режим с высокой стационарной концентрацией гидроперекиси лишь после достижения значения $[In]^0 = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. Таким образом, в интервале значений $[In]^0 = 4 \cdot 10^{-5} \div 0,15 \text{ M}$ в реакторе при одних и тех же условиях проведения процесса устанавливался различный режим в зависимости от того, была ли в начале процесса концентрация гидроперекиси в реакторе высокой (в серии опытов с постепенно нарастающим значением $[In]^0$) или низкой (в серии с убывающей $[In]^0$).

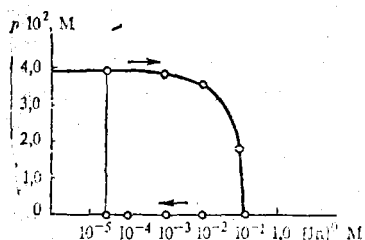


Рис. 115. Зависимость стационарной концентрации гидроперекиси этилбензола при окислении этилбензола в реакторе идеального смешения при 128°C от концентрации ингибитора (α -нафтола) в подаваемой смеси; скорость подачи смеси $u/V = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ (стрелками указано направление изменения концентрации ингибитора) (по данным М. Л. Белой, А. Л. Полежаева, И. П. Скибиды, Д. С. Чернавского).

торе высокой (в серии опытов с постепенно нарастающим значением $[In]^0$) или низкой (в серии с убывающей $[In]^0$).

§ 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ СКОРОСТИ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ СТАДИЙ В ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЯХ

Независимое определение констант скорости всех элементарных стадий цепных реакций возможно в случае, если система описана полно, т. е. если могут быть измерены все независимые концентрации исходных веществ и продуктов реакции и концентрации активных центров. Так, константа скорости продолжения цепи в реакции окисления может быть рассчитана, если известны скорость расщепления углеводорода RH и стационарная концентрация RO_2 :

$$v^{(RH)} = k_2 [RH] [RO_2]$$

Однако практически такая ситуация встречается довольно редко, так как существующие методы в большинстве случаев не позволяют измерять сравнительно низкие концентрации активных частиц в реакции.

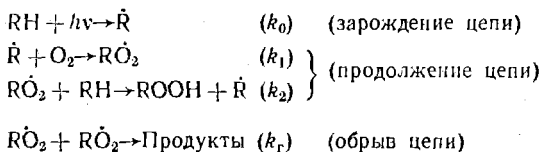
При неполном описании системы элементарные константы скорости отдельных стадий могут быть определены только с использованием данных, полученных в нестационарных условиях. При выполнении в системе условий квазистационарности из схемы процесса по кинетике накопления и расщепления сравнительно устойчивых продуктов реакции можно определить только комбинации констант.

Для цепных реакций, протекающих по кинетическому закону реакций простых типов, из данных по кинетике расходования исходных веществ можно определить порядок реакции и эффективную константу скорости процесса, пользуясь соотношениями (VII.23) — (VII.26). Последняя представляет собой комбинацию констант скорости лимитирующей стадии продолжения, зарождения и обрыва цепи: $k = k_i k_0 / k_r$ (для линейного обрыва цепи) или $k_i \sqrt{k_0} / \sqrt{k_r}$ (для квадратичного обрыва цепи).

Если обрыв цепей в цепном процессе осуществляется при участии не одного, а нескольких типов свободных радикалов (как, например, в схеме на с. 375), из кинетических данных также можно определить комбинации констант. Так, по формуле (VII.32) из зависимости v от концентраций O_2 в РН можно определить отношения констант $k_2 \sqrt{k_0} / \sqrt{k_3}$, $\sqrt{k_1 k_2 k_0} / \sqrt{k_4}$ и $k_1 \sqrt{k_0} / \sqrt{k_5}$. Первое и последнее из этих соотношений характеризуют реакции продолжения и обрыва цепей перекисными и алкильными радикалами соответственно, а второе — реакцию перекрестной рекомбинации перекисных и алкильных радикалов.

Отношения констант k_i / k_r и $k_i / \sqrt{k_r}$ могут быть определены, если реакцию проводить в присутствии инициатора, константа скорости распада которого на свободные радикалы известна. При исследовании цепных реакций в жидкой фазе, в частности реакций окисления, в качестве инициаторов удобно использовать перекись бензонла $C_6H_5COOOCC_6H_5$ [$k_0 = 3 \cdot 10^{13} \exp(-121/RT) \text{ c}^{-1}$] или азобутиронитрил $N \equiv C - C(CH_3)_2 N = NC(CH_3)_2 - C \equiv N$ [$k_0 = 10^{15} \exp(-129/RT) \text{ c}^{-1}$]. В этом случае $v_0 = k_0 [I]$, где I — инициатор. Определяя скорость реакции при известном v_0 , можно найти k_i / k_r или $k_i / \sqrt{k_r}$. Можно также в ряде случаев использовать фотохимическое инициирование, если известен квантовый выход для образования свободных радикалов.

В качестве примера можно рассмотреть фотохимическое окисление дибензилового эфира $(C_6H_5CH_2)_2O$ в жидкой фазе молекулярным кислородом. Эта реакция развивается по схеме



Кинетическое уравнение реакции, согласно формуле (VII.24), в которой принято $A_1 = RH$, $k_1 = k_2$, имеет вид

$$v = \frac{k_2}{\sqrt{2k_r}} \sqrt{v_0} [RH].$$

При интенсивности облучения $6 \cdot 10^{19}$ квант/($m^2 \cdot c$) скорость зарождения цепей составляет $v_0 = 9 \cdot 10^{-8} \text{ M} \cdot \text{c}^{-1}$, а скорость реакции $v = 9,5 \cdot 10^{-8} \text{ M} \cdot \text{c}^{-1}$. Концентрация дибензилового эфира равна 5 М.

Отсюда нетрудно получить

$$\frac{k_2}{\sqrt{k_T}} = \frac{\sqrt{2 \cdot 9,5 \cdot 10^{-6}}}{\sqrt{9 \cdot 10^{-8} \cdot 5}} = 8,9 \cdot 10^{-3} \text{M}^{-1/2} \cdot \text{c}^{-1/2}$$

Из этих же данных можно определить длину цепи реакции, которая в рассматриваемом случае равна $\nu = \nu/\nu_0 = 105$.

В общем случае для определения констант скорости всех элементарных стадий целного процесса по крайней мере некоторые из этих констант должны быть определены независимо с помощью специальных методов. Такие методы развиты в основном применительно к реакциям образования свободных радикалов (зарождение и разветвление цепи) и обрыва цепи. Ниже кратко рассмотрены основные из этих методов.

Определение констант скорости зарождения и вырожденного разветвления цепи

Количественное исследование механизма зарождения и вырожденного разветвления цепи может проводиться, по существу, с помощью одних и тех же методов.

Основная группа методов, использующихся для изучения скоростей образования свободных радикалов в процессах с вырожденным разветвлением цепи (главным образом в жидкой фазе), включает введение в систему ингибиторов свободнорадикальных процессов с последующим измерением скорости расходования ингибитора или кинетики ингибированной реакции.

Если ингибитор не принимает участия в реакции продолжения цепи, кинетика его расходования описывается уравнением (VII.36) и по скорости расходования ингибитора непосредственно может быть измерена скорость зарождения цепи. При известном механизме

образования свободных радикалов это позволяет легко вычислить константу скорости зарождения или вырожденного разветвления цепи в изучаемом процессе.

На рис. 116 приведена кинетика расходования α -нафтола при окислении кислородом *n*-декана при 150 °С. Из графика видно, что расходование ингибитора идет с постоянной скоростью. Из этой зависимости непосредственно можно определить скорость расходования α -нафтола и, тем самым, скорость иницирования, равную $2,05 \cdot 10^{-8} \text{M} \cdot \text{c}^{-1}$.

Скорость иницирования в системе можно определить и не измеряя скорость расходования ингибитора, по величине периода

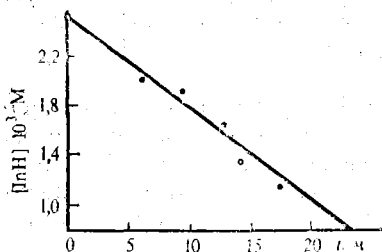


Рис. 116. Кинетическая кривая расходования ингибитора (α -нафтола) при окислении *n*-декана кислородом при 150 °С (по данным З. К. Майзус, В. Н. Яковлевой)

индукции цепной реакции в присутствии ингибитора (если ингибитор при этом не расходуется на побочные реакции), так как в этом случае, согласно (VII.38), $v_0 = [\text{InH}]_0/t_u$.

Возможность использования такого метода можно продемонстрировать на примере реакции полимеризации полистирола при 60 °С в присутствии инициатора азоизобутиронитрила (А). Как видно из рис. 107, в присутствии ингибитора бензохинона (InH) период индукции полимеризации линейно растет с ростом концентрации ингибитора, т. е. ингибитор расходуется только в реакции со свободными радикалами [выполняется уравнение (VII.38)]. Так как скорость распада инициатора $v_0 = k_0 [A]_0$, константа скорости его распада равна

$$k_0 = \frac{[\text{InH}]_0}{[A]_0 t_u}$$

При $[\text{InH}]_0/[A]_0 = 0,5$, $t_u = 10$ ч. Следовательно, константа скорости распада инициатора равна

$$k_0 = 0,5 : (10 \cdot 3600) = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$$

Такая же константа скорости получается из значений t_u при других соотношениях концентраций ингибитора и инициатора.

Для измерения скорости вырожденного разветвления цепи практически используется только первый из методов — измерение скорости расходования ингибитора [уравнение (VII.36)]. Константу скорости вырожденного разветвления можно при этом определить по зависимости скорости разветвления от концентрации продукта, принимающего участие в реакции разветвления цепи.

На рис. 117 показана зависимость скорости расходования ингибитора (скорости образования свободных радикалов) от концентрации гидроперекиси при окислении *n*-декана при 130 °С. Скорость инициирования пропорциональна концентрации гидроперекиси *n*-децила, т. е. вырожденное разветвление есть реакция первого порядка по концентрации гидроперекиси. Это скорее всего реакция (VII.53) или (VII.55). Из наклона прямой легко определяется константа скорости вырожденного разветвления, равная в этом случае $1,9 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$.

Можно определить v_0 , если предварительно найти отношение k_i/k_t в реакции с линейным обрывом цепи или $k_i/\sqrt{k_t}$ в реакции с квадратичным обрывом цепи из эксперимента, проведенного в присутствии инициатора с помощью (VII.23) — (VII.26).

Например, из данных, полученных при окислении 1-метилциклогексена при 55 °С в присутствии перекиси бензоила в качестве инициатора, получается значение $k_2/\sqrt{2k_t} = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ М}^{1/2} \cdot \text{с}^{-1/2}$. При окислении в отсутствие инициатора скорость равна $1,2 \cdot 10^{-6} \text{ М} \cdot \text{с}^{-1}$ при концентрации гидроперекиси $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$. Сле-

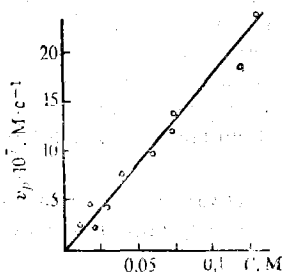


Рис. 117. Зависимость скорости разветвления от концентрации гидроперекиси для реакции окисления *n*-декана в жидкой фазе при 130 °С (по данным Д. Г. Кюффе, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэля)

довательно, скорость вырожденного разветвления по (VII.24) равна

$$v_0 = 2k_3 \frac{v^2}{k_3^2 [\text{RH}]^2} = \frac{v^2}{(k_3/\sqrt{2k_3})^2 [\text{RH}]^2} = \frac{(1,2 \cdot 10^{-6})^2}{(6,5 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 10^2} = 3,37 \cdot 10^{-10} \text{ М} \cdot \text{с}^{-1},$$

а константа скорости вырожденного разветвления

$$k_0 = \frac{v_0}{[\text{ROOH}]} = 1,35 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}.$$

Определение константы скорости разветвления цепей

Константа скорости разветвления цепей может быть определена из данных по кинетике реакции в нестационарном режиме над нижним пределом, когда обрыв цепей происходит преимущественно на стенке и применимо соотношение (VII.52).

Такое определение было проведено для реакции окисления водорода. Соотношение (VII.52) для этой реакции записывается в виде

$$-v^{(\text{O}_2)} = 2k_2 [\text{O}_2] ([\text{O}_2]_0 - [\text{O}_2]) + k_4 [\text{O}_2] \ln \frac{[\text{O}_2]}{[\text{O}_2]_0}. \quad (\text{VII.79})$$

Вследствие быстрого протекания реакции оказалось более удобным измерять не зависимость скорости реакции от текущей концентрации кислорода, а аналогичную зависимость для Δp — изменения давления в ходе реакции. Эта величина равна (здесь и ниже концентрации выражены в единицах давления)

$$\Delta p = [\text{O}_2] - [\text{O}_2]_0 + [\text{H}_2] - [\text{H}_2]_0 + [\dot{\text{H}}] + [\text{H}_2\text{O}]$$

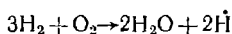
и, так как

$$[\text{H}_2]_0 - [\text{H}_2] = [\dot{\text{H}}]/2 + [\text{H}_2\text{O}],$$

то

$$\Delta p = [\text{O}_2] - [\text{O}_2]_0 + [\dot{\text{H}}]/2. \quad (\text{VII.80})$$

Величина $\Delta p < 0$. Действительно, стехиометрическое уравнение реакции разветвления можно записать в виде



Этот процесс не сопровождается изменением числа частиц и не приводит к изменению давления. Поскольку на этот процесс накладывается гибель атомов $\dot{\text{H}}$ на стенке, то давление в реакционной смеси падает. Дифференцирование (VII.80) приводит к выражению

$$\frac{d\Delta p}{dt} = v^{(\text{O}_2)} + \frac{1}{2} v^{(\text{H})}, \quad (\text{VII.81})$$

из которого можно исключить $v^{(\text{O}_2)}$ и $v^{(\text{H})}$, выразив их через $[\text{O}_2]$ с помощью (VII.79), (VII.80) и кинетических уравнений для O_2 и $\dot{\text{H}}$:

$$-v^{(\text{O}_2)} = k_2 [\text{O}_2] [\dot{\text{H}}]; \quad (\text{VII.82})$$

$$v^{(\text{H})} = 2k_2 [\text{O}_2] [\dot{\text{H}}] - k_4 [\dot{\text{H}}]. \quad (\text{VII.83})$$

Подстановка (VII.82) и (VII.83) в (VII.81) приводит к выражению

$$\frac{d\Delta p}{dt} = -\frac{k_4}{2} [\dot{\text{H}}]. \quad (\text{VII.84})$$

Приравнивание правых частей (VII.79) и (VII.82) и сокращение на $k_2 [O_2]$ дает

$$[\dot{H}] = 2 ([O_2]_0 - [O_2]) + \frac{k_4}{k_2} \ln \frac{[O_2]}{[O_2]_0}. \quad (VII.85)$$

Подстановка в последнее соотношение (VII.80) позволяет связать $[O_2]$ с Δp :

$$2\Delta p = \frac{k_4}{k_2} \ln \frac{[O_2]}{[O_2]_0} \quad \text{или} \quad [O_2] = [O_2]_0 e^{2k_2\Delta p/k_4}.$$

Поскольку (VII.85) позволяет выразить $[\dot{H}]$ через $[O_2]$, то в итоге можно выразить $[\dot{H}]$ через Δp и, подставив в (VII.84), получить расчетное соотношение, связывающее Δp и его производную по времени:

$$-\frac{d\Delta p}{dt} = k_1 \left[\Delta p + [O_2]_0 \left(1 - \exp \frac{2k_2\Delta p}{k_4} \right) \right]. \quad (VII.86)$$

Так как (VII.86) трансцендентно по искомым параметрам k_2 и k_4 , удобно заменить отношение k_2/k_4 через легко определяемую экспериментально величину нижнего предела p_l . На нижнем пределе

$$2k_2 [O_2] = k_4 \quad \text{или} \quad 2k_2 p_l \gamma = k_4,$$

где γ — мольная доля кислорода в смеси. Поэтому, учитывая, что $[O_2]_0 = p_0 \gamma$, (VII.86) можно записать в виде

$$-\frac{d\Delta p}{dt} = 2k_2 p_l \rho_0 \gamma^2 \left(1 + \frac{\Delta p}{p_0 \gamma} - \exp \frac{\Delta p}{p_l \gamma} \right).$$

Например, для окисления водорода в стехиометрической смеси с кислородом ($\gamma = 1/3$) при 522°C и $p_0 = 84$ Па нижний предел воспламенения равен 16 Па. На рис. 118 представлена кинетическая кривая изменения давления при окислении стехиометрической смеси $2H_2 + O_2$ при температуре 522°C и начальном давлении 84 Па.

Величина k_2 может быть вычислена по этой кинетической кривой по формуле

$$k_2 = \frac{-\frac{9}{2} \frac{d\Delta p}{dt}}{p_l \rho_0 (1 - e^{3\Delta p/p_l} + 3\Delta p/p_0)} = \frac{-7,44 \cdot 10^{-4} \frac{d\Delta p}{dt}}{1 - 10^{0,187} + 3,57 \cdot 10^{-2} \Delta p}.$$

Результаты расчета для некоторых точек кинетической кривой приведены в табл. 35.

Таблица 35. Вычисление константы скорости реакции $\dot{H} + O_2 \rightarrow \dot{OH} + \dot{O}$ при кинетической кривой (рис. 118)

Δp , Па	$\frac{d\Delta p}{dt}$, Па·с ⁻¹	k_2 , Па ⁻¹ ·с ⁻¹
4,6	82,6	0,667
9,2	94,6	0,645
13,7	69,3	0,540
22,9	46,7	0,502

Среднее. 0,585.
(или $0,45 \cdot 10^{-21}$ м³·с⁻¹)

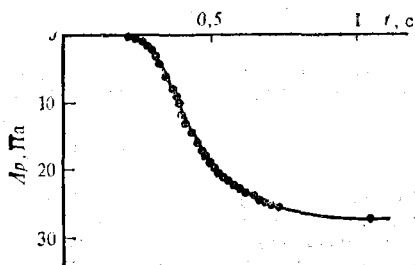


Рис. 118. Кинетическая кривая изменения давления при окислении смеси $2H_2 + O_2$ при начальном давлении 84 Па и температуре 522°C (по данным Л. В. Кармиловой, А. Б. Налбандяна, Н. Н. Семенова)

Определение константы скорости обрыва цепи

Из данных по кинетике неразветвленной цепной реакции в квазистационарном режиме константу скорости обрыва цепи можно определить только при условии, если измерена квазистационарная концентрация свободных радикалов. Такие данные в отдельных случаях удается получить с помощью метода электронного парамагнитного резонанса. Если измерена квазистационарная концентрация свободных радикалов n и определена скорость зарождения цепей v_0 , то при линейном обрыве цепей $k_t = v_0/n$, при квадратичном обрыве $k_t = v_0/2n^2$.

Однако достигнутая в настоящее время чувствительность спектрометров ЭПР еще недостаточна для определения концентрации свободных радикалов для большинства изученных неразветвленных цепных реакций. В связи с этим получили развитие некоторые специальные методы, позволяющие проводить исследования цепного процесса в режиме, существенно отклоняющемся от квазистационарного, т. е. в условиях, когда для активных центров $v^+ - v^- \neq 0$.

К числу таких методов относится *метод фотохимического последствия*. Метод основан на том, что после резкого прекращения освещения реакционной смеси, в которой проходит фотохимически инициируемая цепная реакция, концентрация свободных радикалов не мгновенно падает до нового квазистационарного значения, соответствующего темновому зарождению цепей. В течение некоторого времени процесс развивается за счет свободных радикалов, накопившихся в период освещения, т. е. существует некоторое последствие фотохимического инициирования (отсюда и происходит название метода). Определяя изменение концентрации продуктов реакции или исходных веществ за этот промежуток времени, можно рассчитать константу скорости гибели свободных радикалов.

Однако в таком прямом варианте метод требует высокой точности измерения концентраций, так как речь идет, как правило, об определении очень небольших относительных изменений.

С гораздо большей точностью определение констант скорости обрыва цепей можно проводить, если в период нестационарного развития реакции следить за изменением какого-либо свойства системы, характеризующего концентрацию свободных радикалов, например за изменением хемилюминесценции, возникающей при рекомбинации свободных радикалов. Интенсивность хемилюминесценции I в этом случае пропорциональна скорости рекомбинации свободных радикалов:

$$I = 2ak_t [\dot{R}]^2, \quad (\text{VII.87})$$

где a — коэффициент пропорциональности.

