

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Факультет естественных наук

**ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ФОРМУЛЫ ХИМИЧЕСКОЙ
КИНЕТИКИ**

Методическое пособие

Новосибирск
2009

Методическое пособие содержит основные определения и формулы, вводимые в курсе химической кинетики, а также дополнительный материал. Терминология дана в соответствии с рекомендациями IUPAC 1996 года. Основные термины сопровождаются их англоязычными аналогами.

Предназначено для студентов 3-го курса факультета естественных наук Новосибирского государственного университета, а также аспирантов и научных работников.

В методическом пособии использованы задачи, авторы которых - преподаватели кафедры физической химии Брыляков К.П., Рогов В.А., Лысова А.А., Онищук А.А., Панфилов В.Н.

Составители:

докт. хим. наук, доц. А. В. Воронцов,

канд. хим. наук, доц. А. Г. Окунев

©Новосибирский государственный
университет, 2009

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ИСПОЛЬЗОВАНИЮ СИСТЕМЫ ИКИ (ИНДИВИДУАЛЬНЫЙ КУМУЛЯТИВНЫЙ ИНДЕКС) ДЛЯ ОЦЕНКИ ЗНАНИЙ СТУДЕНТОВ ПО КУРСУ «ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА»

Система ИКИ позволяет преподавателю и студенту осуществлять непрерывный контроль за уровнем знаний на протяжении всего учебного семестра. Система ИКИ включает как оценку знаний студентов преподавателями, ведущими у них семинары, так и периодический контроль за знаниями студентов в ходе потоковых контрольных работ и экзамена.

Материал курса условно разделен на три блока.

1. Формальная кинетика.
2. Расчет констант скоростей реакций.
3. Цепные реакции. Инициирование и катализ.

Каждый блок включает пять лекций и столько же семинаров по теме. Каждый блок завершается потоковой контрольной работой, содержащей пять задач по пройденному материалу. По завершении курса проводится письменный экзамен, включающий решение задач и ответы на вопросы по теории.

Контроль за знаниями студентов осуществляется преподавателем посредством выставления баллов за индивидуальную работу студента в ходе устной и письменной сдачи заданий, а также при оценке контрольных работ и экзамена по балльной системе. В таблице приведено максимальное количество баллов, которые может набрать студент в ходе того или иного контрольного мероприятия.

Вид мероприятия	Количество баллов
Устная сдача задания (1-й блок)	100
Письменная сдача задания (1-й блок)	100
Контрольная работа (1-й блок)	450
Устная сдача задания (2-й блок)	100
Письменная сдача задания (2-й блок)	100
Контрольная работа (2-й блок)	450
Устная сдача задания (3-й блок)	100

Письменная сдача задания (3-й блок)	100
Контрольная работа (3-й блок)	500
ИТОГО за семестр	2000
Экзамен	1000
ИТОГО с экзаменом	3000

В зависимости от количества баллов, набранных студентом, ему может быть выставлена положительная оценка уже по результатам работы в семестре (оценка «автомат»). Если студент удовлетворен выставленной оценкой, то он освобождается от посещения экзамена. Студенты, не получившие положительной оценки «автомат» в ходе семестра или желающие улучшить свой результат, обязаны участвовать в экзамене. Итоговая оценка выставляется по сумме баллов, набранных в ходе семестра и за экзамен в соответствии со следующим распределением:

Оценка	Требуемое количество баллов	
	«автомат»	итоговое
Удовлетворительно	1200	1600
Хорошо	1500	2000
Отлично	1800	2400

Контроль индивидуальной работы студентов преподавателем заключается в проведении устной сдачи задания и оценке результатов письменной сдачи задания.

При проведении устного приема задач преподаватель предлагает студентам решить непосредственно в аудитории задачи и затем объяснить ход решения преподавателю. В случае затруднения студентов с решением задач преподаватель может дать подсказку либо указать методический материал, рассматривающий решение данной задачи. Преподаватель оценивает правильность решения задачи, умение студента объяснять решение, уровень его теоретической подготовки, степень самостоятельности студента в решении задачи.

Именно устные сдачи задания являются базисом и преимуществом системы ИКИ благодаря возможности индивидуального подхода к каждому студенту, который отсутствует на семинарах,

и тем более на лекциях. В течение каждого блока преподавателю настоятельно рекомендуется проводить не менее трех устных приемов задач по три часа каждая. Размер группы студентов не должен превышать десять человек, в противном случае преподавателю трудно сконцентрировать внимание и отсутствует возможность индивидуального подхода к студентам. Рекомендуется выставлять максимальное количество баллов после приема десяти правильно решенных и полностью объясненных студентом задач.

В ходе письменной сдачи задания студентам предлагается по десять задач из контрольных прошлых лет на каждый блок. Данные задачи студенты решают полностью самостоятельно и представляют преподавателю свои решения в письменном виде до начала контрольной работы по соответствующему блоку. Поскольку задачи одинаковы для всего потока, при оценке письменного задания преподавателю следует обращать особое внимание на оригинальность предложенного решения.

Для студентов, не получивших итоговой положительной оценки после экзамена, проводится пересдача. Как правило, пересдача включает пять типовых задач по курсу, однако может также включать и теоретические вопросы. В состав задач на пересдачу рекомендуется включать также одну или несколько задач повышенной сложности. Проверка представленных решений может осуществляться также по балльной системе. При выставлении оценки учитываются только баллы, полученные на пересдаче. Баллы, полученные в семестре и на экзамене, не учитываются. Для пересдачи рекомендуются следующие пороговые значения, которые студент должен набрать для получения положительной оценки:

Оценка после пересдачи	Количество баллов, набранное на пересдаче (% от максимально возможного)
Удовлетворительно	50
Хорошо	75
Отлично	90

ПРОГРАММА КУРСА ЛЕКЦИЙ ПО ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ ДЛЯ СТУДЕНТОВ 3-ГО КУРСА ФЕН НГУ

ВВЕДЕНИЕ

Предмет химической кинетики

ФОРМАЛЬНАЯ КИНЕТИКА

Основные понятия химической кинетики

Простые и сложные реакции.
Механизм химической реакции.
Скорость химической реакции.
Кинетическое уравнение.
Закон действующих масс.
Полный порядок реакции и порядок реакции по реагенту.
Константа скорости химической реакции.
Уравнение Аррениуса.
Энергия активации.
Дифференциальное определение порядка реакции и энергии активации.
Замкнутые и открытые системы.

Простые реакции

Постулат о независимости элементарных превращений.
Мономолекулярные реакции.
 Кинетическое уравнение.
 Кинетическая кривая.
 Физический смысл предэкспоненциального множителя.
Бимолекулярные реакции.
 Реакционный объем.
 Вывод и интегрирование кинетического уравнения.

Случаи различных и одинаковых взаимодействующих частиц.

Тримолекулярные реакции.

Вывод кинетического уравнения.

Случай равных начальных концентраций реагентов.

Энергия активации тримолекулярных реакций.

Характерные значения предэкспоненциального множителя для простых реакций.

Возможны ли простые реакции более высоких порядков?

Сложные реакции

Правила составления кинетических уравнений.

Время протекания реакции.

Эффективное время.

Время полупревращения.

Характеристическое время.

Реакции, протекающие за конечное время.

Кинетическое описание обратимых реакций.

Термодинамический критерий обратимости реакции.

Принцип детального равновесия.

Кинетика релаксации к равновесию в замкнутой системе.

Время релаксации.

Параллельные реакции.

Параллельные мономолекулярные реакции.

Селективность.

Метод конкурирующих акцепторов.

Последовательные реакции.

Составление системы кинетических уравнений.

Условие материального баланса.

Интегрирование системы кинетических уравнений для последовательной мономолекулярной реакции.

Метод квазистационарных концентраций.

Сравнение точного и приближенного решений.

Преимущества использования метода.

Принцип иерархии времен

- Условия применимости.
- Оценка применимости для случая нескольких промежуточных веществ.
- Метод квазиравновесных концентраций.
 - Условие применимости.
 - Особенности записи кинетических уравнений.
- Лимитирующая стадия сложного процесса.
 - Определение.
 - Случай последовательной мономолекулярной реакции.
- Закон сложения кинетических сопротивлений.

Определение кинетических констант из экспериментальных данных

- Прямая и обратная задачи химической кинетики.
- Определение энергии активации.
 - По температурной зависимости начальной скорости или константы скорости реакции.
 - По времени протекания реакции.
- Методы определения порядка реакции.
 - Графический метод.
 - Вычисление констант скорости по формулам.
 - Метод характеристических времен.
 - Метод начальных скоростей.
 - Метод псевдоизоляции.

Расчет процессов при постоянном давлении

- Особенности составления кинетических уравнений.
- Примеры решения кинетических уравнений для простых реакций.
- Реакции в открытых системах.
- Реактор полного смешения.
 - Уравнение материального баланса.
 - Реакции без изменения и с изменением числа молей.
 - Время контакта.
 - Стационарный режим работы реактора.

Реактор идеального вытеснения.

Расчет концентраций реагентов на выходе реактора идеального вытеснения в общем случае.

Реакции без изменения объема.

РАСЧЕТ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ РЕАКЦИЙ

Теория столкновений

Приближения теории.

Фактор двойных столкновений.

Стерический фактор.

Тройные соударения.

Столкновения со стенкой.

Ограничения теории столкновений.

Бимолекулярные реакции в конденсированной фазе.

Модель «серой сферы».

Кинетически и диффузионно лимитируемый режимы.

Расчет коэффициента диффузии. Уравнение Стокса – Эйнштейна.

Соотношение констант скорости реакции в жидкой и газовой фазе.

Теория активированного комплекса

Поверхность потенциальной энергии.