После мгновенного выключения света концентрация свободных радикалов падает в соответствии с уравнением

$$-\frac{d[\dot{R}]}{dt} = 2k_t [\dot{R}]^2 \quad (\text{VII.88})$$

(здесь и ниже полагается, что скоростью темнового иницирования можно пренебречь). Интегрирование (VII.88) при начальном условии при $t = 0$, $[\dot{R}] = [\dot{R}]_0$ приводит к выражению

$$\frac{1}{[\dot{R}]} - \frac{1}{[\dot{R}]_0} = 2k_r t \text{ или } \frac{[\dot{R}]_0}{[\dot{R}]} - 1 = 2k_r [\dot{R}]_0 t. \quad (\text{VII.89})$$

Согласно (VII.87)

$$[\dot{R}]_0/[\dot{R}] = \sqrt{I_0/I},$$

где I_0 — интенсивность хемилюминесценции в момент прекращения освещения. В то же время $[\dot{R}]_0$ есть квазистационарная концентрация свободных радикалов в период освещения. Если скорость

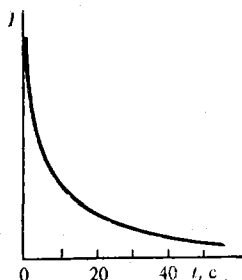


Рис. 119. Кинетическая кривая хемилюминесценции при окислении кумола после прекращения освещения при 20 °С (по данным А. А. Вичутинского)

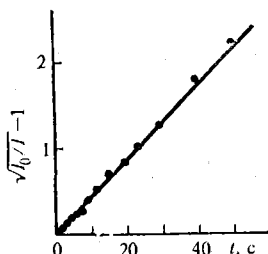


Рис. 120. Анаморфоза кинетической кривой рис. 119

фотохимического иницирования в период освещения равна $v_0^{(cb)}$, то из условия квазистационарности в этот период следует, что

$$[\dot{R}]_0 = \sqrt{v_0^{(cb)}/(2k_r)}.$$

Таким образом, (VII.89) можно записать в виде

$$\sqrt{I_0/I} - 1 = t \sqrt{2k_r v_0^{(cb)}},$$

откуда

$$k_r = \frac{(\sqrt{I_0/I} - 1)^2}{2t^2 v_0^{(cb)}}. \quad (\text{VII.90})$$

На рис. 119 представлена кинетическая кривая падения интенсивности хемилюминесценции при окислении кумола при 20 °С после прекращения освещения, а на рис. 120 анаморфоза этой кривой в координатах $(\sqrt{I_0/I} - 1)$. Из этой зависимости отношение

$$\frac{\sqrt{I_0/I} - 1}{t} = 4,4 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}.$$

Скорость фотохимического иницирования цепей в этих опытах равна $5 \cdot 10^{-8} \text{ М} \cdot \text{с}^{-1}$. Согласно (VII.90) константа скорости рекомбинации свободных перекисных ра-

дикалов кумола при 20 °С равна

$$k_r = \frac{(4,4 \cdot 10^{-2})^2}{2 \cdot 5 \cdot 10^{-8}} = 1,9 \cdot 10^4.$$

Метод фотохимического последействия можно использовать при любом типе обрыва цепей (линейный и квадратичный обрыв).

Другим методом, позволяющим проводить реакцию в нестационарном режиме, является *метод прерывистого освещения*.

Метод состоит в том, что цепная реакция проводится при фотохимическом иницировании, причем регулярно чередуются периоды освещения реакционной смеси и периоды темноты. Этого, например, можно достигнуть, помещая между источником света и реакционным сосудом диск с вырезами по секторам диска (рис. 121). При вращении

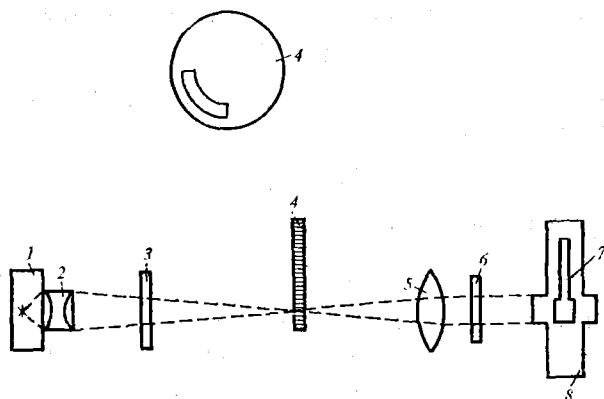


Рис. 121. Схема установки для определения констант скорости рекомбинации свободных радикалов методом прерывистого освещения:

1 — источник света; 2 — конденсор; 3 — теплозащитный фильтр; 4 — вращающийся диск с секторным вырезом; 5 — линза; 6 — светофильтр; 7 — реакционный сосуд; 8 — термостат

диска происходит периодическое освещение и затемнение реакционного сосуда, причем время однократного освещения t_1 зависит от размеров выреза и скорости вращения диска и может изменяться как за счет изменения скорости вращения диска, так и за счет применения нескольких дисков с различными размерами вырезом. При этом существенно, что в темновой период скорость фотохимического иницирования цепей равна нулю и в этот период происходит только рекомбинация свободных радикалов, т. е. реакция развивается в нестационарных условиях.

Отношение периода темноты к периоду освещения p обычно берется постоянным во всей серии измерений. Такой вариант метода прерывистого освещения называют *методом вращающегося сектора*.

Если считать, что в реакции продолжения цепи концентрация свободных радикалов \dot{R} не изменяется, то в период освещения дифференциальное уравнение для концентрации свободных радикалов

имеет вид

$$\frac{d[\dot{R}]}{dt} = v_0 - 2k_r [\dot{R}]^2, \quad (\text{VII.91})$$

а в период темноты

$$\frac{d[\dot{R}]}{dt} = -2k_r [\dot{R}]^2. \quad (\text{VII.92})$$

Для дальнейших расчетов удобно ввести безразмерные переменные

$$\xi = \frac{[\dot{R}]}{\sqrt{v_0/(2k_r)}} \quad \tau = \sqrt{2v_0 k_r} t,$$

а также обозначить через t_1 продолжительность периода освещения, а через ρt_1 — продолжительность периода затемнения. Тогда

$$\tau_1 = \sqrt{2v_0 k_r} t_1.$$

Дифференциальные уравнения (VII.91) и (VII.92) при этом принимают вид в период освещения

$$\frac{d\xi}{d\tau} = 1 - \xi^2, \quad (\text{VII.93})$$

в период затемнения

$$\frac{d\xi}{d\tau} = -\xi^2. \quad (\text{VII.94})$$

Если в начале i -го периода освещения $\xi = \xi_1^{(i-1)}$, а в конце i -го периода освещения $\xi = \xi_2^{(i)}$, то нетрудно видеть, что

$$\xi_1^{(i)} = \text{th}(\tau_1 + \text{arc th } \xi_2^{(i-1)}); \quad (\text{VII.95})$$

$$\xi_2^{(i)} = \frac{1}{1/\xi_1^{(i)} + \rho\tau_1}. \quad (\text{VII.96})$$

Из соотношений (VII.95) и (VII.96) видно, что чем больше $\xi_2^{(i-1)}$, тем больше $\xi_1^{(i)}$, а чем больше $\xi_1^{(i)}$, тем больше $\xi_2^{(i)}$. В первом периоде $\xi_2^{(0)} = 0$, а

$$\xi_2^{(1)} = \frac{1}{(\rho\tau_1 + 1/\text{th } \tau_1)} > \xi_2^{(0)},$$

следовательно, $\xi_1^{(2)} > \xi_1^{(1)}$, откуда $\xi_2^{(2)} > \xi_2^{(1)}$ и т. д. Таким образом, величины $\xi_1^{(i)}$ и $\xi_2^{(i)}$ возрастают с увеличением i . Ясно, с другой стороны, что они не могут возрастать неограниченно, так как во всяком случае $\xi_1^{(i)} < 1$, $\xi_2^{(i)} < \xi_1^{(i)}$.

Как всякая возрастающая ограниченная сверху последовательность, последовательности значений $\xi_1^{(i)}$ и $\xi_2^{(i)}$ имеют предел. Таким образом, начиная с некоторого периода значения $\xi_1^{(i)}$ и $\xi_2^{(i)}$ практически перестают меняться. Это означает, что устанавливается такой режим, при котором за период освещения образуется столько же свободных радикалов, сколько расходуется за период затемнения. В дальнейшем будет предполагаться, что измерения проводятся именно при таком режиме реакции, причем предельные значения $\xi_1^{(i)}$ и $\xi_2^{(i)}$ будут обозначаться ξ_1 и ξ_2 .

Из дифференциальных уравнений (VII.93) и (VII.94) следует, что в период освещения

$$\xi_{\text{св}} = \text{th}(\tau + \text{arc th } \xi_2),$$

а в период затемнения

$$\xi_1 = \frac{1}{1/\xi_1 + \tau - \tau_1},$$

где τ — время от начала периода освещения.

Поскольку в конце светового периода $\tau = \tau_1$, $\xi_{\text{св}} = \xi_1$, а в конце темнового периода $\tau = (1 + \rho) \tau_1$, $\xi_\tau = \xi_2$, то для определения ξ_1 и ξ_2 можно записать два следующих уравнения:

$$\xi_1 = \text{th}(\tau_1 + \text{arc th } \xi_2) = \frac{\text{th } \tau_1 + \xi_2}{1 + \xi_2 \text{th } \tau_1};$$

$$\xi_2 = \frac{1}{1/\xi_1 + \rho \tau_1}.$$

Эти соотношения можно записать в виде

$$\xi_1 - \xi_2 = \text{th } \tau_1 - (\text{th } \tau_1) \xi_1 \xi_2,$$

$$\xi_1 - \xi_2 = \xi_1 \xi_2 \rho \tau_1.$$

откуда

$$\xi_1 \xi_2 = \frac{\text{th } \tau_1}{\text{th } \tau_1 + \rho \tau_1} \quad \text{и} \quad \xi_1 - \xi_2 = \frac{\rho \tau_1 \text{th } \tau_1}{\text{th } \tau_1 + \rho \tau_1}.$$

Таким образом, ξ_1 и $-\xi_2$ находятся как корни квадратного уравнения

$$\xi^2 - \frac{\rho \tau_1 \text{th } \tau_1}{\text{th } \tau_1 + \rho \tau_1} \xi - \frac{\text{th } \tau_1}{\text{th } \tau_1 + \rho \tau_1} = 0.$$

Следовательно,

$$\xi_1 = \frac{1}{2} \frac{\rho \tau_1 \text{th } \tau_1}{\text{th } \tau_1 + \rho \tau_1} \left[1 + \left(1 + \frac{4}{\rho^2 \tau_1^2} + \frac{4}{\rho \tau_1 \text{th } \tau_1} \right)^{1/2} \right], \quad (\text{VII.97})$$

$$\xi_2 = \frac{1}{2} \frac{\rho \tau_1 \text{th } \tau_1}{\text{th } \tau_1 + \rho \tau_1} \left[-1 + \left(1 + \frac{4}{\rho^2 \tau_1^2} + \frac{4}{\rho \tau_1 \text{th } \tau_1} \right)^{1/2} \right]. \quad (\text{VII.98})$$

Средние значения $\xi_{\text{св}}$ и ξ_τ за период освещения и период затемнения равны

$$\begin{aligned} \bar{\xi}_{\text{св}} &= \frac{1}{\tau_1} \int_0^{\tau_1} \xi_{\text{св}} d\tau = \frac{1}{\tau_1} \ln \frac{\text{ch}(\tau_1 + \text{arc th } \xi_2)}{\text{ch arc th } \xi_2} = \\ &= \frac{1}{\tau_1} \ln \frac{\text{ch arc th } \xi_1}{\text{ch arc th } \xi_2} = \frac{1}{2\tau_1} \ln \frac{1 - \xi_2^2}{1 - \xi_1^2}, \end{aligned}$$

$$\bar{\xi}_\tau = \frac{1}{\rho \tau_1} \int_{\tau_1}^{(1+\rho)\tau_1} \xi_\tau d\tau = \frac{1}{\rho \tau_1} \ln \frac{\rho \tau_1 + 1/\xi_1}{1/\xi_1} = \frac{1}{\rho \tau_1} \ln \frac{\xi_1}{\xi_2}.$$

Среднее значение ξ на протяжении всего процесса равно

$$\bar{\xi} = \frac{\bar{\xi}_{\text{св}} \tau_1 + \bar{\xi}_\tau \rho \tau_1}{(1 + \rho) \tau_1} = \frac{1}{2(1 + \rho) \tau_1} \left[\ln \frac{1 - \frac{\rho^2 \xi_2^2}{\tau_1^2}}{1 - \frac{\rho^2 \xi_1^2}{\tau_1^2}} + \ln \frac{\xi_1}{\xi_2} \right]. \quad (\text{VII.99})$$

Формула (VII.99) дает зависимость ξ от τ_1 и p , поскольку, согласно (VII.97) и (VII.98), ξ_1 и ξ_2 являются функциями только этих параметров. Величина ξ есть отношение средней концентрации свободных радикалов при прерывистом освещении к средней концентрации свободных радикалов при непрерывном освещении. Ясно, что это отношение есть отношение скоростей цепной реакции при прерывистом и непрерывном освещении и легко может быть определено из эксперимента при некотором определенном значении длины периода освещения t_1 . В то же время из формулы (VII.99) известно, какому значению $\tau_1 = \sqrt{2v_0k_t t}$ отвечает данное значение ξ . Таким образом, из экспериментальных данных можно найти значение $\sqrt{v_0k_t}$, откуда, зная v_0 (скорость инициирования, которая должна быть измерена, например, методом ингибиторов, см. выше), можно определить константу скорости рекомбинации. Так определены константы скорости рекомбинации для ряда свободных радикалов.

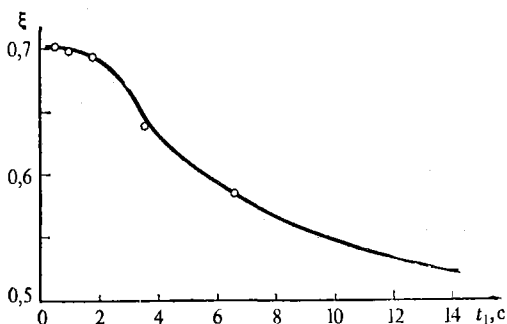
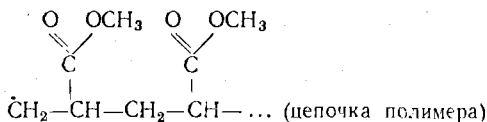


Рис. 122. Зависимость ξ (отношение скорости при прерывистом освещении к скорости при непрерывном освещении) от продолжительности периода освещения t_1 в реакции полимеризации метилакрилата. Отношение периода затемнения к периоду освещения $p=1$ (по данным З. А. Сивиницкой, Х. С. Багдасарьяна)

В качестве примера можно привести определение константы скорости рекомбинации свободных радикалов при полимеризации метилакрилата, т. е. свободных радикалов строения:



На рис. 122 приведена найденная на опыте зависимость (отношение скорости фотоницированной полимеризации метилакрилата $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOCH}_3$ при прерывистом освещении к скорости при непрерывном освещении) от продолжительности светового промежутка t_1 при скорости инициирования $2,3 \cdot 10^{-9} \text{M} \cdot \text{c}^{-1}$ и $p=1$. На рис. 123 приведена рассчитанная по формулам (VII.97) — (VII.99) зависимость ξ от $\lg \tau_1$. Из опытных данных следует, что при $t_1 = 3,66 \text{ c}$ $\xi = 0,64$, а при $t_1 = 6,65 \text{ c}$ $\xi = 0,58$. Из зависимости ξ от τ_1 следует, что значению $\xi = 0,64$ отвечает $\lg \tau_1 = 0,65$, т. е. $\tau_1 = 4,5$, а значению $\xi = 0,58$ — $\lg \tau_1 = 1,05$, т. е. $\tau_1 = 11,2$.

Следовательно, из первой пары значений получается

$$\sqrt{2v_0k_t} = \frac{\tau_1}{t_1} = \frac{4,5}{3,66} = 1,23,$$

из второй пары значений

$$\sqrt{2v_0k_r} = \frac{\tau_1}{t_1} = \frac{11,2}{6,65} = 1,69,$$

и среднее значение $\sqrt{2v_0k_r} = 1,46$. Отсюда $k_r = 0,46 \cdot 10^{-9} \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Следует отметить, что метод вращающегося сектора принципиально неприменим для определения константы скорости линейного обрыва цепи, так как при линейном обрыве цепи средняя скорость реакции оказывается независимой от времени освещения t_1

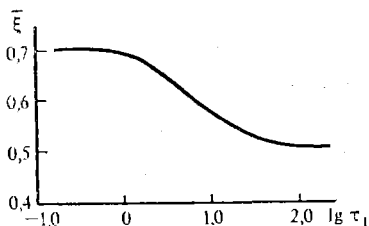


Рис. 123. Рассчитанная по уравнению (VII.99) зависимость $\bar{\xi}$ (отношения скорости при прерывистом освещении к скорости при непрерывном освещении) от параметра τ_1

константы скорости разветвления родом (k_2). Используя условие $2\gamma k_2 p_1 = k_4$, легко рассчитать константу k_4 .

Так, в рассмотренном случае для стехиометрической смеси ($\gamma = 1/3$) при 522°C давление на нижнем пределе воспламенения $p_1 = 16 \text{ Па}$. Среднее значение $k_2 = 0,585 \text{ Па}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (см. табл. 35). Следовательно,

$$k_4 = 2 \cdot 0,585 \frac{1}{3} 16 = 6,24 \text{ с}^{-1}.$$

При линейном обрыве цепей в диффузионной области константа скорости обрыва цепей может быть рассчитана с использованием уравнений (VII.13) и (VII.14).

Так, в цилиндрическом сосуде в диффузионной области

$$k_r = 8D/\rho^2. \quad (\text{VII.100})$$

Коэффициент диффузии может быть вычислен по формуле молекулярно-кинетической теории газов

$$D = \frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda},$$

где \bar{v} — скорость движения частиц; λ — длина свободного пробега. Последняя может быть вычислена по формуле

$$\lambda = \frac{\bar{v}}{\sum_i \sigma_i \bar{v}_i n_i},$$

где σ_i — сечение соударения свободного радикала или атома с i -й частицей из числа всех частиц, присутствующих в реакционном сосуде; n_i — число этих частиц в единице объема; \bar{u}_i — относительная скорость движения свободных радикалов и i -х частиц, а сумма берется по всем частицам, присутствующим в системе.

В качестве примера можно привести расчет константы скорости гибели атомов Н при 515 °С на стенке цилиндрического сосуда диаметром 4 см, заполненного стехиометрической смесью $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ с давлением p . Диаметр атомов Н равен 0,19 нм, молекул H_2 — 0,24 нм, молекул O_2 — 0,298 нм. Следовательно, сечения соударений атомов Н с H_2 и O_2 соответственно равны

$$\sigma_1 = \pi (0,095 + 0,120)^2 \cdot 10^{-18} = 1,45 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2;$$

$$\sigma_2 = \pi (0,095 + 0,149)^2 \cdot 10^{-18} = 1,89 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2.$$

Относительные скорости движения Н и H_2 , Н и O_2 равны:

$$u_1 = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M^*}} = \sqrt{\frac{8 \cdot 8310 \cdot 788}{3,14 \cdot 0,66}} = 5,05 \cdot 10^3 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1};$$

$$\bar{u}_2 = \sqrt{\frac{8 \cdot 8310 \cdot 788}{3,14 \cdot 0,97}} = 4,2 \cdot 10^3 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}.$$

При давлении 1 Па число частиц в 1 м³ составляет

$$C = \frac{1}{kT} = \frac{1}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 788} = 9,2 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}.$$

Поэтому число молекул H_2 и O_2 в единице объема стехиометрической смеси при давлении p составит

$$n_1 = \frac{2p}{3} 9,2 \cdot 10^{19} = 6,1 \cdot 10^{19} p \text{ м}^{-3}, \quad n_2 = 3,1 \cdot 10^{19} p \text{ м}^{-3}.$$

Средняя скорость движения \bar{u} и коэффициент диффузии D атомов Н соответственно равны

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8 \cdot 8310 \cdot 788}{3,14}} = 4,15 \cdot 10^3 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1};$$

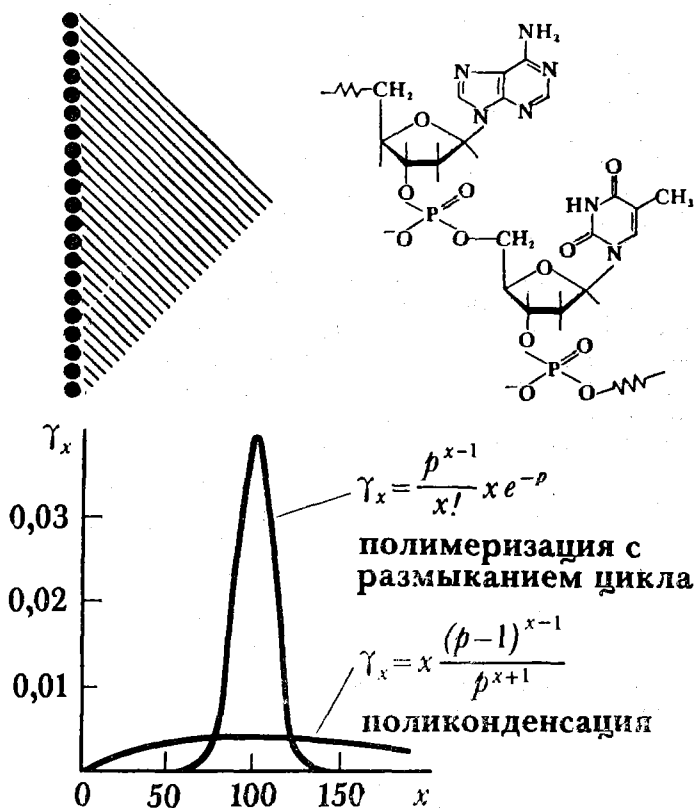
$$D = \frac{1}{3} \frac{\bar{u}^2}{\sigma_1 \bar{u}_1 n_1 + \sigma_2 \bar{u}_2 n_2} = \frac{82,9}{p} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}.$$

Следовательно, в диффузионной области

$$k_1 = \frac{8D}{\rho^2} = \frac{8 \cdot 82,9}{0,04^2 p} = \frac{4,14 \cdot 10^5}{p} \text{ с}^{-1}.$$

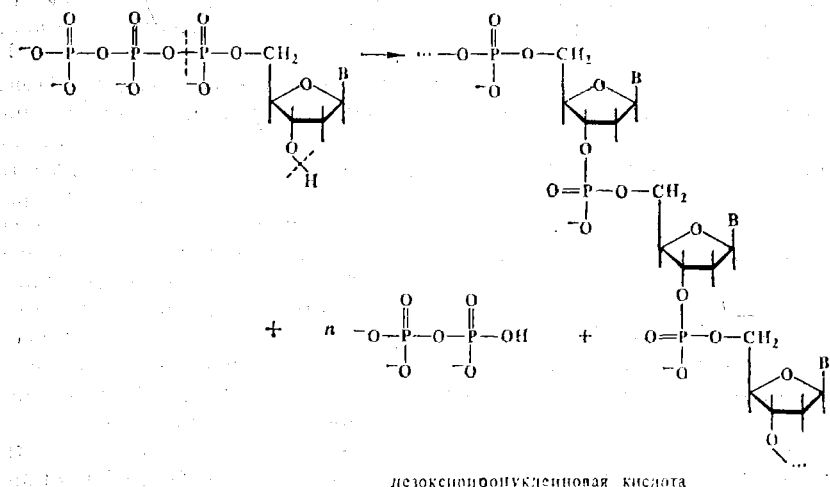
Глава VIII

Кинетика реакций образования и деструкции полимеров



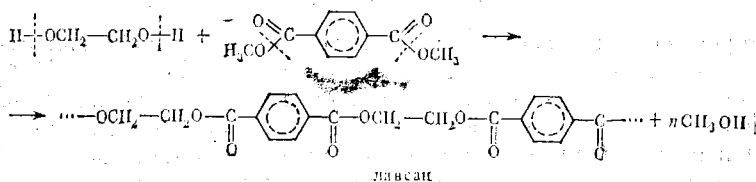
Образование полимеров может происходить путем соединения мономеров в олигомеры и дальнейшего взаимодействия олигомеров за счет реакций функциональных групп (поликонденсация) или путем ступенчатого присоединения мономера к концу растущей цепи с обрывом цепей путем рекомбинации или диспропорционирования (цепная полимеризация) или без него (полимеризация с размыканием цикла). Тип процесса определяет характер распределения образующегося олигомера по молекулярным массам. Кинетическое описание этих многостадийных процессов возможно, если химически однотипные акты удлинения цепи рассматривать не как последовательные стадии, а как многократное повторение одной и той же стадии или совокупности нескольких элементарных стадий.

дезоксинуклеозидтрифосфатов с отщеплением пиродифосфорной кислоты:



(здесь В — азотистое гетероциклическое основание).

Аналогично лавсан получается из смеси этиленгликоля и диметилового эфира терефталевой кислоты с отщеплением метилового спирта:



В двух последних случаях в состав молекулы полимера входит только часть молекулы мономера (остаток мономера). Такие процессы получили название процессов *поликонденсации*.

Строго говоря, присоединение каждого нового остатка мономера к цепи полимера представляет собой новую химическую реакцию и образование молекулы полимера происходит в результате большого числа последовательных стадий. Такой процесс должен описываться системой большого числа кинетических уравнений. Это же относится и к обратным процессам превращения полимера в мономер или другие низкомолекулярные соединения (деструкция полимеров).

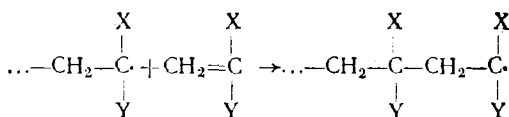
Однако, как правило, можно считать, что увеличение или уменьшение длины полимерной частицы (молекулы, иона, свободного радикала) не меняет существенно реакционной способности этой частицы. Это дает возможность рассматривать в первом приближении образование полимерной молекулы не как последовательность

большого числа различных стадий, а как многократное повторение одной и той же реакции. Тем самым становится возможным рассматривать рост или деструкцию полимера как сравнительно простой процесс, состоящий в зависимости от механизма реакции из одной или нескольких элементарных стадий.

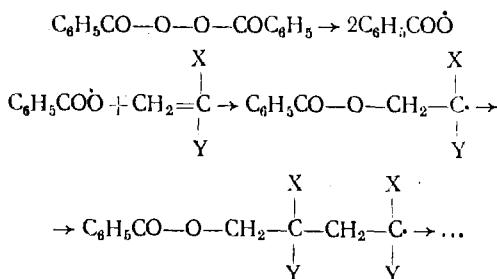
При рассмотрении кинетики образования полимеров наиболее существенным фактором является характер роста полимерной цепи. С этой точки зрения все наиболее широко изученные реакции образования полимеров можно разбить на три основные группы.

Первая группа представлена в основном процессами полимеризации олефинов. В этом случае рост полимерной цепи идет путем последовательного присоединения молекул мономера к растущей цепи полимера, на концевом фрагменте которой имеется активный центр, способный атаковать двойную связь. Присоединение растущей цепи по двойной связи мономера сопровождается переносом активного центра на присоединенный остаток мономера, что делает возможным атаку следующей молекулы мономера и обеспечивает, тем самым, последовательное удлинение полимерной частицы.

Таким активным центром может быть свободная валентность. В этом случае растущая цепь представляет собой свободный радикал и рост цепи происходит в результате присоединения этого свободного радикала по двойной связи олефина



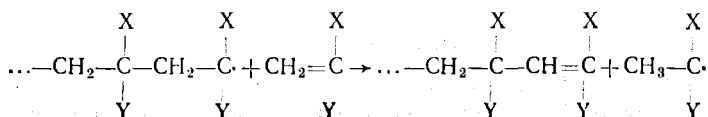
которое сопровождается возникновением свободной валентности на присоединенном мономерном фрагменте. Такой способ образования полимеров называют *свободнорадикальной полимеризацией*, причем полимеризация является цепным процессом. В соответствии с общей схемой протекания цепных реакций процесс должен начинаться с зарождения цепи, что чаще всего происходит в результате распада на свободные радикалы молекул инициатора, добавляемого к мономеру. Например, при использовании в качестве инициатора перекиси бензоила процесс можно записать следующим образом:



Каждое последующее присоединение мономера является реакцией продолжения кинетической цепи и одновременно реакцией роста

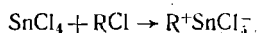
полимерной цепи. Встреча двух растущих полимерных цепей может привести к рекомбинации и диспропорционированию свободных радикалов, т. е. к обрыву кинетической цепи и прекращению роста полимерной цепи.

Однако в процессах рассматриваемого типа рост полимерной цепи может прекратиться и без исчезновения активного центра, путем переноса активного центра на мономер, с которого начнется рост новой полимерной цепи. Это может произойти, например, путем переноса атома Н от полимера на мономер по реакции

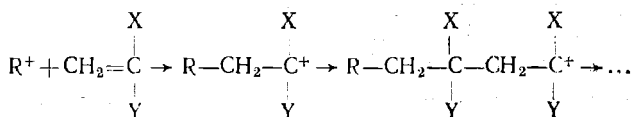


Такие процессы называются *реакцией передачи цепи*. Они могут также происходить с участием молекул растворителя путем перехода атома Н от растворителя на полимерный свободный радикал. При этом из молекулы растворителя образуется новый свободный радикал, на котором начнется рост новой цепи полимера. Реакции передачи цепи в отличие от реакций диспропорционирования и рекомбинации свободных радикалов проходят с сохранением свободной валентности, т. е. являются реакциями продолжения кинетической цепи. Кинетика цепной свободнорадикальной полимеризации детально рассмотрена в следующем параграфе.

В роли активных центров могут выступать реакционноспособные ионы. К их числу относятся карбокатионы и карбанионы, также способные легко присоединяться по двойной связи олефинов. Например, карбокатион может образоваться из олефина при взаимодействии с кислотой Льюиса при участии соответствующего инициатора. Присоединение карбокатиона по двойной связи мономера сопровождается переносом катионного центра на присоединенную молекулу мономера, что делает возможным присоединение следующего мономерного звена и т. д., например

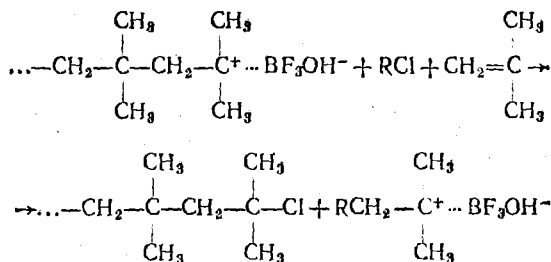


(RCl — галогенуглеводород)

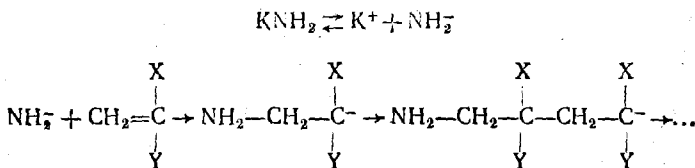


Такой процесс называется *катионной полимеризацией*. Он имеет много общих кинетических черт с процессом свободнорадикальной полимеризации. Так же как и в случае свободнорадикального процесса, рост цепи начинается со стадии иницирования. Возможен перенос активного центра на мономер, т. е. реакция передачи цепи. В качестве примера можно привести реакцию передачи цепи при катионной полимеризации изобутена, инициированной $\text{BF}_3 + \text{H}_2\text{O}$

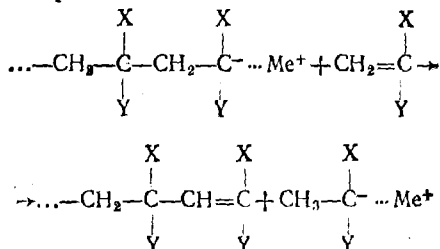
и протекающей в галогенуглеводороде



Карбанионы могут образоваться при взаимодействии олефинов с соединениями щелочных металлов, например с амидом калия в жидком аммиаке. В этом случае начинается анионная полимеризация



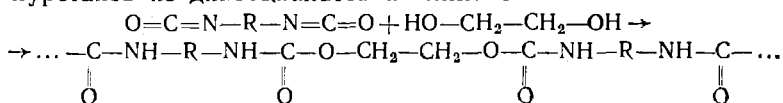
Анионная полимеризация также может сопровождаться реакцией передачи цепи, например, путем переноса гидрид-иона от полимерной цепи на мономер:



Таким образом, как для ионной, так и для свободнорадикальной полимеризации характерно наличие стадии иницирования и реакции передачи цепи, оказывающей существенное влияние на длину образующейся полимерной цепи и одновременно являющейся методом регулирования размеров молекул полимера. В то же время для ионной полимеризации не характерны реакции обрыва цепи, что существенно сказывается на кинетических закономерностях процесса.

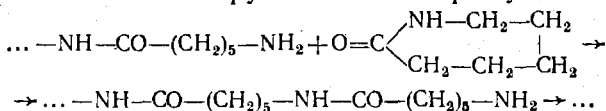
К рассмотренным процессам во многом близко примыкает *координационная полимеризация*. В этом случае присоединение олефина к растущей цепи происходит во внутренней координационной сфере комплекса, в котором растущая полимерная цепь связана с центральным ионом, а олефин координирован с тем же ионом

отщепляется ли при этом какая-либо молекула (CH_3OH при синтезе лавсана, H_2O при синтезе найлона), т. е. является ли процесс именно поликонденсацией. Так, по той же схеме происходит образование полиуретанов из диизоцианатов и гликолей

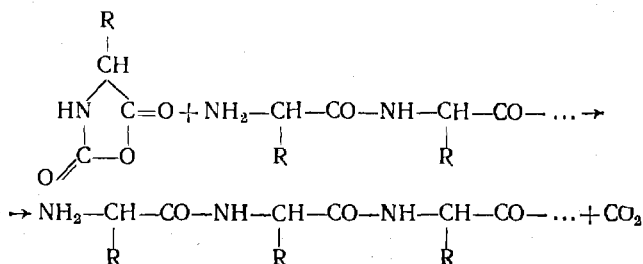


которое не сопровождается отщеплением каких либо низкомолекулярных соединений и, следовательно, является процессом полимеризации. Поэтому принятое и используемое ниже обозначение кинетики реакций этого типа как кинетики поликонденсации носит условный характер. Правильнее было бы называть этот кинетический тип реакций полимеризацией и поликонденсацией бифункциональных мономеров.

Особый кинетический тип реакций образования полимеров составляют процессы, которые принято классифицировать как *полимеризацию с раскрытием цикла*. В реакциях этого типа, как и в реакциях полимеризации олефинов, происходит последовательное присоединение молекул мономера к одному из концов растущей полимерной цепи. Но в отличие от полимеризации олефинов на этом конце находится не активная промежуточная частица, а некоторая устойчивая группа, способная к взаимодействию с реакционноспособным мономером и регенерируемая при присоединении мономера. Например, синтез капрона из капролактама идет путем ацилирования капролактамом аминогруппы на конце растущей цепи:



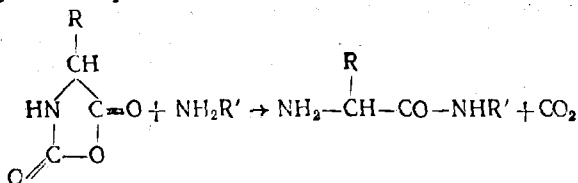
Как и в реакциях предыдущего типа, не принципиально, происходит ли при этом включение всего мономера в полимерную цепь, или от мономера отщепляется низкомолекулярный фрагмент. Например, по тому же типу протекает образование полиаминокислот из N-карбоксиянгидридов аминокислот



сопровождающееся отщеплением CO_2 и формально относящееся к процессам поликонденсации.

В процессах этого типа, как и в реакциях полимеризации олефинов, необходимо участие инициатора. Например, образование поли-

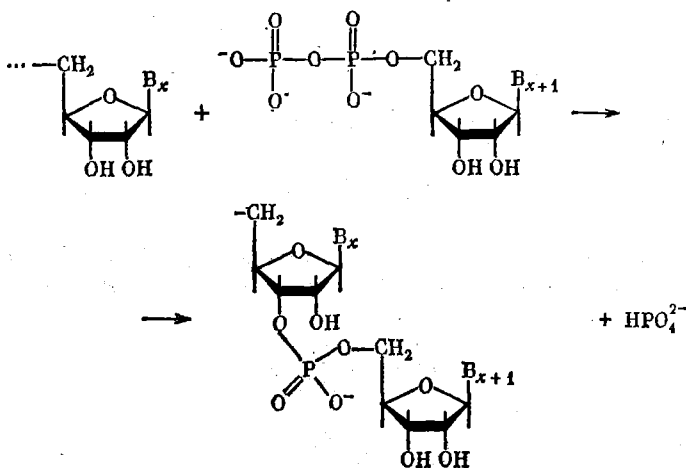
аминокислот из N-карбоксиянгидридов начинается при добавлении к раствору мономера какого-либо амина:



В реакции с этим амином происходит первое размыкание цикла в мономере, необходимое для дальнейшего роста цепи.

Однако в отличие от полимеризации олефинов для полимеризации с размыканием не характерны реакции обрыва и передачи цепи. Если число молекул инициатора мало по сравнению с числом молекул мономера (что необходимо для получения полимеров с достаточно высокой молекулярной массой), то практически все цепи начинают расти в начальный период реакции и далее их число остается постоянным на протяжении всего процесса. Происходит лишь рост полимерных цепей. Если в реакционной смеси отсутствуют какие-либо примеси, способные блокировать реагирующие группы на концах растущих цепей, рост последних будет идти вплоть до полного израсходования мономера.

По аналогичной схеме проходит катализированный ферментами синтез (биосинтез) полимеров. Мономеры в этом случае являются бифункциональными соединениями, но вследствие высокой специфичности катализатора оказывается возможным взаимодействие лишь одной из функциональных групп мономера с определенным концом растущей полимерной цепи. Например, фермент полинуклеотидфосорилаза, с помощью которого происходит биосинтез полинуклеотидов из нуклеозиддифосфатов, катализирует взаимодействие концевой 3'-ОН группы растущей полинуклеотидной цепи с пирофосфатной связью в мономере:



С химической точки зрения этот процесс является поликонденсацией с отщеплением остатка фосфорной кислоты. Однако имеющаяся на противоположном конце цепи пирофосфатная группа и группа 3'-ОН в молекуле мономера в присутствии данного фермента не реакционноспособны. Это исключает рост цепи с противоположного конца и соединение цепей между собой — процессы, характерные для протекания поликонденсации.

В трех последующих параграфах рассмотрены основные положения кинетики образования полимеров по реакциям трех указанных типов. При этом главное внимание уделено тем специфическим вопросам, которые возникают в связи с полимерной природой продукта реакции. В первую очередь это вопрос о распределении по молекулярным массам в полученном полимере. Синтезированные полимеры, равно как и фрагменты, возникающие при деструкции полимеров, представляют собой сложную смесь молекул разной длины. Количественное соотношение между этими молекулами задается функцией распределения, которая представляется как молярная (ω_x) или массовая (γ_x) доля молекул, содержащих x мономерных звеньев:

$$\omega_x = C_x/C, \quad (\text{VIII.1})$$

$$\gamma_x = g_x/g, \quad (\text{VIII.2})$$

где C_x и g_x — соответственно молярная и массовая концентрации молекул, состоящих из x мономерных звеньев; C и g — общие молярная и массовая концентрации. Соотношения (VIII.1) и (VIII.2) обычно называют соответственно *молярным (числовым) и массовым распределением по молекулярным массам*.

Следовательно, можно говорить лишь о средней молекулярной массе полимера. Наиболее широко используются два способа усреднения — по числу молекул и по массе молекул. Соответствующие усредненные молекулярные массы называют *среднечисловой молекулярной массой*

$$M_n = \sum_{x=1}^{\infty} M_x \omega_x \quad (\text{VIII.3})$$

и *среднемассовой молекулярной массой*

$$M_w = \sum_{x=1}^{\infty} M_x \gamma_x \quad (\text{VIII.4})$$

Если ввести величину средней молекулярной массы мономерного звена M_0 , то $M_x = M_0 x$ и (VIII.3) и (VIII.4) можно записать в виде

$$M_n = M_0 \sum_{x=1}^{\infty} x \omega_x, \quad (\text{VIII.5})$$

$$M_w = M_0 \sum_{x=1}^{\infty} x \gamma_x. \quad (\text{VIII.6})$$

Массовая концентрация g_x

$$g_x = C_x M_x = C M_0 x \omega_x,$$

а полная массовая концентрация

$$g = \sum_{x=1}^{\infty} g_x = C M_0 \sum_{x=1}^{\infty} x \omega_x.$$

Следовательно,

$$\gamma_x = x \omega_x / \left(\sum_{x=1}^{\infty} x \omega_x \right),$$

поэтому

$$M_w = M_0 \sum_{x=1}^{\infty} x^2 \omega_x / \left(\sum_{x=1}^{\infty} x \omega_x \right). \quad (\text{VIII.7})$$

Нетрудно убедиться, что $M_w \geq M_n$, причем равенство выполняется, если полимер монодисперсен, т. е. все его молекулы содержат одинаковое число мономерных звеньев. Действительно, в соответствии с (VIII.5) и (VIII.7), учитывая также, что, согласно (VIII.1),

$\sum_{x=1}^{\infty} \omega_x = 1$, можно записать отношение M_w/M_n в виде

$$\frac{M_w}{M_n} = \frac{\sum_{x=1}^{\infty} x^2 \omega_x}{\sum_{x=1}^{\infty} x \omega_x} = \frac{\sum_{x=1}^{\infty} x^2 \omega_x \sum_{y=1}^{\infty} y \omega_y}{\sum_{x=1}^{\infty} x \omega_x \sum_{y=1}^{\infty} y \omega_y}$$

(для наглядности рассуждений в выражении для M_n заменен индекс, по которому проводится суммирование).

В числителе и в знаменателе при перемножении сумм множители при $\omega_x \omega_y$ в случае $x = y$ одинаковы и равны x^2 . Множители при $\omega_x \omega_y$ для $x \neq y$ в числителе равны $(x^2 + y^2)$, а в знаменателе — $2xy$, а так как $x^2 + y^2 > 2xy$ при $x \neq y$, то числитель больше знаменателя, т. е. $M_w > M_n$.