Координата реакции.

Переходный комплекс.

Постулаты теории.

Статистическая формулировка теории.

Расчет статистических сумм состояний.

Расчет стерического фактора.

Константа скорости для бимолекулярной реакции частиц без внутренней структуры.

Оценка стерического фактора для бимолекулярной реакции.

Стерический фактор для тримолекулярной реакции.

Термодинамическая формулировка теории.

Оценка температурной зависимости предэкспоненциального множителя.

Истинная и кажущаяся энергии активации.

Применение теории активированного комплекса

Кинетический изотопный эффект.

Причины, вызывающие изотопный эффект.

Первичный и вторичный изотопные эффекты.

Меж- и внутримолекулярный изотопные эффекты.

Нормальный и обратный (аномальный) изотопный эффект.

Вклад поступательных степеней свободы в кинетический изотопный эффект.

Вклад вращательных степеней свободы в изотопный эффект. Момент инерции и число симметрии.

Вклад колебательных степеней свободы в кинетический изотопный эффект. Изменение частоты колебаний и энергии нулевых колебаний.

Влияние растворителя на скорость реакций.

Клеточный эффект.

Примеры клеточного эффекта.

Уравнение Бренстеда – Бьеррума.

Первичный солевой эффект.

Вторичный солевой эффект.

Влияние диэлектрической проницаемости. Формула Борна.

Корреляционные соотношения.

Принцип линейности свободных энергий.

Соотношения Гаммета.

Правила Поляни – Семенова.

Учет нарушения равновесного распределения. Теория Линдемана

ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ. ИНИЦИИРОВАНИЕ И КАТАЛИЗ

Цепные реакции

Неразветвленные цепные реакции.

Реакции зарождения цепи. Термическое, фотохимическое, химическое инициирование, стадии гетерогенного зарождения.

Реакции продолжения цепи.

Реакции обрыва цепи. Рекомбинация и диспропорционирование радикалов, ингибирование, гибель на стенке.

Линейный и квадратичный обрыв цепи.

Квазистационарное приближение. Равенство скоростей зарождения и гибели радикалов.

Цепные реакции с вырожденным разветвлением.

Разветвленные цепные реакции.

Критические явления в химической кинетике.

Реакция разветвления цепей.

Полустационарное приближение.

Нижний и верхний пределы самовоспламенения.

Полуостров самовоспламенения.

Тепловой взрыв.

Реакций с инициированием

Инициирование как способ проведения термодинамически запрещенных реакций.

Химическое инициирование. Сопряженные реакции.

Фотохимические реакции.

Фотофизические процессы, сопутствующие фотохимической реакции.

Первичные и вторичные реакции фотохимических процессов.

Квантовый выход.

Радиационно-химические реакции.

Катализ

Сущность катализа.

Особенности рассмотрения каталитических реакций. Порядок по катализатору. Массобаланс по каталитическим центрам.

Принцип действия катализаторов.

Катализ и равновесие реакции.

Бренстедовский кислотно-основной катализ.

Основные стадии кислотно-основного катализа.

Общий и специфический кислотно-основной катализ.

Катализ в сильно кислых средах.

Ферментативный катализ.

Уравнение Михаэлиса – Ментен.

Гетерогенный катализ.

Преимущества гетерогенного катализа в промышленности.

Строение гетерогенного катализатора.

Стадии гетерогенной каталитической реакции.

Диффузионные стадии.

Стадии адсорбции и десорбции. Степень заполнения поверхности.

Изотермы адсорбции Лэнгмюра.

Стадия химической реакции на поверхности.

Экспериментальные методы определения диффузионно и кинетически лимитируемых режимов каталитической реакции.

Энергия активации каталитической реакции.

Кинетика гетерогенных каталитических реакций в условиях адсорбционного равновесия.

Модель Или–Ридила.

Модель Лэнгмюра–Хиншельвуда.

Автокаталитические реакции

Автокатализ. Период индукции.

Автоколебания.

Схема Вольтера–Лотке.

Поиск стационарных состояний.

Исследование стационарных состояний на устойчивость по Ляпунову.

Поведение системы на фазовой плоскости. Особые точки.
Орегонатор. Предельные циклы.

ПРОГРАММА СЕМИНАРОВ ПО ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ ДЛЯ СТУДЕНТОВ 3-ГО КУРСА ФЕН НГУ

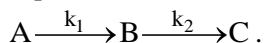
Семинар 1

Основные понятия и определения химической кинетики. Перевод размерностей (задача 1.1.1*). Запись уравнений скорости (задача 1.1.4). Запись кинетических уравнений (задачи 1.2.2, 1.2.7, 1.2.4). Интегрирование кинетических уравнений простых реакций и получение времен полупревращения (мономолекулярная, бимолекулярная, тримолекулярная реакции).

Семинар 2

Сложные реакции. Обратимые реакции. Принцип детального равновесия (задача 1.2.15). Интегрирование кинетических уравнений обратимых реакций (задача 1.4.35). Время установления равновесия (задача 1.4.37).

Последовательные реакции. Способы решения систем кинетических уравнений (неоднородное линейное уравнение, система однородных линейных уравнений) на примере реакции



Семинар 3

Параллельные реакции. Получение кинетических кривых для мономолекулярных и бимолекулярных параллельных реакций (задача 1.6.1). Смешанные реакции. Получение кинетических кривых (задача 1.3.7). Метод стационарных концентраций. Условия применимости (задачи 1.5.3, 1.5.7). Применение для нахождения кинетических кривых (задача 12**).

Семинар 4

Получение кинетических кривых с помощью метода равновесного приближения на примере реакции $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$. Критерий

* Номер задач в «Сборнике задач по химической кинетике и катализу».

** Номер задач в главе «Типовые задачи для самостоятельного решения» данного пособия.

применимости (задача 1.5.16). (Нахождение энергии активации эффективной константы скорости (задача 1.5.27 новой редакции).) Обратная задача кинетики. Определение порядка реакции по начальным скоростям (задача 1.4.15), кинетическим кривым (задача 1.4.16), анаморфозам (задача 1.4.29); определение энергии активации реакции.

Семинар 5

Использование химической переменной для реакций при постоянном давлении на примере газовой фазной реакции $A + B \xrightarrow{k} C$. Открытые системы. Реактор идеального смешения. Химическая переменная ζ и степень превращения X . (задачи 1.7.11, 1.7.2). Реактор идеального вытеснения (задача 1.7.1). Реакции с изменением объема на примере $2A \rightarrow B$.

Семинар 6

Теория соударений в газовой фазе (задачи 17, 18). Соударения со стенкой. Коэффициент диффузии, уравнение Эйнштейна (задача 19).

Семинар 7

Теория активированного комплекса. Статистическая формулировка. Температурная зависимость предэкспоненциального множителя (задача 21). Оценка стерического фактора (задача 2.3.8). Оценка предэкспоненциального множителя (задача 2.3.15). Расчет предэкспоненциального множителя и константы скорости (задача 22).

Семинар 8

Кинетический изотопный эффект. Вклады поступательного, вращательного движений (задача 2.4.4), вклад колебаний (задача 26). Термодинамическая формулировка теории активированного комплекса. Расчет энтропии и энтальпии активации (задача 23, 17). Вариационная теория АК на примере реакции диссоциации. Нахождение строения АК. Туннельный эффект, трансмиссионный коэффициент по приближению Вигнера.

Семинар 9

Реакции в жидкой фазе. Теория соударений в жидкости (задача 27). Клеточный эффект (задача 2.2.10). Реакции с участием ионов.

Влияние ионной силы раствора (задача 2.5.13, 2.5.17). Влияние диэлектрической проницаемости растворителя (задача 2.5.6).

Семинар 10

Линейные корреляционные соотношения. Уравнение Гаммета (задача 2.6.6). Уравнения Поляни-Семенова (задача 2.6.3). Теория Линдемана (задача 2.7.4).

Семинар 11

Неразветвленные цепные реакции. Линейный и квадратичный обрыв цепи, время выхода на стационар, длина цепи (задача 3.1.3). Порядок реакции (задача 32). Термическое и фотохимическое инициирование (задача 34).

Семинар 12

Разветвленные цепные реакции. Пределы самовоспламенения (задача 3.2.2). Мыс полуострова самовоспламенения (задача 38). Реакции с вырожденным разветвлением цепи (задача 3.2.12). Тепловой взрыв. Условие самовоспламенения (задача 3.5.1).

Семинар 13

Фотохимические реакции (задача 40). Уравнение Штерна-Фольмера (задача 3.4.4, 41). Исследование на устойчивость стационарных состояний (задача КР-3-2002).

Семинар 14

Катализ. Гомогенный катализ. Кислотно-основной катализ (задача 43). Общий и специфический кислотно-основной катализ (задача 4.3.1). Ферментативный катализ (задача 44). Адсорбция. Кинетика адсорбции. Изотерма Лэнгмюра для молекулярной и диссоциативной адсорбции (задача 46).

Семинар 15

Гетерогенный катализ. Механизмы Или-Ридила и Лэнгмюра-Хиншельвуда (задача 48). Наблюдаемая энергия активации каталитической реакции (задача 49). Автокаталитические реакции.

ОСНОВНЫЕ ФОРМУЛЫ, ОПРЕДЕЛЕНИЯ, АЛГОРИТМЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Введение

Химическая кинетика (chemical kinetics) – наука о скоростях и механизмах химических реакций.

1. Формальная кинетика

1.1. Основные определения

Формальная кинетика – раздел кинетики, рассматривающий временной ход реакций вне зависимости от конкретных реагентов и продуктов.