Отношение M_w/M_n часто используется в качестве характеристики полидисперсности полимера.

§ 2. СВОБОДНОРАДИКАЛЬНАЯ (ЦЕПНАЯ) ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Кинетические закономерности полимеризации олефинов рассмотрены на примере наиболее детально изученной кинетики свободнорадикальной полимеризации.

Поскольку присоединение молекулы мономера к растущей цепочке полимера идет с образованием свободного радикала, практически не отличающегося от предыдущего, т. е. как бы с регенерацией свободного радикала, то такие процессы по своим кинетическим закономерностям являются типичными цепными неразветвленными реакциями. Каждый акт присоединения к растущему свободному радикалу новой молекулы мономера представляет собой звено цепи,

которая в рассматриваемом случае состоит из одной элементарной стадии продолжения цепи.

Как любая цепная реакция, процесс свободнорадикальной полимеризации включает также стадии зарождения цепей и обрыва цепей. Как правило, процессы полимеризации ведутся в присутствии инициаторов, являющихся источниками свободных радикалов. Процесс полимеризации поэтому начинается с присоединения к молекуле мономера свободного радикала, образовавшегося из инициатора.

Поскольку процессы свободнорадикальной полимеризации проводятся либо в жидкой фазе, либо в газовой фазе под давлением, то в этих реакциях преобладающим является квадратичный обрыв цепей. На это однозначно указывает то обстоятельство, что скорость инициированной свободнорадикальной полимеризации всегда пропорциональна корню квадратному из концентрации инициатора.

Выражение для скорости свободнорадикальной полимеризации дается уравнением для цепной неразветвленной реакции с квадратичным обрывом цепей. В случае полимеризации, инициированной распадающимся мономолекулярно инициатором I, это выражение в соответствии с (VIII.24) имеет вид

$$v = k_1 \sqrt{k_0 / (2k_3)} \sqrt{[I]} [M], \quad (\text{VIII.8})$$

где k_1 — константа скорости реакции продолжения цепи (в случае полимеризации обычно ее называют реакцией роста цепи); k_0 — константа скорости распада инициатора; k_3 — константа скорости квадратичного обрыва цепей; M — мономер.

Так же как цепные реакции других классов, свободнорадикальная полимеризация может быть заторможена введением в систему малых добавок ингибиторов — веществ, легко реагирующих со свободными радикалами, ведущими цепь, с образованием малоактивных свободных радикалов, неспособных продолжать цепь.

Как и в случае других цепных неразветвленных реакций, скорость инициирования процесса полимеризации может быть определена методом ингибиторов (см. § 4 гл. VII), константа скорости квадратичного обрыва цепей — методом прерывистого освещения (методом *электронного сектора*, см. § 4 гл. VII), а константа скорости роста цепи может быть вычислена по формуле (VIII.8) из значения скорости полимеризации (скорости расходования мономера), если известны скорости инициирования $k_0 [I]$ и константа скорости квадратичного обрыва цепей.

Как всякая цепная неразветвленная реакция, процесс свободнорадикальной полимеризации характеризуется определенной длиной цепи, которая в этом случае показывает, сколько молекул мономера вступило в процесс полимеризации в расчете на один образовавшийся в результате процесса зарождения свободный радикал. Во избежание недоразумений эту величину в случае процессов полимеризации называют *кинетической длиной цепи*, чтобы не путать ее с длиной цепи образовавшегося полимера, т. е. со степенью полимеризации.

Если свободнорадикальная полимеризация не осложнена ника-

кими дополнительными элементарными стадиями, то степень полимеризации равна кинетической длине цепи ν , когда гибель свободных радикалов происходит в результате их диспропорционирования, и удвоенной кинетической длине цепи 2ν , когда свободные радикалы, ведущие цепной процесс, гибнут в результате рекомбинации.

В общем случае, если диспропорционирование составляет долю λ от всех актов гибели цепи, то скорость образования молекул полимера в результате диспропорционирования равна $2k_3\lambda n^2$, а в результате рекомбинации $k_3(1-\lambda)n^2$. Отсюда концентрация полимера, образовавшегося за время t , равна

$$C = \int_0^t [2k_3\lambda n^2 + k_3(1-\lambda)n^2] dt = \int_0^t (1+\lambda) k_3 n^2 dt.$$

Скорость расходования мономера равна $k_1 n [M]$, поэтому убыль концентрации мономера в результате полимеризации равна

$$-\Delta [M] = \int_0^t k_1 n [M] dt.$$

Следовательно, средняя степень полимеризации равна

$$\rho = \int_0^t k_1 n [M] dt / \int_0^t k_3 (1+\lambda) n^2 dt.$$

На неглубоких стадиях превращения, пока относительное изменение концентрации мономера и инициатора, а следовательно, и n невелики, выполняется соотношение

$$\rho = \frac{k_1 [M]}{k_3 (1+\lambda) n}.$$

Поскольку кинетическая длина цепи равна

$$\nu = \frac{k_1 n [M]}{2k_3 n^2} = \frac{k_1 [M]}{2k_3 n},$$

то, следовательно,

$$\rho = 2\nu / (1+\lambda). \quad (\text{VIII.9})$$

Подставляя в (VIII.9) выражение (VII.30) для кинетической длины цепи, нетрудно получить

$$\rho = \frac{2}{1+\lambda} \frac{k_1}{\sqrt{2k_3 v}} [M].$$

Если происходит реакция передачи цепи, дальнейший рост полимерной цепи прекращается, но число свободных валентностей в системе не меняется. Число молекул полимера, образующихся в единице объема за единицу времени, при наличии процесса передачи цепи на мономер равно

$$2k_3\lambda n^2 + k_3(1-\lambda)n^2 + k_5 n [M],$$

где k_5 — константа скорости реакции передачи цепи.

Степень полимеризации в начальной стадии реакции в этом случае оказывается равной

$$\rho = \frac{k_1 [M]}{(1 + \lambda) k_3 n + k_2 [M]}$$

Заменяя n при помощи уравнения $v = k_1 n [M]$, нетрудно прийти к выражению

$$\frac{1}{\rho} = \frac{k_3 (1 + \lambda)}{k_1^2} \frac{v}{[M]^2} + \frac{k_2}{k_1} \quad (\text{VIII.10})$$

Это уравнение является основным уравнением начальной стадии полимеризации.

На рис. 124 приведена зависимость $1/\rho$ от $v/[M]^2$ для реакции полимеризации метилакрилата $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOCH}_3$. В соответствии с уравнением (VIII.10) все экспериментальные точки ложатся на прямую линию, из параметров которой можно определить величины $(1 + \lambda) k_3/k_1^2$ и k_2/k_1 . Из уравнения (VIII.10) следует, что степень полимеризации не может быть больше, чем отношение k_1/k_2 . Степень полимеризации растет с увеличением концентрации мономера и падает с увеличением скорости полимеризации и, следовательно, с увеличением скорости иницирования.

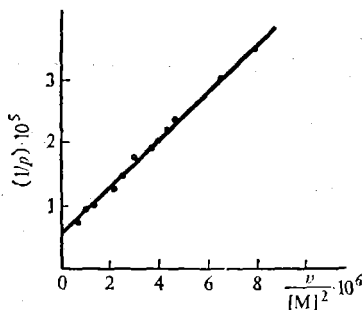


Рис. 124. Зависимость между степенью полимеризации ρ , скоростью полимеризации v и концентрацией мономера M при полимеризации метилакрилата при 50°C в координатах $1/\rho$, $v/[M]^2$ (по данным З. А. Силицыной, Х. С. Багдасарьяна)

Вопрос о распределении по молекулярным массам будет рассмотрен для начальной стадии полимеризации, когда скорость иницирования и концентрацию мономера, а следовательно, и квазистационарную концентрацию свободных радикалов можно считать постоянными величинами. При рассмотрении предполагается, что константа скорости присоединения мономера ко всем свободным радикалам, в том числе и непосредственно образовавшимся из инициатора, одинакова и равна k_1 . Константы скорости рекомбинации принимаются равными k_3 для рекомбинации любых одинаковых свободных радикалов. Для рекомбинации разных свободных радикалов константа скорости рекомбинации равна $2k_3$ вследствие того, что фактор соударения для реакций одинаковых частиц при прочих равных условиях вдвое меньше, чем для реакций разных частиц (см. с. 105). Если обозначить через n_0 концентрацию свободных радикалов, непосредственно образовавшихся из молекул инициатора или появившихся в результате реакции передачи цепи, через n_x — концентрацию свободных радикалов, содержащих x остатков мономера, а через n — концентрацию всех свободных радикалов, то выражение для скорости гибели свободных радикалов, содержа-

мономера, C_x , равна

$$C_x = v_x t = n(1-\alpha)(2k_3 n + k_2 [M]) \alpha^x t.$$

Полная концентрация полимерных молекул

$$C = \sum_{x=1}^{\infty} C_x = n(1-\alpha)(2k_3 + k_2 [M]) t \sum_{x=1}^{\infty} \alpha^x = n\alpha(2k_3 n + k_2 [M]) t.$$

Следовательно, молярное распределение запишется в виде

$$\omega_x = \alpha^{x-1} (1-\alpha) \quad (\text{VIII.14})$$

Молярной концентрации C_x соответствует массовая концентрация

$$g_x = M_0 C_x \omega_x = n(1-\alpha)(2k_3 n + k_2 [M]) M_0 t \alpha^x.$$

Поскольку

$$\sum_{x=1}^{\infty} x \alpha^x = \alpha \sum_{x=1}^{\infty} x \alpha^{x-1} = \alpha \frac{d}{d\alpha} \sum_{x=1}^{\infty} \alpha^x = \alpha \frac{d}{d\alpha} \frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{\alpha}{(1-\alpha)^2},$$

то

$$g = \sum_{x=1}^{\infty} g_x = n(2k_3 n + k_2 [M]) M_0 t \frac{\alpha}{1-\alpha}$$

и, следовательно,

$$\gamma_x = x \alpha^{x-1} (1-\alpha)^2. \quad (\text{VIII.15})$$

С помощью (VIII.14) и (VIII.15) можно определить среднечисловую и среднемассовую молекулярные массы:

$$M_n = M_0 \sum_{x=1}^{\infty} x \omega_x = M_0 \sum_{x=1}^{\infty} x \alpha^{x-1} (1-\alpha) = \frac{M_0 (1-\alpha)}{(1-\alpha)^2} = \frac{M_0}{1-\alpha},$$

$$M_w = M_0 \sum_{x=1}^{\infty} x \gamma_x = M_0 \sum_{x=1}^{\infty} x^2 \alpha^{x-1} (1-\alpha)^2.$$

Поскольку

$$\begin{aligned} \sum_{x=1}^{\infty} x^2 \alpha^{x-1} &= \sum_{x=1}^{\infty} x(x+1) \alpha^{x-1} - \sum_{x=1}^{\infty} x \alpha^{x-1} = \frac{d^2}{d\alpha^2} \sum_{x=1}^{\infty} \alpha^{x+1} - \frac{d}{d\alpha} \sum_{x=1}^{\infty} \alpha^x = \\ &= \frac{d^2}{d\alpha^2} \frac{\alpha^2}{1-\alpha} - \frac{d}{d\alpha} \frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{2}{(1-\alpha)^3} - \frac{1}{(1-\alpha)^2} = \frac{1+\alpha}{(1-\alpha)^3}, \end{aligned}$$

$$\text{то } M_w = M_0 \frac{1+\alpha}{1-\alpha}.$$

Отношение среднемассовой и среднечисловой молекулярных масс равно $M_w/M_n = 1 + \alpha$. При достаточно длинных полимерных цепях $\alpha \approx 1$. Поэтому M_w/M_n в рассматриваемом случае равно 2.

Случай, когда обрыв цепей происходит в результате реакций рекомбинации, рассмотрен в предположении, что образованием молекул полимера в результате реакций передачи цепи можно пренебречь. Молекулы полимера, содержащие x звеньев мономера, могут образоваться из пары свободных радикалов, один из которых

содержит l , а другой $x - l$ звеньев мономера, где $l \leq x$. Скорость образования таких молекул

$$\begin{aligned} v_x &= \frac{1}{2} \sum_{l=0}^x 2k_3 n_l n_{x-l} = k_3 \sum_{l=0}^x n \alpha^l (1-\alpha) n \alpha^{x-l} (1-\alpha) = \\ &= k_3 n^2 (1-\alpha)^2 \sum_{l=0}^x \alpha^x = k_3 n^2 (1-\alpha)^2 (x+1) \alpha^x. \end{aligned}$$

Множитель $1/2$ введен в связи с тем, что при использованной форме записи рекомбинация каждой пары разных свободных радикалов учитывается дважды — в виде слагаемых $n_l n_{x-l}$ и $n_{x-l} n_l$. Если же x — четное число, то при $n^2_{x/2}$ вместо k_3 следует поставить $k_3/2$.

При тех же предположениях, что и в предыдущем случае, выражение для концентрации молекул полимера, содержащих x звеньев мономера, образовавшихся за время t , запишется в виде

$$\begin{aligned} C_x &= k_3 n^2 (1-\alpha)^2 t (x+1) \alpha^x, \\ C &= \sum_{x=1}^{\infty} C_x = k_3 n^2 (1-\alpha)^2 t \sum_{x=1}^{\infty} (x+1) \alpha^x = k_3 n^2 (1-\alpha)^2 t \frac{d}{d\alpha} \sum_{x=1}^{\infty} \alpha^{x+1} = \\ &= k_3 n^2 (1-\alpha)^2 t \frac{d}{d\alpha} \frac{\alpha^2}{1-\alpha} = k_3 n^2 (1-\alpha)^2 t \frac{2\alpha - \alpha^2}{(1-\alpha)^2} = k_3 n^2 (2\alpha - \alpha^2) t. \end{aligned}$$

Следовательно, молярное распределение для полимера, образовавшегося при свободнорадикальной полимеризации, в случае, если обрыв цепей происходит при рекомбинации свободных радикалов и реакциями передачи цепи можно пренебречь, запишется в виде

$$\omega_x = \frac{(1-\alpha)^2}{2\alpha - \alpha^2} (x+1) \alpha^x. \quad (\text{VIII.16})$$

Массовая концентрация равна

$$g_x = M_0 x C_x = k_3 n^2 (1-\alpha)^2 t M_0 x (x+1) \alpha^x,$$

а полная массовая концентрация

$$\begin{aligned} g &= k_3 n^2 (1-\alpha)^2 t M_0 \sum_{x=1}^{\infty} x (x+1) \alpha^x = k_3 n^2 (1-\alpha)^2 t M_0 \frac{d^2}{d\alpha^2} \sum_{x=1}^{\infty} \alpha^{x+1} = \\ &= k_3 n^2 (1-\alpha)^2 t M_0 \frac{d^2}{d\alpha^2} \frac{\alpha^2}{1-\alpha} = k_3 n^2 t M_0 \frac{2}{1-\alpha}. \end{aligned}$$

Следовательно,

$$\gamma_x = \frac{(1-\alpha)^3}{2} x (x+1) \alpha^x. \quad (\text{VIII.17})$$

Отсюда среднечисловая молекулярная масса по (VIII.5) и (VIII.16)

$$\begin{aligned} M_n &= M_0 \frac{(1-\alpha)^2}{2\alpha - \alpha^2} \sum_{x=1}^{\infty} x (x+1) \alpha^x = M_0 \frac{(1-\alpha)^2}{2-\alpha} \sum_{x=1}^{\infty} x (x+1) \alpha^{x-1} = \\ &= M_0 \frac{(1-\alpha)^2}{2-\alpha} \frac{2}{(1-\alpha)^2} = M_0 \frac{2}{(1-\alpha)(2-\alpha)} \end{aligned}$$

Среднемассовая молекулярная масса, согласно (VIII.6) и (VIII.17), равна

$$M_w = M_0 \frac{(1-\alpha)^3}{2} \sum_{x=1}^{\infty} x^2 (x+1) \alpha^{x-1}.$$

Поскольку

$$\begin{aligned} \sum_{x=1}^{\infty} x^2 (x+1) \alpha^x &= \sum_{x=1}^{\infty} (x-1) x (x+1) \alpha^x + \sum_{x=1}^{\infty} x (x+1) \alpha^x = \\ &= \alpha^3 \frac{d^3}{d\alpha^3} \sum_{x=1}^{\infty} \alpha^{x+1} + \alpha \frac{d^2}{d\alpha^2} \sum_{x=1}^{\infty} \alpha^{x+1} = \\ &= \alpha^2 \frac{d^3}{d\alpha^3} \frac{\alpha^2}{1-\alpha} + \alpha \frac{d^2}{d\alpha^2} \frac{\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{6\alpha^2}{(1-\alpha)^4} + \frac{2\alpha}{(1-\alpha)^3} = \frac{2\alpha + 4\alpha^2}{(1-\alpha)^4}, \end{aligned}$$

то

$$M_w = M_0 \frac{1+2\alpha}{1-\alpha}.$$

Следовательно, если полимерные молекулы образуются только в результате рекомбинации свободных радикалов, то

$$\frac{M_w}{M_n} = \frac{(1+2\alpha)(2-\alpha)}{2}.$$

При $\alpha \approx 1$ $M_w/M_n = 3/2$, т. е. образующийся полимер менее полидисперсен, чем в случае образования его в результате реакций диспропорционирования и передачи цепи.

Аналогично можно получить выражения для ω_x и γ_x и найти M_n и M_w для общего случая, когда полимер образуется всеми тремя возможными способами. Получаемые выражения более громоздки и не приводятся.

Из (VIII.14) следует, что при образовании молекул полимера путем диспропорционирования доля молекул, состоящих из x звеньев, падает с увеличением длины полимерной цепи x . При образовании молекул полимера путем рекомбинации распределение (VIII.16) имеет максимум, определяемый соотношением

$$\frac{d\omega_x}{dx} = \frac{d}{dx} (x+1) \alpha^x = 0,$$

откуда

$$x_{\max} = 1/|\ln \alpha| - 1.$$

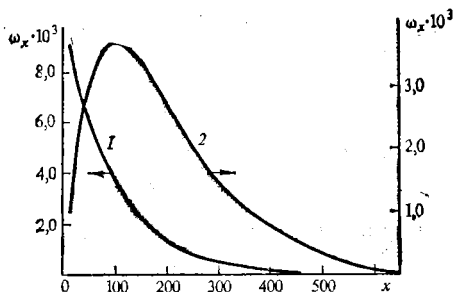


Рис. 125. Распределение по молекулярным массам в начальной стадии полимеризации при вероятности продолжения цепи 0,99 при образовании молекул полимера путем диспропорционирования (1) и путем рекомбинации (2)

На рис. 125 приведены рассчитанные по формулам (VIII.14) и (VIII.16) распределения по молекулярным массам для случая $\alpha = 0,99$.

§ 3. КИНЕТИКА ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ

В процессе поликонденсации принимают участие молекулы мономера, имеющие две функциональные группы Y и Z, способные реагировать друг с другом. Часто поликонденсации подвергают смесь двух мономеров, один из которых содержит на обоих концах молекулы группы Y, а другой — группы Z.

В основу рассмотрения поликонденсации положено допущение о том, что реакционная способность реагирующих групп Y и Z не зависит от того, находятся они в составе молекул мономера или полимера. Концентрации функциональных групп Y и Z в произвольный момент времени будут в дальнейшем обозначаться y и z , а начальные концентрации функциональных групп — y_0 и z_0 .

В начальный момент времени в системе присутствуют только мономеры. Так как каждая молекула мономера имеет две функциональные группы, то начальная концентрация мономеров равна $1/2 (y_0 + z_0)$. Поскольку число звеньев мономера не изменяется в ходе полимеризации, то, следовательно, общее число звеньев мономера в единице объема также равно $1/2 (y_0 + z_0)$.

При поликонденсации мономер практически нацело исчезает из системы уже на ранних стадиях процесса. Поэтому можно считать, что в течение почти всего процесса в системе имеется только полимер с непрерывно возрастающей молекулярной массой. Так как каждая молекула полимера содержит две функциональные группы, то концентрация полимера равна $1/2 (y + z)$. Следовательно, средняя степень полимеризации (поликонденсации), т. е. среднее число звеньев мономера, приходящееся на одну молекулу полимера, равна

$$p = \frac{y_0 + z_0}{y + z}. \quad (\text{VIII.18})$$

Так как по мере протекания поликонденсации число функциональных групп непрерывно падает, степень поликонденсации возрастает по ходу процесса. Концентрации y и z связаны между собой соотношением

$$y_0 - y = z_0 - z. \quad (\text{VIII.19})$$

Поликонденсация заканчивается после полного израсходования одной из функциональных групп. Если, например, в конце реакции $y = 0$, то из (VIII.19) следует, что

$$z_{\infty} = z_0 - y_0.$$

Предельная степень поликонденсации, согласно (VIII.18), равна

$$p_{\infty} = \frac{y_0 + z_0}{z_{\infty}} = \frac{y_0 + z_0}{z_0 - y_0}. \quad (\text{VIII.20})$$

В среднем каждая молекула полимера имеет в конце одну группу Y. Поэтому образование молекулы полимера, содержащей x звеньев мономера, можно рассматривать как сложное событие, состоящее в том, что $x - 1$ функциональная группа Y вступает в поликонденсацию и одна функциональная группа Y сохраняется. Вероятность такого события, а следовательно, вероятность того, что некоторая выбранная наугад молекула полимера будет содержать x звеньев, равна

$$\omega_x = \alpha^{x-1} (1 - \alpha). \quad (\text{VIII.25})$$

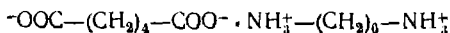
Таким образом, молярное, а следовательно, и массовое распределение совпадают соответственно с (VIII.14) и (VIII.15) для цепной свободнорадикальной полимеризации в случае обрыва цепей по реакции диспропорционирования. Отношение среднемассовой и среднечисловой молекулярных масс в этом случае равно 2, т. е. распределение получается широким.

На рис. 127 представлено массовое распределение по молекулярным массам для продукта поликонденсации при нескольких различных степенях полимеризации p и, тем самым, при различных значениях α . Так как α растет по ходу реакции, приближаясь к единице, то приведенные кривые показывают, как изменяется распределение по мере развития реакции.

Рис. 127. Массовое распределение по молекулярным массам при поликонденсации в зависимости от степени поликонденсации (по данным Флори):

1 - $p = 10$; 2 - $p = 20$; 3 - $p = 50$;
4 - $p = 100$

Соотношение (VIII.20) открывает возможности регулирования молекулярной массы полимера, полученного из бифункциональных мономеров. Для этого необходимо создать строго определенный избыток одной из групп. Это трудно сделать дозировкой соотношения между мономерами, поскольку точность дозировки должна быть очень высока. Если вместо 100,1 % избыточного мономера взять 100,5 %, что соответствует относительной ошибке 0,4 %, молекулярная масса уменьшится в 5 раз. Поэтому используют по возможности строго стехиометрические соотношения между двумя типами участвующих в процессе групп, а избыток создают добавлением монофункционального мономера. Строгая стехиометрия может быть достигнута при использовании мономеров с двумя разными функциями, способными соединяться между собой, например оксикислот. Возможны и специальные случаи, когда смесь двух мономеров можно получить в строго стехиометрическом соотношении. Например, при получении нейлона используют соль адипиновой кислоты и гексаметилендиамина



которая содержит компоненты строго в соотношении 1 : 1 и легко отделяется от избытка мономеров. Молекулярную массу найлона регулируют добавлением уксусной кислоты. В этом случае

$$n_0 = 2[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2]_0 = 2[\text{S}]_0, \quad z_0 = 2[\text{S}]_0 + [\text{CH}_3\text{COOH}]_0.$$

где S — соль адипиновой кислоты и гексаметилендиамина.

Согласно (VIII.20) предельная степень полимеризации равна

$$p_\infty = \frac{4[\text{S}]_0 + [\text{CH}_3\text{COOH}]_0}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_0} \approx \frac{4[\text{S}]_0}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_0}.$$

§ 4. КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С РАЗМЫКАНИЕМ ЦИКЛА

Кинетика полимеризации с размыканием цикла и распределение по молекулярным массам будут рассмотрены в предположении, что реакционная способность инициатора и активных групп на конце растущей полимерной цепи любой длины по отношению к мономеру одинаковы и скорости присоединения мономера пропорциональны концентрациям атакуемых групп. В этом случае, обозначая через C_0 концентрацию инициатора и через C_x концентрацию полимера, содержащего x звеньев мономера, можно записать систему дифференциальных уравнений, описывающих кинетику полимеризации:

$$\begin{aligned} \frac{dC_0}{dt} &= -fC_0; \\ \frac{dC_1}{dt} &= fC_0 - fC_1; \\ &\dots \dots \dots \\ \frac{dC_x}{dt} &= fC_{x-1} - fC_x; \\ &\dots \dots \dots \end{aligned} \tag{VIII.26}$$

Множитель f в простейшем случае, когда присоединение мономера к растущей цепи является бимолекулярной реакцией, представляет собой произведение константы скорости второго порядка на концентрацию мономера. Однако он может быть и более сложного вида, например, если рост цепи является каталитическим процессом. Для дальнейшего рассмотрения существенно только, чтобы он не зависел от C_0 и C_x .

Скорость расходования мономера равна

$$\frac{d[M]}{dt} = -f \sum_{x=0}^{\infty} C_x = -f(C_0)_0,$$

где $(C_0)_0$ — начальная концентрация инициатора, поскольку полное число цепей в системе на всем протяжении процесса постоянно и равно начальной концентрации инициатора. Уменьшение концен-

трации мономера за время t равно

$$\Delta [M] = - (C_0)_0 \int_0^t f dt,$$

а степень полимеризации

$$p = - \frac{\Delta [M]}{(C_0)_0} = \int_0^t f dt.$$

Если вместо t в качестве независимого переменного в систему дифференциальных уравнений (VIII.26) ввести p , то последняя приводится к виду

$$\begin{aligned} \frac{dC_0}{dp} &= -C_0; \\ \frac{dC_1}{dp} &= C_0 - C_1; \\ \frac{dC_2}{dp} &= C_1 - C_2; \\ &\dots \dots \dots \\ \frac{dC_x}{dp} &= C_{x-1} - C_x; \\ &\dots \dots \dots \end{aligned} \quad (\text{VIII.27})$$

Эта система должна быть проинтегрирована при начальных условиях $C_0 = (C_0)_0$, $C_1 = C_2 = \dots = C_x = 0$ при $p = 0$.

Преобразование (VIII.27) по Лапласу дает

$$\begin{aligned} q\hat{L}C_0 &= (C_0)_0 - \hat{L}C_0; \\ q\hat{L}C_1 &= \hat{L}C_0 - \hat{L}C_1; \\ &\dots \dots \dots \\ q\hat{L}C_x &= \hat{L}C_{x-1} - \hat{L}C_x; \\ &\dots \dots \dots \end{aligned}$$

(параметр преобразования в отличие от гл. V здесь обозначен q , а не p , поскольку p — степень полимеризации).

Следовательно,

$$\begin{aligned} \hat{L}C_0 &= \frac{(C_0)_0}{1+q}; \\ \hat{L}C_x &= \frac{(C_0)_0}{(1+q)^{x+1}}. \end{aligned}$$

Как нетрудно убедиться последовательным интегрированием по частям,

$$\hat{L}(p^x e^{-p}) = \int_0^\infty p^x e^{-pe^{-pq}} dp = \frac{x!}{(1+q)^{x+1}}.$$

Поэтому обратное преобразование Лапласа для $\hat{L}c_x$ дает

$$C_x = (C_0)_0 \frac{\rho^x}{x!} e^{-\rho}.$$

Следовательно,

$$\omega_x = \frac{\rho^x}{x!} e^{-\rho}.$$

В полную концентрацию полимера включена концентрация C_0 непрореагировавшего инициатора. Это не вполне строго, но так как на достаточно глубоких степенях полимеризации C_0 очень мала, не приводит к каким-либо значительным искажениям.

Массовая концентрация

$$g_x = C_x M_0 x = (C_0)_0 M_0 \frac{\rho^x}{x!} x e^{-\rho}.$$

Для дальнейшего изложения понадобятся выражения для некоторых сумм, а именно

$$\sum_{x=0}^{\infty} \frac{\rho^x}{x!} = e^{\rho};$$

$$\sum_{x=0}^{\infty} \frac{\rho^x}{x!} x = \rho \sum_{x=0}^{\infty} x \frac{\rho^{x-1}}{x!} = \rho \frac{d}{d\rho} \sum_{x=0}^{\infty} \frac{\rho^x}{x!} = \rho e^{\rho};$$

$$\sum_{x=0}^{\infty} \frac{\rho^x}{x!} x^2 = \sum_{x=0}^{\infty} \frac{\rho^x}{x!} x(x-1) + \sum_{x=0}^{\infty} \frac{\rho^x}{x!} x = \rho^2 \frac{d^2}{d\rho^2} \sum_{x=0}^{\infty} \frac{\rho^x}{x!} + \rho e^{\rho} = e^{\rho} (\rho^2 + \rho).$$

Суммарная массовая концентрация соответственно равна

$$g = \sum_{x=0}^{\infty} g_x = (C_0)_0 M_0 e^{-\rho} \sum_{x=0}^{\infty} x \frac{\rho^x}{x!} = (C_0)_0 M_0 e^{-\rho} \rho e^{\rho} = (C_0)_0 M_0 \rho,$$

и массовое распределение можно записать в виде

$$\gamma_x = \frac{\rho^{x-1}}{x!} x e^{-\rho}. \quad (\text{VIII.28})$$

Среднечисловая молекулярная масса равна

$$M_n = M_0 \sum_{x=0}^{\infty} x \frac{\rho^x}{x!} e^{-\rho} = M_0 e^{-\rho} \rho e^{\rho} = M_0 \rho,$$

а среднемассовая молекулярная масса

$$M_w = M_0 \sum_{x=0}^{\infty} \frac{\rho^{x-1}}{x!} x^2 e^{-\rho} = \frac{M_0}{\rho} e^{-\rho} \sum_{x=0}^{\infty} \frac{\rho^x}{x!} x^2 = M_0 (\rho + 1).$$

Отношение среднемассовой и среднечисловой молекулярных масс равно

$$M_w/M_n = (\rho + 1)/\rho,$$

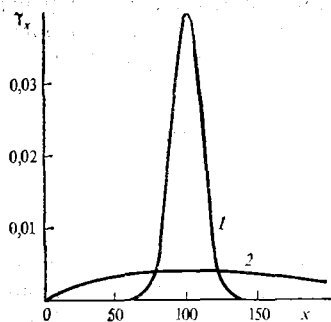


Рис. 128. Массовое распределение по молекулярным массам для полимера, полученного полимеризацией с размыканием цикла (1) и полуконденсацией (2) при степени полимеризации 100

при степени полимеризации $p = 100$. Из рисунка следует, что полимеризация с размыканием цикла дает значительно более узкое распределение, т. е. при полимеризации этого типа получается менее полидисперсный полимер.

т. е. при больших степенях полимеризации это отношение стремится к единице. Иными словами, полимеризация с размыканием цикла дает полимер существенно менее полидисперсный, чем полимеризация олефинов и поликонденсация бифункциональных мономеров.

На рис. 128 приведены кривые массового распределения по молекулярным массам, рассчитанные по формуле (VIII.15) (кривая 2 для полуконденсации или свободнорадикальной полимеризации при обрыве цепей путем диспропорционирования) и по формуле (VIII.28) (кривая 1 при полимеризации с размыканием цикла) при одной и той же степени полимеризации $p = 100$.

§ 5. КИНЕТИКА ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРОВ

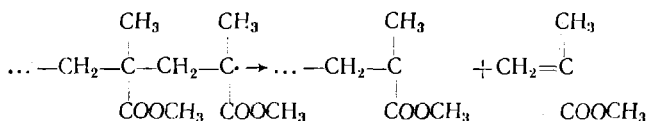
Наряду с процессами синтеза полимеров в природе и технике приходится сталкиваться с процессами деструкции полимеров — превращения их в низкомолекулярные соединения.

Изучение деструкции биологических полимеров — белков, нуклеиновых кислот, целлюлозы и др. — является одним из важнейших методов исследования состава и строения этих полимеров. Деструкция полимеров используется для получения мономеров из природных полимеров, например для получения аминокислот и нуклеотидов. Наконец, изучение кинетики и механизма деструкции биологических полимеров под действием ферментов представляет большой интерес в связи с тем, что эти процессы являются важными звеньями обмена веществ в живых организмах. Поскольку все важнейшие природные полимеры получаются путем полуконденсации, то их деструкция, представляющая собой обратный процесс, идет путем гидролиза этих полимеров.

С деструкцией синтетических полимеров приходится сталкиваться главным образом в процессе эксплуатации изделий из этих полимеров. Основной интерес в этом случае представляет возможность предотвращения процесса деструкции.

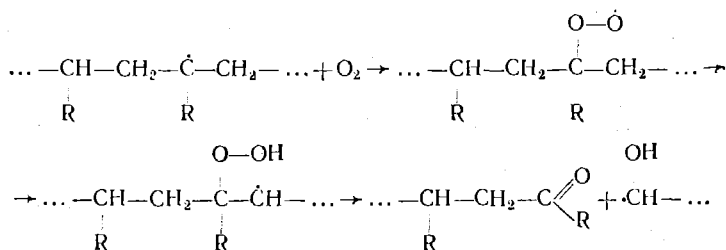
Примером термической цепной деполимеризации является деполимеризация полиметилметакрилата. При высокой температуре полиметилметакрилат почти количественно дает исходный мономер — метилметакрилат. На цепной характер реакции указывает резкое торможение процесса небольшими добавками ингибиторов

цепных реакций. Зарождение цепей происходит в результате разрыва цепочки полимеров, причем образуется свободный радикал, который легко распадается с отщеплением молекулы мономера, т. е. по реакции, обратной реакции роста цепи:



В результате распада образуется новый свободный радикал, отличающийся от исходного лишь длиной цепочки. Он, в свою очередь, отщепляет еще одну молекулу мономера, и процесс продолжается до тех пор, пока молекула полимера не распадется полностью или пока в результате реакции передачи или обрыва цепи не исчезнет свободная валентность на конце полимерной цепочки.

В случае окислительной деструкции образование свободной валентности на каком-либо углеродном атоме приводит к появлению перекисного радикала, который может далее изомеризоваться и приводить к разрыву цепочки, например, по реакции



Полимерный свободный радикал $\cdot\text{CHOH}-\text{CHR}-\dots$ может оторвать атом Н от соседней молекулы полимера, что приведет далее к окислению и разрыву этой молекулы, т. е. возникнет цепной процесс.

Кинетические закономерности процессов термической и окислительной деструкции в основном сходны с кинетическими закономерностями цепных реакций окисления и крекинга углеводородов, описанных в гл. VII. В настоящем параграфе рассмотрены лишь кинетические закономерности процесса гидролиза полимеров. В основном приходится иметь дело с тремя типами гидролиза — кислотный гидролиз, щелочной гидролиз и гидролиз под действием ферментов.

В большинстве случаев гидролиз может произойти в любом месте полимерной цепочки. В первом приближении можно считать, что вероятность гидролиза связи не зависит от положения связи в цепочке. Пусть средняя длина цепи полимера (средняя степень полимеризации) равна p , а концентрация молекул полимера — C . Так как молекула из p звеньев содержит $(p - 1)$ связей, то общее число связей равно

$$s = C(p - 1). \quad (\text{VIII.29})$$

Поскольку реакция гидролиза есть реакция первого порядка по концентрации связей, то в соответствии с (IV.16)

$$s = s_0 e^{-kt} = C_0 (p_0 - 1) e^{-kt}, \quad (\text{VIII.30})$$

где s_0 , C_0 , p_0 — соответственно число связей, концентрация полимера и средняя степень полимеризации в начальный момент времени.

Общее число звеньев мономера в системе не изменяется. Следовательно,

$$Cp = C_0 p_0. \quad (\text{VIII.31})$$

Замена в (VIII.30) s при помощи (VIII.29) приводит к соотношению

$$C(p-1) = C_0(p_0-1)e^{-kt}$$

или, учитывая (VIII.31),

$$\frac{p-1}{p} = \frac{p_0-1}{p_0} e^{-kt},$$

откуда следует, что

$$-\ln \frac{p-1}{p} = -\ln \frac{p_0-1}{p_0} + kt. \quad (\text{VIII.32})$$

Соотношение (VIII.32) описывает зависимость средней степени полимеризации от времени. На рис. 129 приведена в координатах $\ln [(p-1)/p]$, t зависимость от времени степени полимеризации в реакции гидролиза метилцеллюлозы. Видно, что в соответствии с (VIII.32) экспериментальные точки хорошо укладываются на прямую линию.

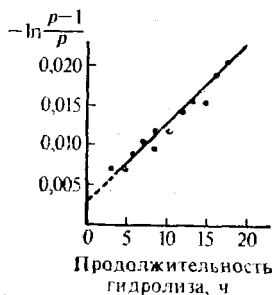


Рис. 129. Изменение степени полимеризации p во времени при гидролизе метилцеллюлозы концентрированной HCl при 0 °C (по данным Вольфрома, Соудена, Лассета)

Строгое рассмотрение вопроса о распределении по молекулярным массам в ходе деструкции требует учета полидисперсности исходного полимера. Кроме того, фрагменты, содержащие x звеньев мономера (x -меры), могут образовываться как из внутренних областей молекулы полимера в результате двух разрывов, так и из концевой части макромолекулы путем одного разрыва. Это усложняет вывод строгого выражения для распределения.

Для достаточно больших значений p_0 и не очень малых глубин расщепления можно считать, что образование x -мера разрыва происходит, если не разорвутся соседние $x-1$ связи и разорвется следующая за ним x -я связь. Следовательно,

$$\omega_x = \alpha^{x-1} (1 - \alpha),$$

где $\alpha = s/s_0$ — доля сохранившихся связей, т. е. вероятность сохранения связи. Это выражение идентично (VIII.14) и (VIII.25), полученным для молярного распределения по молекулярным массам

полимера, полученного полимеризацией олефинов при обрыве цепей путем диспропорционирования или при поликонденсации дифункционального полимера. Изменяется лишь связь между α

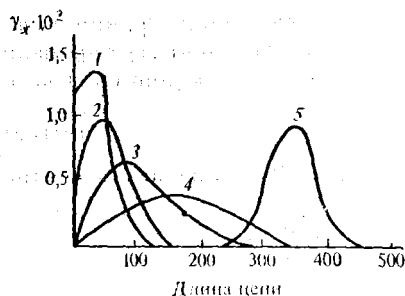


Рис. 130. Экспериментальные кривые массового распределения по молекулярным массам на разных глубинах гидролиза (при разных степенях полимеризации p) ацетилцеллюлозы (по данным Грасси):

1 — $p = 31$; 2 — $p = 54$; 3 — $p = 100$;
4 — $p = 153$; 5 — $p = 350$ (исходная ацетилцеллюлоза)

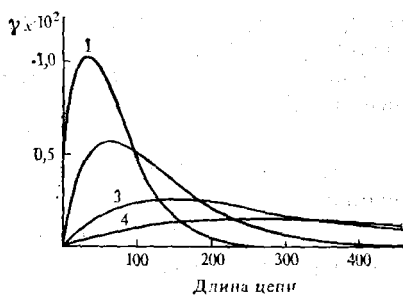


Рис. 131. Массовое распределение по молекулярным массам при разных глубинах гидролиза полимера с начальной степенью полимеризации $p_0 = 350$, рассчитанное по (VIII.15):

1 — $p = 31$; 2 — $p = 54$; 3 — $p = 100$;
4 — $p = 150$

и степенью полимеризации p , которая вместо (VIII.24) в рассматриваемом случае согласно (VIII.29) и (VIII.31) имеет вид

$$\alpha = \frac{s}{s_0} = \frac{C(p-1)}{C_0(p_0-1)} = \frac{p_0}{p} \frac{p-1}{p_0-1} = \frac{1 - \frac{1}{p}}{1 - \frac{1}{p_0}}$$

Весовое распределение, тем самым, имеет вид (VIII.15)

$$\gamma_x = x\alpha^{x-1}(1-\alpha)^2$$

Это соотношение удовлетворительно передает характер изменения распределения по молекулярным массам по ходу деполимеризации.

На рис. 130, 131 в качестве иллюстрации приведены рассчитанные по (VIII.15) и экспериментальные кривые массового распределения для гидролиза ацетилцеллюлозы. Некоторые наблюдаемые различия связаны с полидисперсностью исходного полимера.

Глава IX

Некоторые вопросы кинетики реакций в неизотермических условиях



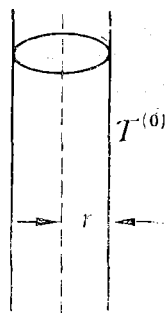
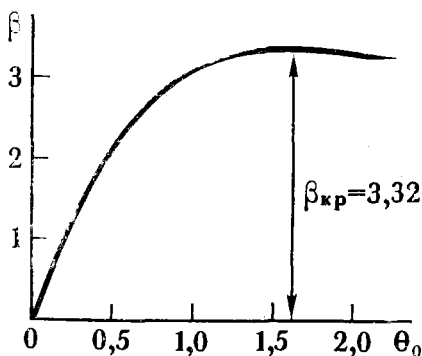
$$\frac{\partial [A]}{\partial t} = D_A \Delta [A] - k_0 e^{-\frac{E}{RT}} [A]$$

$$\frac{\partial [B]}{\partial t} = D_B \Delta [B] + k_0 e^{-\frac{E}{RT}} [A]$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho c} \Delta T - \frac{Q k_0}{\rho c} e^{-\frac{E}{RT}} [A]$$

$$\frac{v_0 |Q|}{\lambda} r^2 \frac{E}{R(T^{(0)})^2} e^{-\frac{E}{RT^{(0)}}} = \beta_{кр}$$

$$\theta_0 = \frac{E}{R(T^{(0)})^2} (T - T^{(0)})$$



условие теплового воспламенения

Если в системе не обеспечена достаточно эффективная теплопередача, то химический процесс, сопровождающийся выделением или поглощением теплоты, протекает при переменной температуре. В отсутствие перемешивания возникает поле температур и поле концентраций, и процесс описывается сложной системой кинетических уравнений диффузии и теплопроводности, включающей уравнения в частных производных. В сильноэкзотермических реакциях рост скорости реакции, а соответственно и тепловыделения, с ростом температуры может пересилить повышение теплоотдачи и процесс перейдет на взрывной режим (тепловое воспламенение).