Элементарная реакция (elementary reaction) – протекает без образования каких-либо веществ, отличных от продуктов либо реагентов. Как правило, можно сказать, что преодолевается один активационный барьер. Интермедиаты имеют время жизни менее 10^{-11} с.

Простая реакция – протекает по закономерностям элементарной реакции, но может содержать более одного активационного барьера.

Механизм химической реакции – совокупность простых реакций (стадий), по которым протекает реакция.

Сложные реакции (composite reactions) – их механизм включает две и более стадий.

Для химической реакции $\sum_i \nu_i A_i = 0$, стехиометрические коэффициенты ν_i (stoichiometric coefficient) для реагентов (reactants) < 0 , для продуктов (products) > 0 .

Скорость химической реакции W (reaction rate) – число актов превращения в единицу объема V в единицу времени.

$$W = \frac{1}{V \cdot \nu_i} \frac{dN_i}{dt},$$

где ν_i – стехиометрический коэффициент. Если объем реагирующей системы постоянен, то

$$W = \frac{1}{\nu_i} \frac{dC_i}{dt}.$$

Степень превращения (extent of reaction), или химическая переменная

$$\xi = \frac{n_i - n_{i0}}{\nu_i}.$$

Скорость превращения (rate of conversion) – производная по времени от степени превращения

$$W_N = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt}.$$

Скорость расходования реагента (rate of consumption) или скорость образования продукта (rate of formation):

$$W_i = \frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt}.$$

Закон действующих масс – скорость реакции является степенной функцией от концентраций реагирующих частиц.

$$W = k \prod_{i=1}^N C_i^{n_i},$$

где k – константа скорости (rate constant, rate coefficient), n_i – порядок реакции по компоненту i . Для простых реакций в газовой фазе или в разбавленных растворах порядки реакций – целые числа, равные стехиометрическим коэффициентам в сумме не более 3. В остальных случаях это просто удобное выражение для математической записи скорости реакции, порядки реакции не обязательно целые.

Порядок реакции (overall order of reaction) – сумма порядков реакции по всем веществам

$$n = \sum n_i.$$

Дифференциальное выражение для порядка реакции по компоненту:

$$n_i = \frac{\partial \ln W}{\partial \ln C_i}.$$

Кинетическое уравнение – зависимость скорости образования вещества от концентраций реагентов. Для реакции из N_j простых стадий

$$\frac{dC_i}{dt} = \sum_{j=1}^{N_j} v_{ij} k_j \prod_1 C_1^{n_{j1}},$$

где v_{ij} – количество частиц i , имеющее знак «+» для образующихся, «-» – для расходуемых частиц i на стадии j .

Кинетическая кривая – зависимость концентрации или количества вещества от времени.

Основные *типы элементарных реакций*:

– гомолитические – с образованием и/или разрывом электронных пар;

– гетеролитические – разрушение и образование связей идёт без образования и разрыва электронных пар;

– согласованные (концертные) – синхронное превращение нескольких молекулярных орбиталей в новые МО.

Молекулярность элементарной реакции (molecularity) – количество частиц, участвующих в реакции. Существуют мономолекулярные (unimolecular), бимолекулярные (bimolecular) и тримолекулярные () простые (элементарные) реакции. Простые реакции более высокого порядка не регистрируются. Рекомбинация атомов или простых радикалов в газе – тримолекулярная реакция с участием третьей частицы для отвода теплоты реакции.

Уравнение Аррениуса (Arrhenius equation):

$$k = A e^{-\frac{E}{RT}},$$

где A – предэкспоненциальный множитель (pre-exponential factor), E – наблюдаемая (кажущаяся) энергия активации. Хорошо описывает экспериментальные данные при изменениях температуры менее 50 - 100 К.

Модифицированное уравнение Аррениуса (modified Arrhenius equation) учитывает зависимость предэкспоненциального множителя от температуры:

$$A = BT^n, \quad k = BT^n e^{-\frac{E}{RT}}.$$

Дифференциальное выражение для энергии активации (activation energy):

$$E_a^{\text{набл}} = - \frac{\partial \ln W}{\partial \left(-\frac{1}{RT} \right)} = RT^2 \frac{\partial \ln W}{\partial T} .$$

Размерности констант скорости простых реакций: первого порядка – с^{-1} , второго порядка – $\text{см}^3 \text{с}^{-1}$, $\text{М}^{-1} \text{с}^{-1}$, третьего порядка – $\text{см}^6 \text{с}^{-1}$, $\text{М}^{-2} \text{с}^{-1}$.

Нормальные значения предэкспоненциального множителя:

мономолекулярные реакции	10^{13}с^{-1}	
бимолекулярные реакции	$10^{-10} \text{см}^3 \text{с}^{-1}$	$10^{11} \text{М}^{-1} \text{с}^{-1}$
тримолекулярные реакции	$10^{-33} \text{см}^6 \text{с}^{-1}$	$10^8 \text{М}^{-2} \text{с}^{-1}$

Эффективное время реакции $\tau_{\text{эфф}}$ – время, за которое реакция прошла бы полностью, если бы ее скорость была равна начальной

$$\tau_{\text{эфф}} = \frac{C_0}{W_0} .$$

Время полупревращения $\tau_{1/2}$ (half life) – время, за которое концентрация реагента достигнет арифметического среднего между начальным и конечным (равновесным) значением.

Время жизни τ (lifetime) – среднее время существования частиц в системе:

$$\tau = \int_0^{\infty} P(t) dt ,$$

$P(t)$ – вероятность того, что частица не превратится за время t . Для реакции первого порядка $\tau = 1/k$.

1.2. Уравнения кинетических кривых простых реакций

Реакция первого порядка (first-order reaction) $A \xrightarrow{k} P$,

$$C_A = C_{A0} e^{-kt} .$$

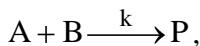
Среднее время жизни частиц, гибнущих в мономолекулярной реакции, равно эффективному времени реакции:

$$\tau = 1/k .$$

Время полупревращения:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}.$$

Реакция второго порядка (second-order reaction)



если $C_{A0} > C_{B0}$,

$$C_A = \frac{C_{A0} - C_{B0}}{C_{A0} - C_{B0} e^{-k(C_{A0} - C_{B0})t}} C_{A0};$$

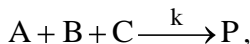
если $C_{A0} = C_{B0}$,

$$C_A = C_B = \frac{C_{A0}}{1 + kC_{A0}t}, \quad \tau_{1/2} = \frac{1}{kC_{A0}}.$$

Реакция между одинаковыми частицами $A + A \xrightarrow{k} P$,

$$C_A = \frac{C_{A0}}{1 + 2kC_{A0}t}, \quad \tau_{1/2} = \frac{1}{2kC_{A0}}.$$

Реакция третьего порядка (third-order reaction)



если $C_A = C_B = C_C$

$$C_A = \frac{C_{A0}}{\sqrt{1 + 2kC_{A0}^2t}}, \quad \tau_{1/2} = \frac{3}{2kC_{A0}^2}.$$

Реакция между одинаковыми частицами $A + A + A \xrightarrow{k_2} P$,

$$C_A = \frac{C_{A0}}{\sqrt{1 + 6kC_{A0}^2t}}, \quad \tau_{1/2} = \frac{1}{2kC_{A0}^2}.$$

Реакция n-ого порядка, концентрации всех n реагентов равны:

$$C_A^{1-n} = C_{A0}^{1-n} + (n-1)kt,$$

$$\tau_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)kC_{A0}^{n-1}} \sim \frac{1}{kC_{A0}^{n-1}}.$$

Реакция между одинаковыми частицами $nA \xrightarrow{k_2} P$,

$$C_A^{1-n} = C_{A0}^{1-n} + n(n-1)kt,$$

$$\tau_{1/2} = \frac{(2^{n-1} - 1)C_{A0}^{1-n}}{n(n-1)k}$$

1.3. Сложные реакции (composite reactions)

Сложные реакции бывают следующих типов: обратимые (opposing, reversible reactions), параллельные (parallel reactions, simultaneous reactions), последовательные (consecutive reactions) и смешанные.

Составление кинетических уравнений для сложных реакций.

1. Записать механизм реакции.
2. Для каждого вещества записать скорость изменения концентрации:

$$\frac{dC_i}{dt} = \sum_{j=1}^{N_j} \nu_{ij} W_j,$$

сумма по всем N_j стадиям с участием вещества i в качестве реагента или продукта, ν_{ij} – количество частиц i , образующихся или расходуемых на стадии j (обычно равно стехиометрическому коэффициенту).

3. Перед ν_{ij} используем знак « - » для реагентов, «+» для продуктов.
4. Для простых реакций концентрации реагентов входят в выражения для скорости реакции в целых степенях, равных стехиометрическим коэффициентам.

Метод получения кинетических кривых сложных реакций.

1. Составляется система кинетических уравнений.
2. Составляется система уравнений баланса масс.
3. Производится приведение дифференциальных уравнений к решаемому виду и их решение.

Методы решения систем линейных дифференциальных уравнений.

1. Метод детерминантов.
2. Интегрирование неоднородных линейных уравнений методом вариации произвольной постоянной в решении однородного линейного уравнения.

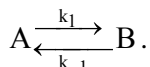
1.3.1. Обратимые реакции (reversible reactions, opposing reactions)

Принцип детального равновесия (detailed balance at equilibrium, microscopic reversibility at equilibrium) – термодинамическое равновесие в системе означает равновесие по каждой из возможных стадий каждой реакции. Механизм обратимой реакции одинаков для прямой и обратной реакций. В равновесии, скорость каждой стадии равна скорости обратной стадии.