§ 1. КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАКЦИИ В НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

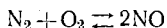
Кинетические закономерности химических реакций различных типов, рассмотренные в гл. IV—VIII, относятся к изотермическим условиям протекания процесса. Такие условия приблизительно осуществляются в большинстве технологических процессов, в лабораторных исследованиях, если реакционный сосуд помещен в термостат, а также в живых организмах.

Наряду с этим в химической практике нередко приходится сталкиваться с процессами, идущими при переменной температуре. Большое число реакций, как известно, сопровождается выделением или поглощением теплоты. Какими бы хорошими ни были условия теплоотвода, выделяющаяся в экзотермической реакции теплота отводится не мгновенно и, соответственно, не мгновенно подводится теплота, необходимая для компенсации затраты теплоты в эндотермической реакции. Поэтому в любой экзотермической реакции будет наблюдаться разогрев системы, а в любой эндотермической реакции — охлаждение.

При достаточно хорошем теплоотводе разогрев в экзотермической реакции незначителен и не оказывает существенного влияния на скорость химической реакции. Измерение малых разогревов представляет некоторый методический интерес, так как дает метод определения скорости реакции, а в некоторых случаях позволяет сделать некоторые выводы о механизме реакции.

При недостаточно хорошем теплоотводе экзотермическая реакция может сопровождаться значительным разогревом. Учет этого разогрева и его влияния на скорость и направление химического процесса имеет важное значение для расчета промышленных реакторов. В результате роста температуры скорость реакции будет увеличиваться и в конечном итоге может достигнуть очень высоких значений, соответствующих взрывному режиму, — происходит тепловое воспламенение, или тепловой взрыв реакционной смеси. Этот вопрос рассматривается в § 2 настоящей главы.

До сих пор речь шла о нарушении изотермических условий, обусловленном выделением или поглощением теплоты в химической реакции. Однако иногда оказывается целесообразным искусственно изменять температурные условия в ходе химической реакции. Например, при высоких температурах ($T > 2000$ К) в смеси N_2 и O_2 образуется значительное количество NO по реакции



Эта реакция эндотермична ($\Delta H = 180$ кДж/моль), и при понижении температуры термодинамически равновесная концентрация NO падает. Чтобы сохранить образовавшийся при высоких температурах оксид азота, необходимо очень резкое охлаждение газовой смеси (закалка). Если охлаждение вести недостаточно быстро, то при промежуточных температурах, когда скорость разложения оксида азота на N_2 и O_2 еще велика, а равновесие уже практически

полностью смещено влево, полученный при высокой температуре оксид азота нацело разложится. При резком охлаждении смеси, т. е. при проведении реакции в резко неизотермических условиях, NO не успевает в заметной степени разложиться на N_2 и O_2 .

Кинетические закономерности реакций при заданном законе изменения температуры

В этом разделе рассмотрены только подходы к решению прямой задачи — получение уравнения кинетической кривой реакции при заданном законе изменения температуры в случае, когда кинетические параметры стадий известны во всем используемом диапазоне температур. Применение неизотермических условий проведения процесса для получения кинетического уравнения процесса и нахождения его кинетических параметров, т. е. для решения обратной задачи, как правило, нецелесообразно.

В общем случае система дифференциальных уравнений для протекающего в неизотермических условиях сложного химического процесса, состоящего из S стадий, запишется так же, как и при изотермическом процессе, т. е. в виде (V.19), но входящие в эту систему параметры $k_1, k_{-1}, \dots, k_S, k_{-S}$, а следовательно, и все правые части уравнений будут функциями времени:

$$\frac{d[X_n]}{dt} = \sum_{s=1}^S x_{sn} v_s = f_n \{ \vec{k}_s [T(t)], [\vec{X}_n] \},$$

где $T(t)$ — функция, описывающая изменение температуры во времени.

Это существенно усложняет интегрирование системы дифференциальных уравнений, хотя и не создает каких-либо принципиальных осложнений, так как по-прежнему решение сводится к численному интегрированию системы обыкновенных дифференциальных уравнений.

Например, дифференциальное уравнение для обратимой реакции первого порядка имеет вид

$$\frac{dx}{dt} = k[A]_0 - k'[B]_0 - (k + k')x.$$

Константы скорости могут быть записаны как функции температуры (n , следовательно, времени) с помощью уравнения Аррениуса:

$$\frac{dx}{dt} = k_0 [A]_0 e^{-\frac{E}{RT(t)}} - k'_0 [B]_0 e^{-\frac{E'}{RT(t)}} - \left[k_0 e^{-\frac{E}{RT(t)}} + k'_0 e^{-\frac{E'}{RT(t)}} \right] x.$$

Это линейное неоднородное уравнение с переменными коэффициентами, которое в сокращенном виде можно записать как

$$\frac{dx}{dt} = a_0(t) - a_1(t)x, \quad (\text{IX.1})$$

где

$$a_0(t) = k_0 [A]_0 e^{-\frac{E}{RT(t)}} - k'_0 [B]_0 e^{-\frac{E'}{RT(t)}};$$

$$a_1(t) = k_0 e^{-\frac{E}{RT(t)}} + k'_0 e^{-\frac{E'}{RT(t)}}.$$

Интегрирование уравнения (IX.1) дает общее решение:

$$x = \exp\left(-\int_0^t a_1(u) du\right) \int_C^t a_0(v) \exp\left(\int_0^v a_1(u) du\right) dv,$$

где u, v — переменные интегрирования; C — произвольная постоянная. Из начального условия $x = 0$ при $t = 0$ следует, что $C = 0$ и, таким образом,

$$x = \exp\left(-\int_0^t a_1(u) du\right) \int_0^t a_0(v) \exp\left(\int_0^v a_1(u) du\right) dv.$$

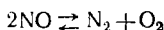
Таким образом, для решения прямой задачи в этом случае требуется только численное определение интегралов.

Аналогично для реакции второго порядка дифференциальное уравнение можно записать в виде

$$\frac{dx}{dt} = a_0 t + a_1(t) x + a_2(t) x^2,$$

где $a_0(t), a_1(t), a_2(t)$ — известные функции времени.

Например, для разложения NO



кинетическое уравнение имеет вид

$$-\frac{d[\text{NO}]}{dt} = 2k[\text{NO}]^2 - 2k'[\text{N}_2][\text{O}_2], \quad (\text{IX.2})$$

где k и k' — константы скорости прямой и обратной реакции. Выражая концентрации компонентов через удельную химическую переменную

$$[\text{NO}] = [\text{NO}]_0 - 2x, \quad [\text{N}_2] = [\text{N}_2]_0 + x, \quad [\text{O}_2] = [\text{O}_2]_0 + x,$$

нетрудно привести (IX.2) к виду

$$\frac{dx}{dt} = k[\text{NO}]_0^2 - k'[\text{N}_2]_0[\text{O}_2]_0 - \{4k[\text{NO}]_0 + k'([\text{N}_2]_0 + [\text{O}_2]_0)\} x + (4k - k') x^2. \quad (\text{IX.3})$$

Если требуется рассчитать, какое количество оксида азота сохранится при быстром охлаждении (закалке) равновесной смеси N_2, O_2 и NO , полученной при высокой температуре, то вследствие наличия в начальный момент времени равновесия начальные концентрации связаны соотношением

$$k[\text{NO}]_0^2 = k'[\text{N}_2]_0[\text{O}_2]_0,$$

а (IX.3) приводится к виду

$$\frac{dx}{dt} = \{4k[\text{NO}]_0 + k'([\text{N}_2]_0 + [\text{O}_2]_0)\} x + (4k - k') x^2. \quad (\text{IX.4})$$

Выразив в (IX.4) k и k' в форме уравнения Аррениуса, окончательно можно написать

$$\frac{dx}{dt} = \left\{ 4k_0 e^{-\frac{E}{RT(t)}} [\text{NO}]_0 + k'_0 e^{-\frac{E'}{RT(t)}} ([\text{N}_2]_0 + [\text{O}_2]_0) \right\} x + \left[4k_0 e^{-\frac{E}{RT(t)}} - k'_0 e^{-\frac{E'}{RT(t)}} \right] x^2,$$

где k_0 , k'_0 — предэкспоненциальные множители; E , E' — энергии активации разложения и синтеза оксида азота. При известной функции $T(t)$ (закона, по которому проходит охлаждение) не представляет труда численно проинтегрировать это уравнение.

Кинетические закономерности реакций в неизотермических условиях при заданном режиме тепловыделения и теплоотвода

Как видно из данных, приведенных в предыдущем разделе, в случае реакций простых типов неизотермичность при заданном законе изменения температуры приводит к необходимости численного интегрирования одного дифференциального уравнения.

Задача нахождения концентраций компонентов реакций как функций времени усложняется, когда неизотермические условия создаются в результате выделения или поглощения теплоты в ходе химической реакции, так как в этом случае вид функции $T(t)$ заранее неизвестен.

Если теплота выделяется равномерно по всему объему реакционного сосуда и в пределах всего объема поддерживается одна и та же температура (например, путем достаточно интенсивного перемешивания реакционной смеси), то изменение температуры можно определить как

$$\frac{dT}{dt} = \frac{dQ_{\Sigma}}{dt} \frac{1}{C},$$

где C — полная теплоемкость системы; dQ_{Σ}/dt — суммарное изменение количества теплоты в системе в единицу времени, складывающееся из количества теплоты, выделяемого в результате химической реакции и количества теплоты, поступающего в систему извне.

Если Q_i — мольный тепловой эффект i -й реакции (уместно напомнить, что согласно принятой в термодинамике системе знаков Q_i отрицательно для реакций, идущих с выделением теплоты), v_i — скорость этой реакции, V — объем реакционной смеси, то количество теплоты, полученное реакционной смесью в результате протекания химических превращений, равно $-V \sum Q_i v_i$. Количество теплоты, отводимое из реактора, может быть записано в виде $\alpha (T - T^{(0)}) S$, где α — коэффициент теплопередачи через стенки реактора; $T^{(0)}$ — температура окружающей среды; S — поверхность, через которую осуществляется теплопередача. Поэтому

$$\frac{dQ_{\Sigma}}{dt} = -V \sum Q_i v_i - \alpha (T - T^{(0)}) S. \quad (\text{IX.5})$$

Если выразить полную теплоемкость реакционной смеси через удельную теплоемкость $C = cV\rho$, где ρ — плотность реакционной смеси, то (IX.5) запишется в виде

$$\frac{dT}{dt} = - \left(\frac{\sum_i Q_i v_i}{\rho c} + \frac{\alpha (T - T^{(0)}) S}{\rho c V} \right). \quad (\text{IX.6})$$

Скорости v_i являются функциями концентраций и, следовательно, (IX.6) есть нелинейное дифференциальное уравнение, которым следует дополнить систему дифференциальных уравнений, описывающих кинетику реакции.

Например, для реакции первого порядка системы дифференциальных уравнений, описывающих кинетику реакции в условиях, когда температура не постоянна, но одинакова в пределах реактора, имеет вид

$$\frac{dx}{dt} = k_0 e^{-\frac{E}{RT(t)}} ([A]_0 - x);$$

$$\frac{dT}{dt} = - \frac{1}{\rho c} \left[k_0 Q e^{-\frac{E}{RT(t)}} ([A]_0 - x) + \alpha (T - T^{(0)}) \frac{S}{V} \right],$$

где $x(t)$, $T(t)$ — искомые функции. Такая система может быть проинтегрирована только численно. В общем случае следует учитывать зависимость ρ , c и α от температуры и состава смеси, которые изменяются в ходе процесса.

Если перемешивание в реакционной смеси отсутствует и теплопередача от внутренних слоев реакционной смеси к стенке осуществляется в основном за счет теплопроводности, то в реагирующей системе создается поле температур, т. е. температура в данной точке оказывается функцией не только времени, но и координат точки. В этом случае приходится пользоваться уравнением теплопроводности, которое представляет собой уравнение в частных производных.

По основному закону теплопроводности количество теплоты, проходящее через единицу поверхности за единицу времени, пропорционально градиенту температуры в направлении, перпендикулярном поверхности. Коэффициент пропорциональности называется коэффициентом теплопроводности. В векторной форме этот закон записывается в виде

$$\vec{q} = - \lambda \text{grad } T,$$

где \vec{q} — вектор потока теплоты.

Изменение количества теплоты в единице объема равно сумме расхождения потока теплоты, взятого со знаком минус, и количества теплоты, выделяющегося в этом объеме. Если в объеме протекает экзотермическая реакция, как уже показано выше, последняя величина равна $-vQ$, где Q — мольный тепловой эффект реакции, и, следовательно,

$$\frac{1}{V} \frac{\partial Q_{\Sigma}}{\partial t} = - \text{div } \vec{q} - vQ = \lambda \Delta T - vQ,$$

где Δ — оператор Лапласа. Отсюда

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho c} \Delta T - \frac{Q_0}{\rho c}. \quad (IX.7)$$

Из-за различия температур химический процесс в разных участках реакционной смеси идет с различной скоростью, в результате чего возникают градиенты концентраций и, следовательно, диффузия. Поэтому для компонента реакции А в соответствии с (VII.11)

$$\frac{\partial [A]}{\partial t} = D_A \Delta [A] + v^{(A)}.$$

В случае реакции первого порядка система дифференциальных уравнений, описывающая кинетику неизотермической реакции в перемешиваемой смеси, принимает вид

$$\frac{\partial [A]}{\partial t} = D_A \Delta [A] - k_0 e^{-\frac{E}{RT}} [A];$$

$$\frac{\partial [B]}{\partial t} = D_B \Delta [B] + k_0 e^{-\frac{E}{RT}} [A];$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho c} \Delta T - \frac{Q k_0}{\rho c} e^{-\frac{E}{RT}} [A],$$

т. е. представляет собой систему нелинейных дифференциальных уравнений в частных производных.

При очень хороших условиях теплоотвода повышение температуры в реакционной зоне в экзотермической реакции незначительно и скорость процесса определяется температурой стенок сосуда. В этом разделе рассмотрено измерение малых разогревов для систем с перемешиванием и без перемешивания, так как это дает удобный метод измерения скорости реакции, а в отдельных случаях позволяет сделать некоторые выводы и о ее механизме.

Вводя функцию $\delta T = T - T^{(0)}$, равную нулю при $t = 0$, и предполагая, что в системе протекает одна экзотермическая реакция с тепловым эффектом Q , уравнение (IX.6) для систем с перемешиванием можно записать

$$\frac{d\delta T}{dt} = \frac{v | Q |}{\rho c} - \frac{\alpha S}{\rho c V} \delta T.$$

Если при малом разогреве скорость реакции в течение некоторого времени остается постоянной, это уравнение легко интегрируется:

$$\delta T = \frac{v | Q | V}{\alpha S} \left(1 - e^{-\frac{\alpha S}{\rho c V} t} \right).$$

Таким образом, величина δT при $t \rightarrow \infty$ стремится к предельному значению

$$\bar{\delta T} = v | Q | V / (\alpha S), \quad (IX.8)$$

т. е. разогрев оказывается пропорциональным скорости и в системе устанавливается стационарный тепловой режим, причем время установления такого режима $t \sim \rho c V / (\alpha S)$.

Если это время мало по сравнению с временем химического превращения, то можно считать, что соотношение (IX.8) выполняется на протяжении всего процесса, так как величина δT непрерывно подстраивается к новым значениям v . Если величины α (коэффициент теплопередачи) и Q (тепловой эффект реакции) для системы известны, то при помощи соотношения (IX.8) можно непосредственно измерять скорость реакции по разности температур реакционной смеси и среды.

Существование стационарного температурного режима облегчает решение дифференциального уравнения для температуры и в случае систем без перемешивания. Для достаточно длинного цилиндрического сосуда уравнение (IX.7) в этом случае записывается в виде

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho c} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{v|Q|}{\rho c}$$

(теплоотвод через основания цилиндра пренебрежимо мал, и температура является функцией только расстояния r от оси цилиндра).

Если время установления стационарного температурного режима мало по сравнению со временем реакции, то можно считать, что на протяжении всего процесса $\partial T / \partial t \approx 0$ и, таким образом, задача сводится к интегрированию обыкновенного дифференциального уравнения

$$\frac{d^2 T}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dT}{dr} = - \frac{v|Q|}{\lambda},$$

что дает

$$\frac{dT}{dr} = - \frac{v|Q|}{2\lambda} r + \frac{C_1}{r},$$

$$T = - \frac{v|Q|}{4\lambda} r^2 + C_1 \ln r + C_2, \quad (\text{IX.9})$$

где C_1 и C_2 — постоянные интегрирования.

Поскольку в центре сосуда температура является конечной величиной, то $C_1 = 0$. Температура стенки сосуда практически равна температуре внешней среды $T^{(0)}$, поскольку теплоотвод через стенку идет значительно легче, чем теплопередача от внутренних слоев к стенке. Следовательно,

$$C_2 = - \frac{v|Q|}{4\lambda} \chi^2 + T^{(0)},$$

где χ — радиус цилиндра. Тогда (IX.9) записывается в виде

$$T - T^{(0)} = \delta T = \frac{v|Q|}{4\lambda} (\chi^2 - r^2). \quad (\text{IX.10})$$

Если T — температура на оси сосуда, то, поскольку при этом $r = 0$,

$$\delta T = v|Q|\chi^2/(4\lambda). \quad (\text{IX.11})$$

Величина δT может быть измерена по ходу реакции, если по оси сосуда и вдоль стенки протянуть капилляры с высокочувствитель-

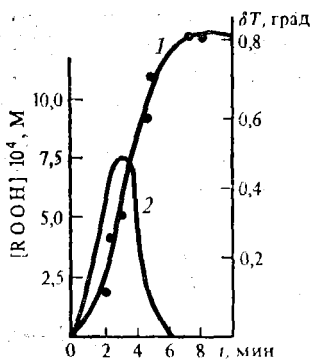


Рис. 132. Кинетическая кривая накопления гидроперекиси трет-бутила (I) и кривая разогрева реагирующей смеси (2) при окислении смеси $4,4 \cdot 10^{-3}$ моль-С.Н.₃, $2,2 \cdot 10^{-3}$ моль O_2 и $4,2 \cdot 10^{-4}$ моль НВс при $180^\circ C$ (по данным А. А. Бабаевой, Э. К. Майзус, Н. М. Эмануэля)

$-8,8 \cdot 10^7$ Дж/кмоль, а $\lambda = 0,034$ Дж \cdot м $^{-1}$ \cdot с $^{-1}$ \cdot К $^{-1}$. Следовательно, по (IX.11)

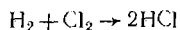
$$\delta T = \frac{4,6 \cdot 10^{-6} \cdot 8,8 \cdot 10^7 \cdot 0,015^2}{4 \cdot 0,034} = 0,67^\circ,$$

что удовлетворительно согласуется с измеренным значением.

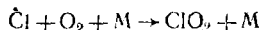
Измерение разогрева по ходу реакции оказалось в некоторых случаях удобным примером для решения вопроса о роли стенки в исследуемом процессе (метод *раздельного калориметрирования* А. А. Ковальского). Действительно, (IX.11) должно выполняться в случае, если все выделение тепла происходит в результате гомогенного процесса. Наоборот, если химический процесс, а следовательно, тепловыделение происходит на стенке, то вследствие интенсивного теплоотвода величина δT должна быть близкой к нулю. Сравнивая наблюдаемую величину с расчетной, можно судить, является ли процесс гомогенным или гетерогенным.

В цепных неразветвленных реакциях метод калориметрирования в сочетании с применением ингибиторов позволяет установить, является ли гомогенным или гетерогенным зарождение цепей.

Если в цепную неразветвленную реакцию, например



вводится ингибитор, например кислород, обрывающий цепи по реакции



скорость реакции будет убывать. В соответствии с формулой (IX.11) должна убывать и величина разогрева смеси. При этом,

ными термопарами, соединенными по дифференциальной схеме. Изменяя δT для реакции с известным тепловым эффектом и смеси с известным коэффициентом теплопроводности, можно тем самым измерять скорость реакции.

В качестве примера на рис. 132 приведены кинетическая кривая накопления гидроперекиси и измеряемый указанным способом разогрев для реакции окисления изобутана. Видно, что на первом этапе процесса, когда основным химическим процессом является накопление гидроперекиси, имеется хорошее соответствие между обеими кривыми. В частности, точка перегиба на кривой накопления гидроперекиси соответствует точке максимума на кривой разогрева. В этой точке скорость составляет $4,6 \cdot 10^{-6}$ моль \cdot с $^{-1}$. Реакция проводилась в цилиндрическом реакторе радиусом 1,5 см, т. е. $X = 0,015$ м. Тепловой эффект реакции равен -88 кДж/моль, т. е.