Константа равновесия для любой обратимой реакции выражается как:

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}}.$$

Мономолекулярная обратимая реакция



Характеристическое время релаксации к равновесию:

$$\tau = \frac{1}{k_1 + k_{-1}}.$$

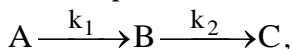
Концентрации участников реакции

$$\begin{aligned} C_A \ t = \frac{k_{-1}}{k_1 + k_{-1}} C_A^0 + C_B^0 + \frac{k_1 C_A^0 - k_{-1} C_B^0}{k_1 + k_{-1}} e^{-k_1 + k_{-1} t} = \\ = \frac{C_A^0 + C_B^0 + (K C_A^0 - C_B^0) e^{-t/\tau}}{K + 1}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_B \ t = \frac{k_1}{k_1 + k_{-1}} C_A^0 + C_B^0 + \frac{k_{-1} C_B^0 - k_1 C_A^0}{k_1 + k_{-1}} e^{-k_1 + k_{-1} t} = \\ = \frac{K(C_A^0 + C_B^0) + (C_B^0 - K C_A^0) e^{-t/\tau}}{K + 1}. \end{aligned}$$

Термодинамический критерий обратимости реакций – реакция может считаться необратимой при изменении энергии Гиббса (Гельмгольца) реакции превышающей $\pm(3-5)RT$.

1.3.2. Последовательные реакции (consecutive reactions)



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

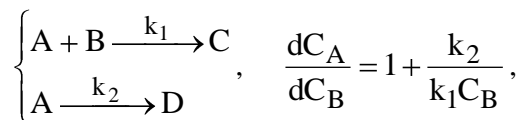
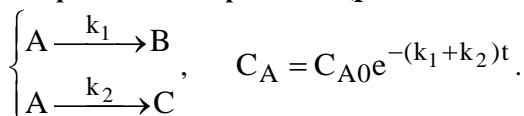
Если $k_1 \neq k_2$,

$$C_B = \frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}), \quad t_{\max B} = \frac{\ln(k_2 / k_1)}{k_2 - k_1}.$$

Если $k_1 = k_2$,

$$0, C_B = k_1 C_{A0} t e^{-k_1 t}, \quad C_B^{\max} = C_{A0}/e, \quad t_{\max B} = 1/k_1.$$

1.3.3. Параллельные реакции (parallel reactions)



$$C_A - C_{A0} = C_B - C_{B0} + \ln \frac{C_B}{C_{B0}}.$$

Уравнения вида

$$\frac{dC_A}{dC_B} = f\left(\frac{C_A}{C_B}\right)$$

решают заменой переменных $z = C_A/C_B$:

$$C_B \frac{dz}{dC_B} = f(z) - z.$$

1.4. Метод стационарных концентраций

Метод стационарных концентраций (pseudo steady state assumption, steady state approximation) – это метод упрощения решения системы кинетических уравнений, в котором принимается, что концентрация промежуточных продуктов i не меняется со временем:

$$\frac{dC_i}{dt} = 0.$$

Критерий применимости:

$$\frac{\bar{C}_i}{C_A} \ll 1, \text{ или } \left(\frac{\Delta C_A}{C_{A0}} \right)_{\tau_i} \ll 1,$$

где \bar{C}_i – стационарная концентрация промежуточного продукта, которую находят путем приравнивания кинетических уравнений по промежуточным веществам нулю; ΔC_A – изменение концентрации исходного вещества А за время установления стационарного состояния τ_i (transient phase) по промежуточному продукту i . Если промежуточных продуктов несколько, то рассматривается то, для которого τ_i максимально. Оценка времени достижения стационарного состояния по веществу i :

$$\tau_i = \frac{\bar{C}_i}{W_{i0}},$$

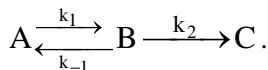
W_{i0} – начальная скорость образования промежуточного продукта i . Оценка изменения концентрации исходного вещества А за время достижения стационарного состояния τ_i :

$$\Delta C_A = W_{A0} \tau_i,$$

W_{A0} – начальная скорость превращения реагента А.

1.5. Метод квазиравновесного приближения (pre-equilibrium approximation, prior equilibrium approximation)

Метод упрощения решения системы кинетических уравнений, в котором принимается, что химическая реакция не нарушает равновесие какой-либо равновесной стадии. Пример:



Концентрация реагентов для квазиравновесной стадии выражается через условия равновесия:

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{C_B}{C_A}.$$

Кинетическое уравнение записывается на сумму (линейную комбинацию) концентраций реагентов, находящихся в равновесии:

$$\frac{d(C_A + C_B)}{dt} = (1 + 1/K) \frac{dC_B}{dt} = -k_2 C_B.$$

Условие применимости: время установления равновесия много меньше времени реакции. $\tau_{равн} \ll \tau_{реакции}$, для примера выше $k_1 + k_{-1} \gg k_2$.

Лимитирующая стадия (rate-controlling, rate-limiting or rate-determining step) – стадия сложной реакции, изменение константы скорости которой оказывает максимальный эффект на скорость сложной реакции. Константа скорости лимитирующей стадии часто входит в явном виде в выражение для скорости образования продуктов.

1.6. Обратная задача кинетики

Прямая задача кинетики – исходя из механизма и констант скоростей найти зависимости концентраций от времени.

Обратная задача кинетики – исходя из зависимостей концентраций от времени найти механизм и константы скорости.

Экспериментальные методы измерений скоростей реакций

Медленные реакции ($\tau > 3$ мин) – все обычные методы измерений концентрации, давления.

Быстрые реакции ($\tau < 1$ мин)

- Проточные методы ($\tau > 1$ мс): методы непрерывной и остановленной струи - быстрое смешивание ламинарных потоков реагентов.

- Релаксационные методы ($\tau > 10$ нс - 1 мкс) – быстрое нарушение равновесия изменением температуры, давления, pH, электрическим полем.

- Конкурентные методы – проведение параллельной быстрой реакции с известной константой скорости.

- Флеш-фотолиз ($\tau > 1$ фс - 1 нс) – облучение импульсом света с последующим измерением спектра поглощения.

- Импульсный радиолиз ($\tau > 10$ нс - 1 мкс) – облучение рентгеновским, гамма излучением или потоком электронов с последующим измерением спектра поглощения.

Нахождение порядка по кинетическим кривым

Формула

Описание

$$n = 1 + \frac{\ln \frac{t_2}{t_1}}{\ln \frac{C_{01}}{C_{02}}}$$

По двум кинетическим кривым с разными начальными концентрациями C_{01} и C_{02} . Доля оставшегося вещества C/C_0 в моменты t_1 и t_2 на кривых одинакова.

$$n = 1 - \frac{\ln \frac{t_2 - t_1}{t_1}}{\ln \xi_1}$$

По одной кинетической кривой. Доля оставшегося вещества ξ в моменты t_2 и t_1 равна $\xi_2 = \xi_1^2$. $\xi = C/C_0$.

Если берется стехиометрическая смесь, то n – порядок реакции; если берется недостаток одного из реагентов, то n – порядок реакции по этому реагенту.

Метод Вант Гоффа – при использовании формулы для правильного порядка реакции константа скорости остается неизменной по ходу реакции.

Нахождение константы скорости спрямлением кинетических кривых, полученных в статическом реакторе, в соответствующих координатах (анаморфозы). По методу Эссена (Essen's method) в правильных координатах данные хорошо ложатся на прямую.

Порядок реакции и начальные условия	Координаты Анаморфозы	tg α
1-й	$-\ln C - t$,	k
2-й, $C_{A0} = C_{B0}$	$1/C - t$	k
3-й, $C_{A0} = C_{B0} = C_{C0}$	$1/C^2 - t$	$2k$
n -й, все C_{i0} равны	$1/C^n - t$	$(n-1)k$

Вычисление констант скорости по формулам – константа, найденная по правильной формуле, не изменяется со временем.

Метод характеристических времен – характеристическое время реакции не меняется по ее ходу при использовании правильного порядка реакции.

Определение порядка по компонентам из скоростей

$$n_i = \frac{\partial \ln W}{\partial \ln C_i}.$$

Метод псевдоизоляции состоит в добавлении большого избытка реагента(ов), тогда его (их) концентрация постоянна; изменяется кинетика реагента(ов) в недостатке.

Для проверки предлагаемой кинетической модели производят подгонку кинетического уравнения к экспериментальным точкам методом наименьших квадратов. Сравнение моделей производят сравнивая вариации (variance).

$$V = \frac{\sum_{j=1}^n (W_{j\text{эксперимент}} - W_{j\text{модель}})^2}{n - n_p},$$

где W_j – экспериментальная скорость и скорость, рассчитанная по кинетическому уравнению; n – число экспериментальных точек; n_p – число независимых параметров в кинетическом уравнении.

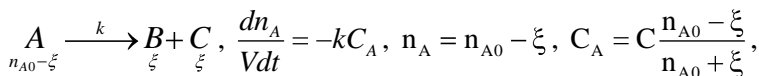
1.7. Реакции при постоянном давлении

Кинетические уравнения записывают на концентрации реагирующих веществ в следующих случаях:

- 1) реакции без изменения числа молей,
- 2) реакции в большом избытке инертного разбавителя,
- 3) реакции в жидкой или твердой фазе.

В остальных случаях составляют кинетические уравнения на количества реагирующих веществ. При этом концентрации и изменение объема реагентов выражают через химическую переменную ξ . Примеры:

1. $A \xrightarrow{k} B + C, C_{A0} = C \neq 0, C_{B0} = C_{C0} = 0;$



$$C = \frac{n_{A0}}{V_0}, \frac{V_0}{V} = \frac{n_{A0}}{n_{A0} + \xi}, n_A = n_{A0} e^{-kt}, C_A = \frac{C e^{-kt}}{2 - e^{-kt}}.$$

2. $A + B \xrightarrow{k} P, C_{A0} \neq 0, C_{B0} \neq 0, C_{P0} = 0;$

$$\begin{aligned}
 \underset{n_{A0}-\xi}{A} + \underset{n_{B0}-\xi}{B} &\xrightarrow[\xi]{k} P, \quad \frac{V_0}{V} = \frac{n_{A0} + n_{B0}}{n_{A0} + n_{B0} - \xi}, \quad C = C_{A0} + C_{B0} = \frac{n_0}{V_0}, \\
 \frac{dn_P}{dt} = \frac{d\xi}{dt} &= V \cdot k C_A C_B = k C \frac{(n_{A0} - \xi)(n_{B0} - \xi)}{n_{A0} + n_{B0} - \xi}, \\
 \frac{1}{n_{A0} - n_{B0}} &\left(n_{B0} \ln \frac{n_{A0}}{n_{A0} - \xi} + n_{A0} \ln \frac{n_{B0}}{n_{B0} - \xi} \right) = k C t.
 \end{aligned}$$

1.8. Реакции в открытых системах

Открытые системы – обмениваются веществом с окружающей средой. Как правило, давление можно считать постоянным.

Уравнение материального баланса компонента i в какой-либо точке открытой системы при наличии градиентов концентрации:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \nabla^2 C_i + W_{i+} - W_{i-} + \sum_j \nu_{ij} W_j,$$

где W_{i+} – скорость подачи, W_{i-} – скорость отвода компонента i из системы, W_j – скорости реакций с участием частицы со стехиометрическими коэффициентами ν_{ij} , стоящими при частице (i – реагент $\nu_{ij} < 0$, i – продукт $\nu_{ij} > 0$).

Уравнение материального баланса в открытой системе в стационарном состоянии в отсутствии градиентов концентрации

$$\frac{dC_i}{dt} = W_{i+} - W_{i-} + \sum_j \nu_{ij} W_j = 0.$$

Стационарная концентрация компонента i

$$\bar{C}_i = (W_{i+} - W_{i-}) \tau,$$

где τ – время релаксации открытой системы.

Степень превращения реагента в проточном реакторе x (безразмерная величина) определяется как

$$x = \frac{n_0 - n}{n_0},$$

где n_0 – поток вещества на входе в реактор (моль/с), n – поток вещества на выходе из реактора (моль/с). Если в реакторе не происходит изменения скорости потока, температуры и давления, то степень превращения

$$x = \frac{C_0 - C}{C_0},$$

где C_0 – концентрация на входе в реактор (М), C – концентрация на выходе из реактора (М).

Время контакта τ для проточного реактора:

$$\tau = \frac{V_p}{u_0},$$

где V_p – объем реактора (л), u_0 – объемная скорость подачи реакционной смеси в реактор (л/с).

1.8.1. Реактор идеального смешения

Реактор идеального (полного) смешения (РИС) (continuously stirred tank reactor CSTR) – идеально перемешиваемый реакционный сосуд объемом V_p (л), в который с объемной скоростью u_0 (л/с) подается исходная реакционная смесь, содержащая реагенты с концентрацией C_i^0 (моль/л). Из реактора с объемной скоростью u (л/с) выходит конечная реакционная смесь с концентрациями C_i (моль/л). Давление и температура одинаковы по всему объему реактора.

Уравнение материального баланса компонента i :

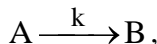
$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{C_{i0}u_0}{V_p} - \frac{C_i u}{V_p} + \sum_j \nu_{ij} W_j.$$

Установление стационарного состояния в РИС без реакции после подачи на вход веществ в момент $t=0$ ($u = u_0$):

$$C_i(t) = C_{i0}(1 - e^{-t/\tau}),$$

где $\tau = V_p/u_0$ – время контакта.

Установление стационарного состояния в РИС с реакцией без изменения числа молей ($u = u_0$) после начала подачи в момент $t=0$ вещества A на вход в реактор:



$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{C_{A0}u_0}{V_p} - \frac{C_A u_0}{V_p} - kC_A, \quad C_A(t) = \frac{C_{A0}(1 - e^{-\left(\frac{1}{\tau} + k\right)t})}{1 + k\tau}.$$

Реакции с изменением числа молей в РИС в стационарном со-

стоянии. Материальный баланс по компоненту i :

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{C_{i0}u_0}{V_p} - \frac{C_i u}{V_p} + v_i W = 0,$$

если в реакторе протекает одна реакция.

Уравнение материального баланса для реагента, выраженное через степень превращения этого реагента:

$$-\frac{x}{W(x)} = \frac{\tau}{C_0},$$

где x_i – степень превращения реагента i , C_0 – общая концентрация всех веществ на входе в реактор – не изменяется при прохождении реактора.

$$x_i = \frac{C_{i0}u_0 - C_i u}{C_{i0}u_0}.$$

Алгоритм действий при поиске стационарного состояния аналогичен решению кинетических уравнений при постоянном давлении. В случае m реакций находим столько же линейно независимых уравнений материального баланса по компонентам. Вводим глубину протекания каждой из реакций ξ_j (extent of reaction, extent of conversion)

$$\xi_j = \frac{n_i - n_{i0}}{v_i}$$

и выражаем через них количество вещества

$$n_i = n_{i0} + \sum_j v_{ij} \xi_j,$$

концентрации

$$C_i = C \frac{n_i}{\sum_i n_i},$$

а также скорость потока на выходе реактора

$$u = u_0 \frac{\sum_i n_i}{\sum_i n_{i0}}.$$

После подстановки решаем алгебраическую систему из m уравнений относительно m неизвестных ξ_j .

1.8.2. Реактор идеального вытеснения (РИВ)

РИВ – это труба объемом V_p (м^3), в которую подают с объемной скоростью u_0 ($\text{м}^3/\text{с}$) исходную реакционную смесь, содержащую реагенты с концентрацией C_i^0 ($\text{моль}/\text{м}^3$). Из реактора с объемной скоростью u ($\text{м}^3/\text{с}$) выходит конечная реакционная смесь с концентрациями C_i ($\text{моль}/\text{м}^3$). В трубе полностью отсутствует перемешивание, скорость движения реакционной смеси одинакова по всему сечению трубы. Давление на входе равно давлению на выходе.

Описание: РИВ представляет собой множество последовательно соединенных РИС объемом ΔV , для каждого из которых в стационаре:

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{C_{i+}u_+}{\Delta V} - \frac{C_{i-}u_-}{\Delta V} + \sum_j v_{ij}W_j = 0 ;$$

$$x_i = \frac{C_{i0}u_0 - C_{i+}u_+}{C_{i0}u_0}, \quad x_i + \Delta x_i = \frac{C_{i0}u_0 - C_{i-}u_-}{C_{i0}u_0},$$

$$\frac{C_{i0}u_0\Delta x_i}{\Delta V} + \sum_j v_{ij}W_j = 0 .$$

Переходя к бесконечным приращениям и интегрируя, получаем уравнение материального баланса для всего реактора в виде

$$-\int_0^x \frac{dx_i}{\sum_j v_{ij}W_j} = \frac{\tau}{C_i^0}, \quad \tau = \frac{V}{u_0} .$$

Степени превращения и концентрации выражаем через глубину реакции ξ и полную концентрацию:

$$x_i = \frac{v_i\xi}{n_{i0}}, \quad C_i = C \frac{n_{i0} + v_i\xi}{\sum_i n_{i0}},$$

после чего интегрируем уравнение по ξ .

Пример. $2A \xrightarrow{k} B$, $C_{A0} = C \neq 0$, $C_{B0} = 0$.

$$-\int_0^x \frac{dx_A}{-2kC_A^2} = \frac{\tau}{C}, \quad x_A = \frac{-2\xi}{n_{A0}}, \quad C_A = C \frac{n_{A0} - 2\xi}{n_{A0} - \xi};$$

$$\frac{-1}{8kC^2} \left(\frac{2\xi}{n_{A0}} - 2 \ln \left(1 - \frac{2\xi}{n_{A0}} \right) + \left(\frac{n_{A0}}{n_{A0} - 2\xi} - 1 \right) \right) = \frac{\tau}{C},$$

или

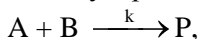
$$1 - \frac{1}{1-x} - 2 \ln(1-x) + x = 8k\tau C.$$

Случай $u = u_0$. Сильное разбавление, реакции без изменения числа частиц, реакции в жидкой фазе. Концентрации на выходе из реактора идеального вытеснения вычисляются исходя из уравнений кинетических кривых так же, как и в закрытой системе. Концентрация продуктов на выходе реактора соответствует времени реакции τ .

2. Расчет констант скорости химических реакций

2.1. Теория столкновений (соударений) (collision theory)

Постулат: реакция не нарушает равновесное распределение частиц по энергии. Для бимолекулярной реакции



уравнение Траутца-Льюиса:

$$k = fZ_{AB}^{(0)} e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

где k – константа скорости (m^3/c , cm^3/c), f – стерический фактор (steric factor) учитывает необходимость определенной ориентации сталкивающихся частиц для прохождения реакции; $Z_{AB}^{(0)}$ – фактор двойных соударений частиц А и В (collision density, collision number), его характерные значения $10^{-17} - 10^{-16} m^3/c$, $10^{-11} - 10^{-10} cm^3/c$.

$$Z_{AB}^{(0)} = \sigma_{AB} \bar{v}_{ABотн},$$

где σ_{AB} – газокинетическое сечение соударений А и В (collision cross section, размерность m^2), $\bar{v}_{ABотн}$ – средняя относительная скорость движения частиц А и В ($m c^{-1}$).