если реакция является чисто гомогенной, δT должно быть пропорционально падению скорости реакции. Величина $\delta T/v = |Q| \chi^2/4\lambda$ при этом не должна меняться или, точнее, будет меняться лишь в той мере, в какой добавление ингибитора изменяет теплопроводность смеси.

Если зарождение цепей происходит на стенке, то при достаточно больших концентрациях ингибитора длина цепи станет настолько малой, что свободные радикалы, образовавшиеся на стенке после нескольких стадий продолжения цепи, происходящих вблизи стенки, будут погибать, не достигая центральных областей реакционного сосуда. Иными словами, реакция в основном будет идти в некоторой узкой кольцевой зоне, прилегающей к стенке. Так как длина цепи, а следовательно, и ширина зоны реакции уменьшаются с ростом концентрации ингибитора, то в случае обрыва цепей на стенке отношение $\delta T/v$ должно убывать с ростом концентрации ингибитора.

На рис. 133 приведена найденная опытным путем зависимость $\delta T/v$ от содержания O_2 в смеси для реакции $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$. Наблюдается значительное падение этого отношения, хотя разбавление смеси $H_2 + Cl_2$ кислородом уменьшает теплопроводность смеси, что должно было бы дать некоторый рост этой величины. Такой рост действительно наблюдается при разбавлении смеси $H_2 + Cl_2$ азотом, который в такой же мере уменьшает теплопроводность системы, но не является ингибитором. Эти данные отчетливо показывают, что зарождение цепей в реакции $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$ происходит на стенке.

§ 2. ТЕПЛОВОЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЕ

При недостаточно хорошем теплоотводе разогрев реакционной смеси становится значительным и уже нельзя пренебрегать изменением скорости реакции в результате разогрева. Если в системе идет одна экзотермическая реакция, зависимость скорости которой от температуры описывается уравнением (II.27), уравнение (IX.6) принимает вид

$$\frac{dT}{dt} = \frac{v_n |Q|}{\rho c} e^{-\frac{E}{RT}} - \frac{\alpha(T - T^{(0)}) S}{\rho c} \frac{S}{V}. \quad (IX.12)$$

Поскольку в начальный момент времени $T = T^{(0)}$, скорость реакции вначале возрастает. Если при возрастании температуры

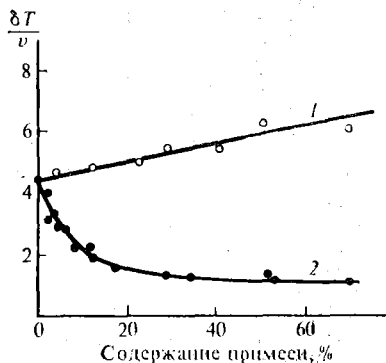


Рис. 133. Изменение отношения разогрева δT к скорости v реакции $H_2 + Cl_2$ в присутствии добавок азота (1) и кислорода (2) при $310^\circ C$ (по данным А. М. Маркевича)

dT/dt стремится к нулю, то T стремится к постоянному значению, т. е. устанавливается стационарный тепловой режим. Если же dT/dt не обращается в нуль, то температура, а следовательно, и скорость реакции будут прогрессивно нарастать и произойдет *тепловое воспламенение* смеси. Теория теплового воспламенения развита Н. Н. Семеновым.

При $T = T^{(0)}$ производная dT/dt положительна. Если она является убывающей функцией T , т. е. $\frac{d}{dT} \left(\frac{dT}{dt} \right) < 0$, и при некотором $T > T^{(0)}$ обращается в нуль, то в системе устанавливается стационарный тепловой режим. Если же при $T = T^{(0)}$ величина $d/dT (dT/dt) > 0$, т. е. dT/dt растет при повышении T , то температура реакционной смеси, а следовательно, и скорость реакции будут прогрессивно нарастать и произойдет тепловое воспламенение.

Таким образом, условие теплового воспламенения можно приближенно записать в виде

$$\left[\frac{d}{dT} \left(\frac{dT}{dt} \right) \right]_{T=T^{(0)}} > 0. \quad (IX.13)$$

Используя выражение (IX.12) для dT/dt , нетрудно привести условие воспламенения (IX.13) к виду

$$\frac{v_0 |Q|}{\rho c} e^{-\frac{E}{RT^{(0)}}} - \frac{E}{RT^{(0)}} \frac{E}{R(T^{(0)})^2} - \frac{\alpha}{\rho c} \frac{S}{V} > 0,$$

или

$$\frac{v_0 |Q| EV}{\alpha SR (T^{(0)})^2} e^{-\frac{E}{RT^{(0)}}} = \varphi(T^{(0)}) > 1.$$

Если ввести переменную $x = E/(RT^{(0)})$, то этот критерий можно записать в виде

$$\frac{v_0 |Q| VR}{\alpha SE} x^2 e^{-x} > 1.$$

Функция $F(x) = x^2 e^{-x}$ является убывающей при $x > 2$, поскольку при этом

$$\frac{dF(x)}{dx} = -x^2 e^{-x} + 2x e^{-x} = x e^{-x} (2 - x) < 0.$$

Следовательно, $\varphi(T^{(0)})$ возрастает вплоть до значений $T^{(0)} = E/(2R)$. Это очень высокие значения, так как уже при $E = 40$ кДж/моль $E/(2R) = 2400$ К, а, как правило, в реакциях, с которыми приходится иметь дело при исследовании теплового воспламенения, энергия активации не ниже этого значения.

Таким образом, начиная с некоторой температуры окружающей среды $T^{(0)} = T_{\text{в}}$, определяемой условием

$$\frac{v_0 |Q| EV}{\alpha S R T_{\text{в}}^2} e^{-\frac{E}{RT_{\text{в}}}} = 1, \quad (IX.14)$$

система воспламеняется, а ниже этой температуры в системе устанавливается стационарный тепловой режим и воспламенения не

происходит. Температура T_n получила название *температура воспламенения*. Соотношение (IX.14) можно также представить в виде

$$\ln \frac{v_0}{T_n^2} - \ln \frac{\alpha SR}{|Q|EV} = \frac{E}{RT_n}. \quad (\text{IX.15})$$

Если известен кинетический закон, которому следует реакция, приводящая к тепловому воспламенению, то это соотношение позволяет найти E по зависимости температуры воспламенения от состава смеси. Например, разложение Cl_2O является реакцией второго порядка по Cl_2O . Следовательно,

$$v_0 = k_0 [\text{Cl}_2\text{O}]^2 = k_0 p^2 / R^2 T^2.$$

В этом случае выражение (IX.15) после несложных преобразований приводится к виду

$$\ln \frac{p}{T_n^2} = \frac{1}{2} \left(\ln \frac{\alpha SR^3}{|Q| E k_0 V} + \frac{E}{RT_n} \right).$$

На рис. 134 приведена в координатах $\lg(p/T_n^2)$, $1/T_n$ найденная экспериментально зависимость температуры воспламенения Cl_2O от давления. Линейная зависимость между $\lg(p/T_n^2)$ и $1/T_n$ хорошо выполняется. Наклон полученной прямой соответствует $E = 92 \text{ кДж/моль}$. Это значение хорошо согласуется с полученным обычным путем из кинетических измерений.

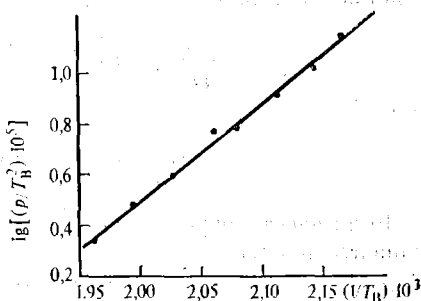


Рис. 134. Зависимость температуры воспламенения T_n для реакции распада Cl_2O от давления p в координатах $\lg(p/T_n^2) - (1/T_n)$ (по данным А. В. Загулина)

Расчет температуры воспламенения возможен в том случае, когда известен коэффициент теплопередачи α . Он легко может быть вычислен, если отвод тепла от внутренних слоев реакционной смеси к стенке осуществляется путем теплопроводности. Соответствующий расчет выполнен Д. А. Франк-Камеицким. Ниже приводятся схема и результаты расчета.

Уравнение теплопроводности стационарного режима в сферическом сосуде можно записать в виде

$$\frac{d^2 T}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dT}{dr} = - \frac{v|Q|}{\lambda}. \quad (\text{IX.16})$$

Скорость реакции

$$v = v_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = v_0 \exp\left(-\frac{E}{R(T^{(0)} + \delta T)}\right) = v_0 \exp\left(-\frac{E}{RT^{(0)}} \frac{1}{1 + \delta T/T^{(0)}}\right),$$

где $T^{(0)}$ — температура стенки; $\delta T = T - T^{(0)}$.

Можно считать, что при стационарном тепловом режиме, а следовательно, и при температуре воспламенения $\delta T \ll T^{(0)}$. Разлагая в ряд $1/(1 + \frac{\delta T}{T^{(0)}})$, отбрасывая члены, содержащие $\delta T/T^{(0)}$ в степени выше первой, и подставляя полученное выражение для v в (IX.16), нетрудно получить

$$\frac{d^2 T}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dT}{dr} = -\frac{v_0 |Q|}{\lambda} \exp\left(-\frac{E}{RT^{(0)}}\right) \exp\left(\frac{E}{R(T^{(0)})^2} \delta T\right). \quad (\text{IX.17})$$

Для дальнейшего изложения удобно перейти к безразмерным переменным:

$$\xi = \frac{r}{\rho}; \quad \theta = \frac{\delta T E}{R(T^{(0)})^2},$$

где ρ — радиус реакционного сосуда.

Вводя безразмерный параметр:

$$\beta = \frac{v_0 |Q|}{\lambda} \rho^2 \frac{E}{R(T^{(0)})^2} e^{-\frac{E}{RT^{(0)}}},$$

легко привести (IX.17) к виду

$$\frac{d^2 \theta}{d\xi^2} + \frac{2}{\xi} \frac{d\theta}{d\xi} = -\beta e^\theta. \quad (\text{IX.18})$$

При стационарном тепловом режиме на стенке сосуда (т. е. при $\xi = 1$) $\theta = 0$. Кроме того, θ должна быть непрерывной функцией координат с непрерывной первой производной во всем объеме. Поэтому в центре сосуда при $\xi = 0$ $d\theta/d\xi = 0$. Следовательно, стационарному тепловому режиму отвечают те значения β , при которых имеется решение уравнения (IX.18), удовлетворяющее начальным условиям:

$$d\theta/d\xi = 0 \text{ при } \xi = 0; \quad \theta = 0 \text{ при } \xi = 1. \quad (\text{IX.19})$$

Чтобы найти область значений β , допускающих стационарный режим, можно воспользоваться следующим приемом. Пусть θ_0 — значение θ в центре сосуда, т. е. при $\xi = 0$, отвечающее уравнению (IX.18), решенному при начальных условиях (IX.19). Величина θ_0 является функцией β . Для нахождения этой функциональной зависимости удобно использовать (IX.18) в новых переменных:

$$x = \xi \sqrt{\beta e^{\theta_0}}; \quad y = \theta_0 - \theta.$$

В этих переменных уравнение (IX.18) имеет вид

$$\frac{d^2 y}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{dy}{dx} = e^{-y} \quad (\text{IX.20})$$

и интегрируется при начальных условиях $y = 0$; $dy/dx = 0$ при $x = 0$. Поскольку ни уравнение (IX.20), ни начальные условия не содержат ни одного параметра, то путем численного интегрирования можно получить функцию $y(x)$ или, соответственно, $x(y)$. На рис. 135 приведен график последней функции.

Значение y на стенке сосуда, т. е. при $\theta = 0$, равно θ_0 . Поэтому значение x на стенке сосуда равно $x(\theta_0)$. С другой стороны, согласно определению x , на стенке сосуда, т. е. при $\xi = 1$,

$$x = \sqrt{\beta e^{\theta_0}}.$$

Отсюда β можно выразить как функцию θ_0 :

$$\beta = [x(\theta_0)]^2 e^{-\theta_0},$$

где $x(y)$ — функция, изображенная на рис. 135.

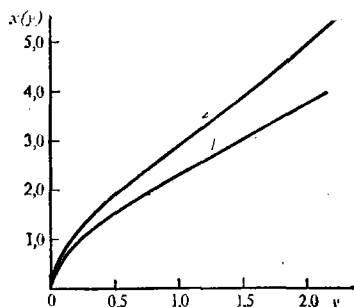


Рис. 135. Функция $x(y)$, полученная при решении уравнения (IX.20) для цилиндрического (1) и сферического (2) сосудов

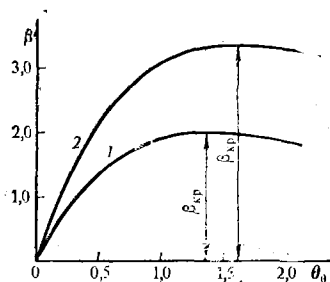


Рис. 136. Зависимость параметра β от безразмерной температуры θ_0 в центре сосуда для цилиндрического (1) и сферического (2) сосудов

На рис. 136 приведена рассчитанная при помощи функции $x(y)$ зависимость β от θ_0 . Из этой зависимости видно, что функция $\beta(\theta_0)$ имеет максимум при $\theta_0 = 1,62$, причем в точке максимума $\beta = 3,32$. Таким образом, при стационарном тепловом режиме β не может быть больше 3,32. Следовательно, условие

$$\frac{v_0 Q}{\lambda} \rho^2 \frac{f}{R(T^{(0)})^2} e^{-\frac{E}{RT^{(0)}}} = 3,32 \quad (\text{IX.21})$$

является условием воспламенения в сферическом сосуде.

Аналогичное решение для цилиндрического сосуда радиуса r и бесконечной длины дает условие воспламенения:

$$\frac{v_0 Q}{\lambda} \rho^2 \frac{f}{R(T^{(0)})^2} e^{-\frac{E}{RT^{(0)}}} = 2,00. \quad (\text{IX.22})$$

Зависимости $x(y)$ и $\beta(\theta_0)$ для цилиндрического сосуда приведены на рис. 135, 136.

Соотношения (IX.21) и (IX.22) позволяют рассчитывать температуры воспламенения различных веществ, причем, как правило, результаты расчетов хорошо согласуются с опытными данными.

В качестве примера можно рассмотреть разложение азометана в газовой фазе



которое представляет собой реакцию первого порядка с константой скорости

$$k = 1,5 \cdot 10^{15} e^{-\frac{214}{RT}} \text{ с}^{-1}$$

и тепловым эффектом -180 кДж/моль ($|Q| = 1,8 \cdot 10^8$ Дж/кмоль). Коэффициент теплопроводности $\lambda = 0,042$ Дж·м⁻¹·с⁻¹·К⁻¹. Требуется найти температуру воспламенения азотетана в сферическом сосуде радиусом 3,6 см (0,036 м) при давлении $2,53 \cdot 10^4$ Па. Величина v_0 равна произведению предэкспоненциального множителя реакции k_0 на концентрацию азотетана:

$$v_0 = 1,5 \cdot 10^{15} [\text{CH}_3\text{N}=\text{NCH}_3] = 1,5 \cdot 10^{15} \frac{p}{RT} = 1,8 \cdot 10^{11} \frac{p}{T} \text{ М} \cdot \text{с}^{-1}$$

Согласно (IX.21)

$$1,8 \cdot 10^{11} \frac{2,53 \cdot 10^4}{T^{(0)}} \cdot \frac{1,8 \cdot 10^8}{0,042} 0,036^2 \frac{214}{8,31 \cdot 10^{-3} (T^{(0)})^2} e^{-\frac{214}{8,31 \cdot 10^{-3} T^{(0)}}} = 3,32$$

или

$$\frac{1,96 \cdot 10^{26}}{(T^{(0)})^3} = e^{\frac{2,57 \cdot 10^4}{T^{(0)}}}$$

Отсюда методом последовательных приближений нетрудно получить, что $T^{(0)} = 625$ К.

Если реакция, приводящая к тепловому воспламенению, является автокаталитической, то величина v_0 может резко нарастать

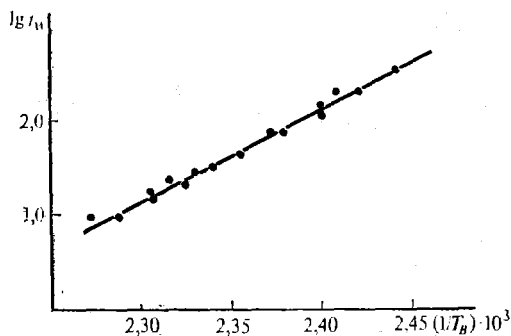


Рис. 137. Зависимость периода индукции t_n теплового взрыва тетрила от температуры в координатах $\lg t_n, 1/T_n$ (по данным В. Г. Абрамова, Ф. И. Дубовицкого, А. Г. Мержанова)

в начальной фазе реакции. Если v_0 достигнет значений, удовлетворяющих условию (IX.14), то произойдет тепловой взрыв. Однако необходимые значения v_0 могут достигаться спустя некоторое время после начала процесса, т. е. после значительного периода индукции. В начальной фазе автокаталитической реакции при малой заправке $[B]_0$, согласно (VI.48), прирост концентрации продукта

x может быть приближенно равен

$$x = [B]_0 e^{k[A]_0 t},$$

а скорость

$$v = \frac{dx}{dt} = k[A]_0 [B]_0 e^{k[A]_0 t}. \quad (\text{IX.23})$$

Записывая k в виде $k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}$ и подставляя (IX.23) в условие воспламенения (IX.14), нетрудно получить

$$\frac{k_0 [A]_0 [B]_0 |Q| EV}{\alpha S R T_B^2} \exp\left(-\frac{E}{RT_B}\right) \exp\left\{k_0 [A]_0 t \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT_B}\right)\right\} = 1.$$

Логарифмирование этого выражения дает

$$k_0 [A]_0 t e^{-\frac{E}{RT_n}} = \frac{E}{RT_n} + \ln \frac{\alpha SRT_n^2}{k_0 [A]_0 [B]_0 |Q| EV},$$

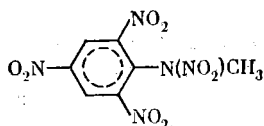
или, после повторного логарифмирования

$$\ln t = \frac{E}{R} \frac{1}{T_n} - \ln k_0 [A]_0 + \ln \left(\frac{E}{RT_n} + \ln \frac{\alpha SRT_n^2}{k_0 [A]_0 [B]_0 |Q| EV} \right). \quad (IX.24)$$

Величина t есть время, в течение которого достигается скорость, обеспечивающая тепловое воспламенение, т. е. период индукции теплового воспламенения. Пренебрегая зависимостью последнего слагаемого от температуры, это соотношение можно записать в виде

$$\ln t_n = \frac{E}{R} \frac{1}{T_n} + A.$$

На рис. 137 приведена зависимость периода индукции теплового взрыва тетрила



от температуры воспламенения. В соответствии с (IX.24) хорошо выполняется линейная зависимость $\lg t_n$ от $1/T_n$.

Рекомендуемая литература

К главе I

- Коулсон Ч. Валентность. — М.: Мир, 1965, 426 с.
 Грей Г. Электроны и химическая связь. — М.: Мир, 1967, 234 с.
 Марзел Дж., Кеттл С., Теддер Дж. Теория валентности. — М.: Мир, 1968, 520 с.
 Прайер У. Свободные радикалы. — М.: Атомиздат, 1970, 335 с.
 Блюменфельд Л. А., Воеводский В. В., Семенов А. Г. Применение электронного парамагнитного резонанса в химии. — Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1962, 239 с.
 Инграм Д. Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах. — М.: ИЛ, 1961, 341 с.
 Веденев В. И., Гурвич Л. В., Кондратьев В. Н., Медведев В. А., Франкенич Е. Л. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону: Справочник. Изд-во АН СССР, 1962, 215 с.
 Берсукер И. Б. Строение и свойства координационных соединений. — Л.: Химия, 1971, 312 с.
 Хедвиг П. Прикладная квантовая химия. — М.: Мир, 1977, 595 с.

К главе II

- Колдин Е. Быстрые реакции в растворе. — М.: Мир, 1966, 309 с.
 Экспериментальные методы химической кинетики/Под ред. Н. М. Эмануэля и Г. Б. Сергеева. — М.: Высшая школа, 1980, 375 с.

Методы исследования быстрых реакций/Под ред. Г. Хаммис. — М.: Мир, 1977, 716 с.

К главе III

Кондратьев В. Н., Никитин Е. В. Химические процессы в газах. — М.: Наука, 1981, 262 с.

Глессон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. — М.: ИЛ, 1948, 576 с.

Бенсон С. Основы химической кинетики. — М.: Мир, 1964, 603 с.

Бенсон С. Термохимическая кинетика. — М.: Мир, 1971, 308 с.

Никитин Е. Е. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. — М.: Химия, 1970, 454 с.

Робинсон П., Халбрук К. Мономолекулярные реакции. — М.: Мир, 1975, 380 с.

Воеводский В. В. Физика и химия элементарных химических процессов. — М.: Наука, 1969, 414 с.

Кондратьев В. Н. Константы скорости газофазных реакций. — М.: Наука, 1970, 351 с.

Денисов Е. Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. — М.: Наука, 1971, 711 с.