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

где r_A , r_B – радиусы частиц (м). Лучшие значения констант скорости получаются при использовании ковалентных радиусов.

$$\bar{v}_{\text{отн}} = \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} = \left(\frac{8RT}{\pi M_{\text{прив}}} \right)^{1/2},$$

где μ - приведенная масса частиц А и В (кг), $M_{\text{прив}}$ - приведенная молекулярная масса частиц А и В (кг/моль).

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B},$$

$$M_{\text{прив}} = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B},$$

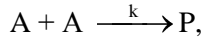
где m_A, m_B - масса частиц А и В (кг), M_A, M_B - молекулярная масса частиц (кг/моль).

Число столкновений одной частицы А (collision frequency) с частицами В в единицу времени (1/с):

$$z_A = \sigma_{AB} \bar{v}_{AB\text{отн}} C_B,$$

где C_B - концентрация частиц В (м^{-3}).

Бимолекулярная реакция между одинаковыми частицами А и А:

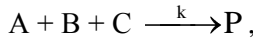


$$k = f \frac{Z_{AA}^{(0)}}{2} e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

$$Z_{AA} = \frac{1}{2} \sigma \bar{v}_{\text{отн}} C_A^2 = \frac{1}{2} Z_{AA}^{(0)} C_A^2,$$

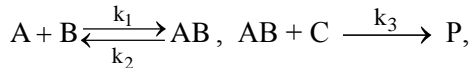
где k - константа скорости ($\text{м}^3 \text{с}^{-1}$), Z_{AA} - число столкновений между частицами А и А ($\text{м}^{-3} \text{с}^{-1}$), $Z_{AA}^{(0)}$ - фактор двойных столкновений частиц А с А ($\text{м}^3 \text{с}^{-1}$), C_A - концентрация частиц А (м^{-3}).

Тройные соударения - тримолекулярная реакция



$$W = f Z_{ABC}^{(0)} e^{-\frac{E_a}{RT}} C_A C_B C_C.$$

Тройные соударения рассматриваются как две стадии



первая стадия считается квазиравновесной.

$$Z_{ABC}^{(0)} \approx \frac{k_1 k_3}{k_2}, \quad k_1 = Z_{AB}^{(0)}, \quad k_2 \approx \frac{k_B T}{h} \quad (\text{если АВ нестабильно}),$$

$$k_3 \approx Z_{AB,C}^{(0)}.$$

Более строго фактор тройных соударений выражается формулой

$$Z_{ABC}^{(0)} = \frac{1}{k_2} (Z_{AB}^{(0)} Z_{AB,C}^{(0)} + Z_{AC}^{(0)} Z_{AC,B}^{(0)} + Z_{BC}^{(0)} Z_{BC,A}^{(0)}).$$

Столкновения со стенкой. Число столкновений о единицу поверхности стенки в единицу времени ($\text{с}^{-1}\text{м}^{-2}$)

$$Z_c = \frac{\bar{v}C}{4},$$

где C – концентрация частиц вблизи поверхности (частиц/ м^3).
Средняя тепловая скорость движения частиц ($\text{м}/\text{с}$)

$$\bar{v} = \left(\frac{8k_B T}{\pi m} \right)^{1/2} = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2}.$$

Скорость реакции со стенкой

$$W = f e^{-\frac{E_a}{RT}} \frac{\bar{v}C}{4} = f Z_c e^{-\frac{E_a}{RT}}.$$

Коэффициент диффузии частиц i в газе

$$D_i = 1/3 \lambda_i \bar{v}_i,$$

где D_i – коэффициент диффузии ($\text{м}^2\text{с}^{-1}$), \bar{v}_i – средняя скорость движения частиц ($\text{м}\text{с}^{-1}$) λ_i – длина свободного пробега (м), выражаемая

$$\lambda_i = \frac{\bar{v}_i}{Z_i},$$

Z_i – частота соударений одной частицы i со всеми другими частицами в газовой смеси (с^{-1}).

$$Z_i = \sum_j \sigma_{ij} \bar{v}_{ij}^{\text{ср}} C_j,$$

где C_j – концентрация частиц j (м^{-3}), σ_{ij} – газокинетическое сечение соударений.

Зависимость коэффициента диффузии частиц i в газе от давления

$$D_i = \frac{k_B T}{3P} \frac{\bar{v}_i^2}{\sum_j \sigma_{ij} \bar{v}_{ij\text{отн}} x_j},$$

где x_j – мольная доля компонента j в газе.

Развитие теории столкновений – введение зависимости энергии активации от угла соударения реагентов: ADLOC – angle dependent line-of-centers model.

2.2. Теория активированного комплекса (transition-state theory)

Теория активированного комплекса (ТАК), называемая также теорией переходного состояния, вычисляет константу скорости реакции исходя из того, что активированные комплексы находятся в равновесии с реагентами и превращаются в продукты со скоростью поступательного движения вдоль координаты реакции. ТАК позволяет вычислять достаточно точно:

- изотопный эффект
 - предсказывать константу скорости исходя из констант скорости аналогичных реакций (имеющих ту же форму ППЭ).
- ТАК вычисляет предэкспоненциальный множитель с точностью до порядка величины.

Поверхность потенциальной энергии (ППЭ) (potential-energy surface) – потенциальная энергия молекулярного комплекса как функция геометрических координат атомов.

Критическая энергия (пороговая энергия) (critical energy, threshold energy) – минимальная энергия, которую нужно подвести к молекуле для того, чтобы она могла претерпеть химическое превращение.

Путь реакции (reaction path) – траектория от реагентов к продуктам на ППЭ.

Координата реакции (reaction coordinate) – наиболее энергетически выгодный путь от реагентов к продуктам.

Профиль потенциальной энергии (potential energy profile) – кривая, описывающая изменение потенциальной энергии системы атомов, составляющих реагенты и продукты реакции, как функция координаты реакции.

Переходное состояние (активированный комплекс, АК) (transition state, activated complex) – состояние реагирующих частиц в точке перевала из долины реагентов в долину продуктов на поверхности потенциальной энергии.

Раннее (позднее) переходное состояние – расположено на ППЭ ближе к реагентам (продуктам).

Реакционный центр активированного комплекса (АК) – связи атомов в нем разрываются и образуются новые связи. По числу атомов – двухцентровый, трёхцентровый, четырехцентровый и т.д., линейный и циклический. Двухцентровый АК – рекомбинация и диссоциация. Трёхцентровый АК – замещение, присоединение по кратной связи, элиминирование.

Сохранение орбитальной симметрии (принцип Вудворда – Хоффмана) происходит в реакциях с циклическим реакционным центром. Реакция разрешена термически, если перекрывание нижней незанятой орбитали (LUMO) одного и верхней занятой орбитали (НОМО) другого реагента положительно.

Неадиабатические реакции – протекают с изменением термина электронного состояния системы (например, с изменением спина).

Постулаты теории переходного состояния.

1. Реакция не нарушает равновесное распределение частиц по энергии.

2. Пересечение энергетического барьера описывается как поступательное движение вдоль координаты реакции.

Равновесная концентрация активированных комплексов C^\ddagger , рассчитанная из статистической термодинамики:

$$C^\ddagger = \frac{q^\ddagger}{q_A q_B} e^{-\frac{E_a}{RT}} C_A C_B,$$

где А и В – индексы реагентов, q^\ddagger – статсумма переходного комплекса, рассчитанная как для обычной молекулы, но не включающая одно колебание, соответствующее движению вдоль координаты реакции. Оно переходит в поступательное движение вдоль координаты реакции (множитель $k_B T/h$, см. следующий раздел).

2.2.1. Статистическая формулировка основного уравнения теории активированного комплекса

Константа скорости бимолекулярной реакции (см³/с):

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} \frac{q^\ddagger}{q_A q_B} e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

где κ – трансмиссионный коэффициент – первоначально это была вероятность того, что активированный комплекс превратится в продукты; часто принимается за единицу. Теперь в трансмиссионный коэффициент включают поправки на туннелирование. Может равняться от 10^{-3} до 10^3 . q^\ddagger – статсумма активированного комплекса (см^{-3}), не включает колебательную статсумму движения вдоль координаты реакции; q_A и q_B – статсуммы реагентов (см^{-3}). Расчет по теории активированного комплекса принимая $\kappa = 1$ часто приводит к такой же точности константы скорости, какую дает теория столкновений.

Истинная энергия активации E_a – разность энергий АК и реагентов в невозбужденном состоянии:

$$E_a = \Delta E_{\text{ППЭ}} - \Delta E_0, \quad \Delta E_{\text{ППЭ}} = E_{\text{ППЭ}}^\ddagger - E_{\text{ППЭ}}^{\text{реар}}, \quad \Delta E_0 = E_0^\ddagger - E_0,$$

$$E_0 = 0,5 \sum_{i=1}^{n_k} h\nu_i, \quad E_0^\ddagger = 0,5 \sum_{i=1}^{n_k^\ddagger} h\nu_i^\ddagger,$$

где E_0 – энергия нулевых колебаний частиц реагентов, E_0^\ddagger – энергия нулевых колебаний активированного комплекса, $E_{\text{ППЭ}}^\ddagger$ – потенциальная энергия активированного комплекса, $E_{\text{ППЭ}}^{\text{реар}}$ – потенциальная энергия реагентов, ν_i – частота колебаний i (Гц).