Вудфорд Р., Хофман Р. Сохранение орбитальной симметрии. — М.: Мир, 1971, 207 с.

Райд К. Курс физической органической химии. — М.: Мир, 1972, 575 с.

Ингольд К. К. Теоретические основы органической химии. — М.: Мир, 1973, 1055 с.

Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций. — М.: Мир, 1977, 658 с.

Басоло Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций. — М.: Мир, 1971, 592 с.

Лэнгфорд К., Грей Г. Процессы замещения лигандов. — М.: Мир, 1969, 159 с.

Пирсон Р. Правила симметрии в химических реакциях. — М.: Мир, 1979, 592 с.

Бучаченко А. Л., Сагдеев Р. З., Салихов К. М. Магнитные эффекты и спиновые эффекты в химических реакциях. — Новосибирск: Наука, 1978, 296 с.

Бучаченко А. Л. Химическая поляризация электронов и ядер. — М.: Наука, 1974, 244 с.

Теренин А. Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. — Л.: Наука, 1967, 616 с.

Турро Н. Дж. Молекулярная фотохимия. — М.: Мир, 1967, 328 с.

Калверт Дж., Питтс Дж. Фотохимия. — М.: Мир, 1968, 671 с.

Амис Э. Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций. — М.: Мир, 1968, 328 с.

Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций. — М.—Л.: Химия, 1967, 356 с.

Энтелис С. Г., Тигер Р. П. Кинетика реакций в жидкой фазе. — М.: Химия, 1973, 416 с.

К главе V

Яблонский Г. С., Спивак С. И. Математические модели химической кинетики. — М.: Знание, 1977.

Яблонский Г. С., Быков В. И., Горбань А. Н. Кинетические модели каталитических реакций. — Новосибирск: Наука, 1983.

К главе VI

Шагенштейн А. И. Теория кислот и оснований. — М.—Л.: Госхимиздат, 1949, 248 с.

Дженкс В. П. Катализ в химии и энзимологии. — М.: Мир, 1972, 467 с.

Ашмор П. Катализ и ингибирование химических реакций. — М.: Мир, 1966, 507 с.

Яковлев В. А. Кинетика ферментативного катализа. — М.: Наука, 1965, 248 с.

Диксон М., Узбб Э. Ферменты. — М.: Мир, 1966, 816 с.
Березин И. В., Варфоломеев С. Д. Биокинетика. — М.: Наука, 1979, 311 с.
Фершт Э. Структура и механизм действия ферментов. — М.: Мир, 1980,
414 с.

К главе VII

Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. — М.: Изд-во АН СССР, 1958, 685 с.

Семенов Н. Н. Цепные реакции. — Л.: ОНТИ, 1934, 555 с.

Налбандян А. Б., Воеводский В. В. Механизм окисления и горения водорода. — М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1950, 178 с.

Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзуз З. К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. — М.: Наука, 1965, 375 с.

Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов/Шляпникох В. Я., Карпухин О. Н., Постников Л. М. и др. — М.: Наука, 1966, 297 с.

К главе VIII

Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. 2-е изд. — М.: Наука, 1966, 300 с.

Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул/Под ред. В. А. Каргина. — М.: Наука, 1968, 300 с.

Грасси Н. Химия процессов деструкции полимеров. — М.: ИЛ., 1959, 252 с.

Бреслер С. Е., Ерусалимский Б. Л. Физика и химия макромолекул. — М.—Л.: Наука, 1965, 509 с.

Шляпникох В. Я. Фотохимические превращения и стабилизация полимеров. — М.: Химия, 1979, 344 с.

Кучанов С. И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров. — М.: Химия, 378 с.

К главе IX

Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. — М.: Изд-во АН СССР, 1958, 685 с.

Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. 2-е изд. — М.: Наука, 1967, 491 с.

Зельдович Я. Б., Садовников П. Я., Франк-Каменецкий Д. А. Окисление азота при горении. — М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1947, 148 с.

Зельдович Я. Б., Райзер Ю. П. Физика ударных волн высокотемпературных гидродинамических явлений. 2-е изд. — М.: Наука, 1966, 686 с.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Автокаталитические реакции 345
Адиабатический процесс 80
Адиабатическое приближение 79
Активационный барьер 86
Активированный комплекс 83
— — диспейный 136
— — циклический 136
Активность 30
Активные соударения 108
Активный центр цепной реакции 351
Актор 312
Акцептор 312
Антисвязывающая молекулярная орбиталь 14
Аррениусовы координаты 75
Атомные орбитали 8
— — гибридные 12
Базис маршрутов 291
Бимолекулярные реакции 79, 102 сл.
Верхний предел воспламенения 390
Взаимодействие цепей 393
— — отрицательное 375
— — положительное 394
Внешнесферный перенос электрона 152
Внутренняя конверсия 157
Внутрисферный перенос электрона 152
Водораздельная линия (гиперповерхность) 83
Водородная связь 33
Возбужденное состояние 11
Волновые функции 8
Время жизни частицы, среднее 197
Время полупревращения 196
Время релаксации 210, 280
Вторичный солевой эффект 166
Вырожденное разветвление цепей 363
Выход продукта 235
Гетерогенная химическая реакция 50
Гетеродитические реакции 30, 135
Гетерополярная связь 16
Гетерофазный процесс 51
Гомогенная химическая реакция 50
Гомогенно-гетерогенная реакция 51
Гомолитические реакции 17, 135
Гомофазный процесс 51
Диполь-дипольное уширение линий магнитного резонанса 43
Диффузионная константа скорости 121
Диффузионная область 356
Диэлектрическая постоянная, влияние на скорость реакции 169
Длина цепи 366
— — кинетическая 423
Долина продуктов 81
Долина реагентов 81
Замкнутая система 52
Запрещенный переход 153
Зарождение цепи 351 сл.
Звено цепи 366
Изотопный кинетический метод 68
Импульсный радиолитз 25
Импульсный фотолитз 24
Ингибиторы ферментов 331
Ингибиторы цепных реакций 360
Индуктор 312
Индукция химическая 311
Инициаторы 353
Иницирование цепного процесса 352
Интеграл перекрывания 13
Интеркомбинационная конверсия 157
Ионная связь 16
Ионная сила раствора 31
— — — влияние на скорость реакции 163
Ион-радикалы 19
Истинная константа скорости каталитического превращения 334
Истинная энергия активации 85
— — — обратной реакции 85
Исходные вещества 48
Катализ 319
— гетерогенный 320
— гомогенный 320
— кислотный общий 342 сл.
— — специфический 333, 344
— нуклеофильный 322
— основной общий 342 сл.
— — специфический 340, 341
— электрофильный 322
Катализатор 319
Каталитический центр фермента 326
Квадратичный обрыв цепей 361
Квазиравновесное приближение 280
Квазистационарная концентрация 283
Квазистационарное приближение 282
Квантовые числа 8, 37
Квантовый выход 316
Кинетическая длина цепи 423
Кинетическая кривая 57
— — S-образная (автокаталитическая) 249, 345
Кинетическая область 356
Кинетический изотопный эффект 175 сл.
Кинетическое уравнение 70
— — реакции простого типа 186 сл.
Кислотность среды 337
Клеточный эффект 171 сл.
Ковалентная связь 15
Ковалентность атома 15
Комплекс катализатор — субстрат 322, 327 сл.
Комплексы 31
л-Комплексы 32
Конкурентное ингибирование 333
Константа Михаэлиса 328

Константа скорости реакции 73
— — бимолекулярной 109, 110
— — — зависимость от температуры по теории переходного состояния 93 сл.
— — — методы определения (см. Обратная задача)
— — — мономолекулярной 122
— — — зависимость от давления 127
— — — тримолекулярной 129 сл.
— — — частицы с поверхностью 134
Координата реакции 83
Координационная связь 31
Координационное число 31
Корреляционные соотношения 179 сл.
Коэффициент
— активности 31
— диффузии 120
— прохождения 97
— экстинкции (молярный) 35
Критические (предельные) явления 389 сл.
Лимитирующая стадия сложного химического процесса 297
Линейная комбинация атомных орбиталей 13
Линейно независимые стадии 230
Линейные соотношения свободных энергий 181
Линейный обрыв цепи 356
Ложный старт кинетической кривой 306
Магнитное поле, влияние на превращение свободных радикалов 172
Магнитный изотопный эффект 174
Маршрут реакции 290
Масс-спектрометрия 44
Матрица состава 229
Матрица стехиометрических коэффициентов 228
Метод
— активированного комплекса 88
— акцепторов 20
— Виттена—Рабиновича 128
— граничных орбиталей 150
— зеркал Панета 20
— квазистационарных концентраций 282 сл.
— молекулярных лучков 114
— остановленного потока 64
— погашенного потока 64
— полустационарных концентраций 382
— прерывистого освещения (вращающегося сектора) 406
— раздельного калориметрирования 448
— скачка температуры 66
— фотохимического последствия 404
Механизм химической реакции 48

Молекулярная матрица 229
Молекулярные орбитали 13
Молярный коэффициент экстинкции 35
Мономолекулярные реакции 79, 122 сл.
Мыс полуострова воспламенения 391

Неадиабатический процесс 80
Независимое протекание элементарных стадий 231
Неподеленная пара электронов 15
Неразветвленные цепные реакции 352, 368
Несвязывающая молекулярная орбиталь 15
Неспаренный электрон 11
Неспецифическая сольватация 29
Неуничтожимость свободной валентности 19
Нижний предел воспламенения 390
Нуклеофильное замещение 142
Нуклеофильный компонент 142
Нулевая энергия активированного комплекса 85
Нулевая энергия колебаний 37
— — реагентов 84

Область продуктов 84
Область реагентов 84
Обратная задача (определение констант скорости) 190, 237
— — параллельные реакции 266 сл.
— — последовательно-параллельные реакции 270 сл.
— — последовательные реакции 254 сл.
— — реакции второго порядка обратимые 206
— — — — — односторонние 202
— — реакции первого порядка, обратимые 199
— — — — — односторонние 193 сл.
Обрыв цепей 352, 356 сл.
— — квадратичный 361
— — линейный 356
— — на молекулах ингибитора 360
— — на стенке сосуда 356 сл.
Оптическая плотность 34
Основное состояние 11
Открытая система 52
Относительная реакционная способность 271 сл.
Отрицательное взаимодействие цепей 375
Параллельные реакции 256 сл.
Параллельные стадии 227, 276
Первичный солевой эффект 165
Перекрытие атомных орбиталей 13
Перелет кинетической кривой 308
Переходное состояние 83
Период автоускорения 249
Период индукции 347

- Период полураспада 197
 Плотность вероятности 8
 Поверхность потенциальной энергии 80
 Поликонденсация 414
 Полимеризация 413
 — анионная 417
 — катионная 416
 — координационная 417
 — свободно-радикальная (цепная) 415
 — с раскрытием цикла 419
 Положительное взаимодействие цепей 394
 Полулогарифмическая анаморфоза 192
 Полуостров воспламенения 391
 Полярная связь 16
 Порядок реакции 71
 — — методы определения 219 сл.
 Последовательно-параллельные реакции 257, 261 сл.
 Последовательно-параллельные стадии 227
 Последовательные реакции 248 сл.
 Последовательные стадии 227, 276
 Потенциал ионизации 26
 Потенциальный барьер 83
 Пределы воспламенения 390
 Предельные (критические) явления 389
 Предиссоциация 158
 Предэкспоненциальный множитель 74
 — — бимолекулярной реакции 109
 — — мономолекулярной реакции 123
 — — расчет по теории переходного состояния 110 сл.
 — — тримолекулярной реакции 131
 Приближение ЛКАО 13
 Принцип Паули 11
 Принцип Франка—Кондона 155
 Прицельный параметр 106
 Продолжение цепи 351, 354 сл.
 Продукты реакции 48
 Произведение реакции 187
 Промежуточное вещество 49
 Промежуточные частицы 49
 Протолитические процессы 30, 143
 Прямая задача 190, 235
 Прямая фотодиссоциация 158
 Путь реакции 82

 Радиационная стабилизация активных частиц 98
 Радиальный масс-спектрометр 46
 Разветвление цепи 352, 361 сл.
 Разветвленные цепные реакции 363
 Разрыхляющая молекулярная орбиталь 14
 Распределение по молекулярным массам 421
 — — — — массовое 421
 — — — — молярное (числовое) 421
 — — — — при гидролизе полимера 438, 439

 — — — — при поликонденсации 432
 — — — — при полимеризации с замыканием цикла 435
 — — — — при свободно-радикальной полимеризации 427, 428
 Реактор идеального вытеснения 52
 — — смешения 52
 Реакции
 — бимолекулярные 102 сл.
 — второго порядка, обратимые 205 сл.
 — — — односторонние 201 сл.
 — диспропорционирования свободных радикалов 137, 146
 — диссоциации 138
 — замещения 136, 140
 — изотопного обмена 208
 — мономолекулярные 122 сл.
 — обрыва атома 137
 — первого порядка, обратимые 198 сл.
 — — — односторонние 192 сл.
 — передачи цепи 416
 — переноса электрона 151
 — присоединения по двойной связи 137, 141
 — простых типов 187
 — разрыва связей 139
 — рекомбинации 138
 — третьего порядка 210
 — тримолекулярные 129 сл.
 — электронного обмена 151
 — элиминирования 137, 141
 Реакционный центр активированного комплекса 136
 Релаксационные методы изучения кинетики быстрых реакций 65
 Рикошетные реакции 115

 Сверхтонкая структура линий магнитного резонанса 42
 Сверхтонкое расщепление 40
 Свободная энергия активации 95
 Свободно-радикальная полимеризация 415
 Свободно-радикальный маршрут цепной реакции 364
 Свободные атомы 17
 Свободные радикалы 17
 — — методы исследования 20, 40, 46
 — — образование 21 сл.
 Связывающая молекулярная орбиталь 14
 Связывающий (контактный) центр фермента 326
 Сечение процесса 104
 Сечение соударения 104
 Синглетное состояние 154
 Система кинетических уравнений сложного процесса 230 сл.
 Скорость гомофазного процесса в замкнутой системе 53, 54
 Скорость образования промежуточного вещества 68

- Скорость расходования исходного вещества 53
 — — промежуточного вещества 68
 Скорость химической реакции 53 сл.
 — — — в открытой системе 57 сл.
 — — — методы определения 58
 Скорость цепной реакции 364
 Согласованные реакции 135
 Сольватация ионов 29
 Сольватная оболочка 29
 Соответствие между кинетическим и стехиометрическим уравнением реакции 71
 Соотношение Бренстеда 344
 Соотношение Поляны—Семенова 183
 Сопряженные реакции 310 сл.
 Сохранение орбитальной симметрии 149
 Спаренные электроны 11
 Спектроскопия колебательная 37
 — комбинационного рассеяния 38
 — электронная 35
 Специфическая сольватация 29
 Спин-решеточная релаксация 44
 Спин-спиновая релаксация 44
 Спин электрона 11
 Среднемассовая молекулярная масса 421
 Среднечисловая молекулярная масса 421
 Сродство к электрону 27
 Срывные реакции 115
 Стационарная концентрация 215
 Стационарный режим в открытой системе 215, 302
 Стерический фактор 109
 — — тримолекулярной реакции 130
 Стехиометрическая матрица 228
 Стехиометрическое число стадии 290
 Субстрат 320
 Суммарный маршрут реакции 294
 Схема химической реакции 48, 226 сл.
 Температура воспламенения 451
 Температурный коэффициент реакции 76
 Теория абсолютных скоростей реакций 86 сл.
 Теория Липдемана (мономолекулярных реакций) 99
 Теория переходного состояния (88)
 — — — границы применимости 96 сл.
 — — — основное уравнение 90
 — — — термодинамическая форма 95
 — — — постулаты 88
 Теория РРКМ (мономолекулярных реакций) 123 сл.
 Теория соударений 102 сл.
 Тепловое воспламенение 449 сл.
 Теплота активации 95
 Толуольный метод Шварца 20
 Трансмиссионный коэффициент 97
 Тримолекулярные реакции 79, 129 сл.
 Триплетное состояние 155
 Туннельный эффект 85
- Ударная стабилизация активных частиц 98
 Ударная труба 25
 Удельная химическая переменная 56
 Уравнение
 — Аррениуса 74
 — Бренстеда—Бьеррума 162
 — Гаммета 182
 — кинетической кривой 57
 — Михаэлиса 328
 — Тафта 183
 Условие нормировки 8
 Фактор индукции 313
 Фактор конкуренции 274
 Фактор соударений 105
 — — тримолекулярной реакции 130
 Ферменты 320, 324
 Флеш-фотолиз 25
 Флуоресценция 156
 Фосфоресценция 157
 Фотосенсибилизированные реакции 160
 Фотохимические реакции 153 сл., 315
 Функция кислотности 337
 Хелатные комплексы (хелаты) 32
 Химическая индукция 311
 Химическая кинетика 3
 Химическая переменная 56
 Химическая поляризация ядер 174
 Химический сдвиг 42
- Цепное воспламенение 382
 Цепной маршрут 364
 Цепной процесс 351
 Циклический маршрут 227
- Число активных соударений 108
 Число соударений частиц с поверхностью 133
- Электронное облако 8
 Электронный парамагнитный резонанс 40
 Электрофильный компонент 142
 Элементарная реакция (стадия) 78
 Элементарный акт химического превращения 78
 Энергетические уровни 11
 Энергетический барьер 83
 Энергия активации 74
 — — истинная 85
 — — метод определения 74
 — — связь с температурным коэффициентом 76
 — — эмпирическая (эффективная) 74
 Энергия разрыва связи 22
 Энтальпия активации 95
 Энтропия активации 95
 Эффективная константа скорости гибели цепей на стенке 359
 — — — каталитического превращения 334
- Ядерный магнитный резонанс 40

Оглавление

Стр.

Предисловие	3
Глава I. Основные типы частиц, участвующих в химическом процессе	8
§ 1. Атом	9
§ 2. Молекулы. Природа химической связи	12
§ 3. Свободные радикалы	17
§ 4. Ионы	25
§ 5. Комплексы	31
§ 6. Физические методы регистрации частиц, участвующих в химическом процессе	34
Глава II. Основные понятия химической кинетики	47
§ 1. Механизм химической реакции	48
§ 2. Скорость химической реакции	53
§ 3. Кинетическое уравнение химического процесса. Порядок химической реакции	70
§ 4. Константа скорости химической реакции. Энергия активации	73
Глава III. Элементарные химические реакции	77
§ 1. Элементарный акт химического превращения	78
§ 2. Расчет абсолютных скоростей элементарных реакций. Теория переходного состояния (метод активированного комплекса)	86
§ 3. Бимолекулярные реакции	102
§ 4. Мономолекулярные реакции	122 ✓
§ 5. Тримолекулярные реакции	129
§ 6. Кинетика взаимодействия частиц с твердыми поверхностями	132
§ 7. Основные типы элементарных реакций	134
§ 8. Элементарные фотохимические реакции	153
§ 9. Роль среды в элементарном акте	161
§ 10. Кинетический изотопный эффект	175
§ 11. Применение корреляционных соотношений для расчета констант скорости	179
Глава IV. Кинетика реакций простых типов	186
§ 1. Общий вид и свойства кинетических уравнений реакций простых типов	187
§ 2. Уравнения кинетических кривых реакций простых типов в замкнутых системах	192
§ 3. Кинетические закономерности реакций простых типов в реакторе идеального смешения	213
§ 4. Определение порядка реакции	219
Глава V. Кинетика сложных химических реакций	225
§ 1. Система кинетических уравнений химического процесса, состоящего из нескольких элементарных стадий	226
§ 2. Кинетические закономерности последовательных реакций	248

§ 3.	Параллельные и последовательно-параллельные реакции . . .	253
§ 4.	Последовательные и параллельные стадии в сложных химических реакциях	276
§ 5.	Квазиравновесное и квазистационарное приближения в кинетике сложных реакций	280
§ 6.	Лимитирующая стадия сложного химического процесса	296
§ 7.	Сложные реакции в открытых системах	300
Глава VI.	Индукция и катализ химических реакций	309
§ 1.	Сопряженные реакции	310
§ 2.	Фотохимические реакции	315
§ 3.	Каталитические реакции	319
§ 4.	Автокаталитические реакции	345
Глава VII.	Цепные реакции	
§ 1.	Цепной механизм химических превращений и его элементарные стадии	349
§ 2.	Кинетика неразветвленных цепных реакций	350
§ 3.	Кинетика разветвленных и вырожденно-разветвленных цепных реакций	368
§ 4.	Определение констант скорости элементарных стадий в цепных реакциях	378
Глава VIII.	Кинетика реакций образования и деструкции полимеров	412
§ 1.	Основные типы реакций образования полимеров	413
§ 2.	Свободнорадикальная (цепная) полимеризация	422
§ 3.	Кинетика поликонденсации бифункциональных мономеров	430
§ 4.	Кинетика полимеризации с размыканием цикла	433
§ 5.	Кинетика деструкции полимеров	436
Глава IX.	Некоторые вопросы кинетики реакций в неизотермических условиях	440
§ 1.	Кинетические закономерности реакций в неизотермических условиях	441
§ 2.	Тепловое воспламенение	449
	Рекомендуемая литература	456
	Предметный указатель	458