Типичные значения статсумм при комнатной температуре на одну степень свободы:

$$q_{\text{пост}}^{(1)} \sim 10^8 \text{ см}^{-1} \equiv 10^{10} \text{ м}^{-1}, \quad q_{\text{вращ}}^{(1)} \sim 10 - 10^2, \quad q_{\text{кол}}^{(1)} \sim 1.$$

Вычисление статсумм (partition functions) для каждой частицы

$$q = q_{\text{пост}} q_{\text{вращ}} q_{\text{кол}} q_{\text{эл}} q_{\text{яд}}.$$

Число степеней свободы частицы из N атомов

линейные частицы: поступательные 3; вращательные 2; колебательные $3N-5$, в активированном комплексе $3N-6$.

нелинейные частицы: поступательные 3; вращательные 3; колебательные $3N-6$, в активированном комплексе $3N-7$.

Поступательная статсумма на три поступательные степени свободы

$$q_{tr} = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2},$$

где q_{tr} – поступательная статсумма (m^{-3}), m – масса частицы (кг). Сокращенная формула для расчетов:

$$q_{tr} = 5,93 \cdot 10^{24} M_w T^{3/2},$$

где q_{tr} – поступательная статсумма (cm^{-3}), M_w – молекулярная масса (кг/моль), T – температура (К).

Вращательная статсумма для атомов $q_{rot} = 1$.

Вращательная статсумма для линейных частиц (безразмерна) при $T > \theta_{вращ}$ (две вращательные степени свободы):

$$q_{rot} = \frac{8\pi^2 k_B T}{\sigma h^2} I,$$

где I – момент инерции относительно центра масс ($m^2 \text{ кг}$), σ – число симметрии, т.е. число вращений, включая тождественное, которыми частица может быть совмещена сама с собой. Сокращенная формула для расчетов:

$$q_{rot} = 0,041 \frac{I_A T}{\sigma},$$

где I_A – момент инерции относительно центра масс в единицах а.е.м. $\cdot \text{\AA}^2$ ($1 \text{ аем} = 1,66 \times 10^{-27} \text{ кг}$), T – температура (К), σ – число симметрии.

Вращательная температура – температура, при которой размораживаются вращательные степени свободы. Наибольшая вращательная температура у молекулы водорода $\theta_{вращ} = 85 \text{ К}$.

$$\theta_{вращ} = \frac{h^2}{8\pi^2 I k_B}.$$

Вращательная статсумма и энергия для линейных частиц при низких температурах $T \leq \theta_{вращ}$:

$$q_{rot} = \sum_J (2J+1) \exp\left(-\frac{h^2 J(J+1)}{8\pi^2 I k_B T}\right), \quad E_{вр} = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1),$$

где J – вращательное квантовое число. Для симметричных молекул разрешены только такие J , которые имеют равную четность J и четность полного спина ядер.

Момент инерции линейных частиц вычисляют относительно центра масс

$$I = \sum_{i=1}^{N_{\text{at}}} m_i r_i^2,$$

где I – момент инерции ($\text{кг}\cdot\text{м}^2$), m_i – масса атома i (кг), r_i – расстояние от атома i до центра масс (м), N_{at} – число атомов в частице. В атомных единицах:

$$I_A = \sum_{i=1}^{N_{\text{at}}} m_i r_i^2,$$

где I_A – момент инерции ($\text{а.е.м.}\cdot\text{\AA}^2$), m_i – масса атома i (а.е.м.), r_i – расстояние от атома i до центра масс (\AA), N_{at} – число атомов в частице.

Координаты центра масс:

$$\vec{R} = \frac{\sum m_i \vec{r}_i}{\sum m_i}.$$

Момент инерции двухатомной молекулы AB с расстоянием между атомами L :

$$I = L^2 \mu, \quad \mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}.$$

Вращательная статсумма для нелинейных частиц (безразмерна):

$$q_{\text{rot}} = \frac{8\pi^2 (8\pi^3 I_{xx} I_{yy} I_{zz})^{1/2} (k_B T)^{3/2}}{\sigma h^3},$$

где I_{xx} , I_{yy} , I_{zz} – моменты инерции относительно главных осей, σ – число симметрии частицы. Сокращенная формула для расчетов:

$$q_{\text{rot}} = 0,015 \frac{(I_{Ax} I_{Ay} I_{Az})^{1/2} T^{3/2}}{\sigma},$$

где I_{Ax} , I_{Ay} , I_{Az} – моменты инерции относительно главных осей в единицах а.е.м·Å², σ - число симметрии частицы, T – температура (К).

Нахождение моментов инерции относительно главных осей можно производить приведением тензора инерции

$$\begin{bmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{yx} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} \end{bmatrix}$$

к диагональному виду. Произведение моментов инерции относительно главных осей равно детерминанту тензора инерции. Компоненты тензора инерции:

$$I_{xx} = \sum m_i (y_i^2 + z_i^2), \quad I_{xy} = I_{yx} = -\sum m_i x_i y_i,$$

$$I_{yy} = \sum m_i (x_i^2 + z_i^2), \quad I_{xz} = I_{zx} = -\sum m_i x_i z_i,$$

$$I_{zz} = \sum m_i (x_i^2 + y_i^2), \quad I_{yz} = I_{zy} = -\sum m_i z_i y_i.$$

Колебательная статсумма (безразмерна)

$$Q_{\text{vib}} = \prod_{i=1}^{N_{\text{vib}}} Q_{\text{vib}_i},$$

где N_{vib} – число всех колебательных степеней свободы частицы.

Для каждой колебательной степени свободы

$$Q_{\text{vib}_i} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{k_B T}}} = \frac{1}{1 - e^{-1,44 \frac{\omega_i}{T}}},$$

где ν_i - частота колебания (с⁻¹), ω_i – волновое число колебания (см⁻¹). В колебательной статсумме активированного комплекса отсутствует статсумма колебания вдоль координаты реакции.

Колебательная температура - температура, при которой «размораживаются» переходы на возбужденные колебательные уровни:

$$\theta_{\text{кол}} = \frac{h\nu}{k_B} = 1,44\omega \sim 300 - 6000 \text{ К.}$$

Электронная статсумма (безразмерна)

$$q_{el} = g_0 + \sum_{i=1} g_i e^{-\frac{E_i}{kT}},$$

где g_i – вырожденность электронного состояния с номером i ; E_i – энергия относительно основного состояния. Вырожденность основного состояния $g_0 = 2S + 1$, где S – электронный спин основного состояния.

Ядерная статсумма (безразмерна):

$$q_{яд} = g_0, \quad g_0 = 2S_{яд} + 1,$$

где $S_{яд}$ – суммарный ядерный спин частицы.

Соотношение между истинной и аррениусовской (кажущейся, наблюдаемой) энергиями активации бимолекулярной реакции

$$E_{каж} = RT^2 \frac{\partial \ln k}{\partial T} = E_a + RT + RT^2 \left(\frac{\partial \ln q^\ddagger}{\partial T} - \frac{\partial \ln q_A}{\partial T} - \frac{\partial \ln q_B}{\partial T} \right).$$

Каждая поступательная и вращательная степень свободы дает вклад $0,5RT$, для переходного комплекса со знаком «+», для реагентов со знаком «-». Замороженные колебательные степени свободы вклад не дают.

Расчет предэкспоненциального множителя по теории активированного комплекса

$$k_0 = \kappa \frac{k_B T}{h} \frac{q^\ddagger}{q_A q_B}.$$

Соотношение используют для оценки температурной зависимости предэкспонента. Для простых мономолекулярных реакций k_0 может варьироваться от 10^{18} («рыхлый» АК) до много меньше, чем 10^{13} с^{-1} («жесткий» АК).

Расчет стерического фактора бимолекулярной реакции A + B:

$$f = \frac{k_B T}{h} \frac{q^\ddagger}{q_A q_B Z_{AB}^{(0)}} = \frac{q_A^{tr} q_B^{tr}}{q_{tr}^\ddagger q_{rot}^\ddagger} \frac{q^\ddagger}{q_A q_B} \approx \frac{q_{tr}^{(3)}}{q_{rot}^{(2)}} \frac{q^\ddagger}{q_A q_B}.$$

Приближенная формула:

$$f \approx q_{rot}^{(1)j^\ddagger - 2 - j_A - j_B},$$

где $q_{\text{rot}}^{(1)}$ – типичное значение вращательной статсуммы на одну степень свободы, j^\ddagger, j_A, j_B – число вращательных степеней свободы переходного комплекса и реагентов.

2.2.2. Термодинамическая формулировка основного уравнения теории активированного комплекса

Выражение для константы скорости элементарной реакции:

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} \frac{1}{C_0^{n-1}} e^{-\frac{\Delta G_0^\ddagger}{RT}},$$

$$\Delta G_0^\ddagger = \Delta H_0^\ddagger - T \Delta S_0^\ddagger,$$

где k – константа скорости (размерность определяется размерностью C_0), C_0 – стандартная концентрация, обычно $C_0 = 1$ моль/л или $C_0 = 1 \text{ см}^{-3}$; n – молекулярность реакции; G_0^\ddagger – стандартная энергия Гиббса активации реакции (standard Gibbs energy of activation); ΔS_0^\ddagger – энтропия активации (standard entropy of activation) – изменение энтропии при переходе от реагентов к переходному состоянию, ΔH_0^\ddagger – стандартная энтальпия активации (standard enthalpy of activation) – изменение энтальпии при переходе от реагентов к переходному состоянию).

Для газофазных реакций: $C_0 = P_0/k_B T$, где C_0 – стандартная концентрация (частиц/м³), P_0 – стандартное давление (Па).

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} \left(\frac{k_B T}{P_0} \right)^{n-1} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}},$$

где k – константа скорости ($\text{м}^{3(n-1)} \cdot \text{с}^{-1}$).

Соотношение между аррениусовской (кажущейся, наблюдаемой) энергией активации и энтальпией активации:

газофазные реакции, стандартное состояние давление P_0 :

$$E_{\text{app}} = \Delta H_0^\ddagger + nRT,$$

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} \left(\frac{k_B T}{P_0} \right)^{n-1} e^n e^{\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}} e^{-\frac{E_{\text{app}}}{RT}};$$

жидкофазные реакции, стандартное состояние концентрация C_0 :

$$E_{app} = \Delta H_0^\ddagger + RT,$$

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} \frac{1}{C_0^{n-1}} e \cdot e^{\frac{\Delta S^{0\ddagger}}{R}} e^{-\frac{E_{app}}{RT}}.$$

Соотношение между наблюдаемым (аррениусовским) значением предэкспоненциального множителя и энтропией активации: газофазная реакция, стандартное состояние давление P_0 :

$$k_{0app} = \kappa \frac{k_B T}{h} \frac{1}{C_0^{n-1}} e^n e^{\frac{\Delta S^{0\ddagger}}{R}} = \kappa \frac{k_B T}{h} \left(\frac{k_B T}{P_0} \right)^{n-1} e^n e^{\frac{\Delta S^{0\ddagger}}{R}}.$$

жидкофазная реакция, стандартное состояние концентрация C_0 :

$$k_{0app} = \kappa \frac{k_B T}{h} \frac{1}{C_0^{n-1}} e \cdot e^{\frac{\Delta S^{0\ddagger}}{R}}.$$

2.2.3. Вариационная теория активированного комплекса (variational transition state theory)

Координата реакции активированного комплекса может не совпадать с точкой седловины на поверхности потенциальной энергии из-за вклада энергии колебаний и вращений. Строение АК ищется путем поиска минимума константы скорости реакции в зависимости от координаты реакции вдоль пути минимальной энергии (minimum energy path, MEP) от реагентов к продуктам. Константа скорости канонической вариационной теории АК (canonical variational TST, CVT):

$$k^{CVT}(T) = \min \{k^{GT}(T, s)\},$$

где T – температура, s – координата реакции, $k^{GT}(T, s)$ – обобщенная константа скорости.

Статистическая формулировка CVT:

$$k^{CVT}(T) = \frac{k_B T}{h} \frac{q^{GT}(T, s^*)}{q^R(T)} e^{-\frac{E_a(s^*) + \Delta E_0(s^*)}{RT}},$$

где s^* – координата реакции минимизирующая константу скорости, $q^{GT}(T, s^*)$ – обобщенная статсумма активированного комплекса, $q^R(T)$ – статсумма реагентов, $E_a(s^*)$ – энергия ППЭ АК при $s = s^*$, $\Delta E_0(s^*)$ – разница нулевых энергий АК при $s = s^*$ и реагентов.

Термодинамическая формулировка канонической вариационной теории активированного комплекса:

$$k^{\text{CVT}}(T) = \frac{k_B T}{h} \frac{1}{C_0^{n-1}} e^{-\frac{\Delta G_0^\ddagger(s^*)}{RT}},$$

где $\Delta G_0^\ddagger(s^*)$ – свободная энергия Гиббса активации при координате реакции $s=s^*$. Переходное состояние соответствует максимуму энергии Гиббса.

Потенциал Леннарда-Джонса (Lennard-Jones):

$$V(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right],$$

ε - минимум энергии, σ - значение r при пересечении потенциала с осью x . Описывает взаимодействие между атомами.

2.2.4. Туннельные эффекты

Туннелирование (туннельный эффект) – пересечение барьера потенциальной энергии частицей с кинетической энергией меньшей, чем высота барьера.

Наблюдаются для частиц с большой длиной волны де Бройля λ (de Broglie) – электронов, водорода, дейтерия.

$$\lambda = \frac{h}{m\nu} = \frac{h}{\sqrt{2mE}}.$$

Полуклассическое приближение - вероятность проникновения через одномерный барьер (Brillouin, Wentzel, Kramers):

$$P = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{2\sqrt{2m}}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{V(x) - E} dx\right)},$$

где m – масса туннелирующей частицы; $V(x)$ – потенциальная энергия барьера, E – кинетическая энергия частицы, x_1 и x_2 – начало и конец барьера. Упрощенная формула для $E < V_{\text{max}}$:

$$P = e^{-2\gamma L \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V - E_T)}},$$

где γ – коэффициент формы барьера, L – ширина барьера. Скорость туннелирования

$$W = \nu P,$$

где ν - частота ударов об барьер.

Ядра туннелируют на $0,01 - 0,1 \text{ \AA}$. Электрон туннелирует на $10 - 20 \text{ \AA}$ за $10^{-3} - 10^3 \text{ с}$.

Для реакции $\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$ туннельная поправка константы скорости составляет 6,93 при 300 К, 95,5 при 200 К.

Признаки наличия туннельного эффекта: отклонения от закона Аррениуса, зависящий от изотопа предэкспоненциальный множитель, аномально высокий кинетический изотопный эффект.

Низкотемпературный предел скорости химической реакции. Из-за существования туннелирования скорость реакции перестает уменьшаться при достижении определенной низкой температуры.

Аномально большой кинетический изотопный эффект может наблюдаться вследствие туннелирования в реакциях переноса протона или дейтрона при комнатной температуре: $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 20 - 30$.

Потенциал Экарта (Eckart potential) для аппроксимации формы барьера на ППЭ:

$$U(x) = \frac{Ae^{x/L}}{1 + e^{x/L}} + \frac{Be^{x/L}}{(1 + e^{x/L})^2},$$

где

$$A = \Delta_r H = U_0 - U_1,$$

$$B = \sqrt{U_0} - \sqrt{U_1}^2,$$

$$L = \frac{1}{2\pi\nu_c} \sqrt{\frac{2}{\mu} \frac{U_0 U_1}{\sqrt{U_0} + \sqrt{U_1}}},$$

U_0 и U_1 – высота барьера относительно долины реагентов и продуктов, ν_c – кривизна барьера (Гц) – это частота колебаний при превращении барьера в потенциальную яму переворотом.

Трансмиссионный коэффициент для учета туннелирования через барьер Экарта по приближению Вигнера (Wigner's approximation):

$$\kappa(T) = 1 + \frac{1}{24} \left(\frac{h\nu_c}{k_B T} \right)^2 \left(1 + \frac{k_B T}{E_a} \right),$$

где $\kappa(T)$ – трансмиссионный коэффициент (безразмерен), ν_c – частота колебаний АК (с^{-1}), E_a – энергия активации (Дж/частица).

2.3. Кинетический изотопный эффект (КИЭ)

КИЭ – отношение константы скорости реакции с участием частицы, содержащей легкий изотоп, к константе скорости реакции с участием частицы, содержащей тяжелый изотоп:

$$\text{КИЭ} = \frac{k_{\text{легкий}}}{k_{\text{тяжелый}}}.$$

Наибольший КИЭ наблюдается при замене водорода (протия) на дейтерий или тритий:

$$\text{КИЭ} = k_{\text{H}}/k_{\text{D}}, k_{\text{H}}/k_{\text{T}}.$$

Первичный изотопный эффект – при замене атома, смещение которого вносит основной вклад в координату реакции.

Вторичный изотопный эффект – при замене атома, смещение которого не вносит существенного вклада в координату реакции.

Межмолекулярный изотопный эффект – исходные реагенты содержат разные изотопы.

Внутримолекулярный изотопный эффект – продукты содержат по-разному распределенные изотопы.

Нормальный изотопный эффект наблюдается при $k_{\text{легк}} > k_{\text{тяжел}}$.

Обратный, или аномальный изотопный эффект наблюдается при $k_{\text{легк}} < k_{\text{тяжел}}$.

Вычисление КИЭ производят по теории активированного комплекса:

$$\begin{aligned} A + B_{\text{H}} &\xrightarrow{k_{\text{H}}} P_{\text{H}}, \\ A + B_{\text{D}} &\xrightarrow{k_{\text{D}}} P_{\text{D}}, \\ \text{КИЭ} &= \frac{k_{\text{H}}}{k_{\text{D}}} = \frac{q_{\text{H}}^{\ddagger} q_{B_{\text{D}}}^{\ddagger}}{q_{\text{D}}^{\ddagger} q_{B_{\text{H}}}^{\ddagger}} e^{-\frac{E_{\text{a}}(\text{H}) - E_{\text{a}}(\text{D})}{RT}}, \end{aligned}$$

где B_{H} и B_{D} – частицы, содержащие легкий и тяжелый изотопы, соответственно, P – продукты.

Суммарный изотопный эффект вычисляют перемножением вкладов разных типов движений:

$$\text{КИЭ} = \text{КИЭ}_{\text{пост}} \text{КИЭ}_{\text{вр}} \text{КИЭ}_{\text{кол}},$$

$$\text{КИЭ}_{\text{пост}} = \frac{q_{\text{H}}^{\ddagger}(\text{пост})q_{\text{B}_\text{D}}(\text{пост})}{q_{\text{D}}^{\ddagger}(\text{пост})q_{\text{B}_\text{H}}(\text{пост})},$$

$$\text{КИЭ}_{\text{вращ}} = \frac{q_{\text{H}}^{\ddagger}(\text{вр})q_{\text{B}_\text{D}}(\text{вр})}{q_{\text{D}}^{\ddagger}(\text{вр})q_{\text{B}_\text{H}}(\text{вр})},$$

Вклад колебательных степеней свободы состоит из вклада разницы частот колебаний в колебательных статсуммах и вклада разницы энергий активации за счет отличий энергии нулевых колебаний:

$$\text{КИЭ}_{\text{колеб}} = \frac{q_{\text{H}}^{\ddagger}(\text{кол})q_{\text{B}_\text{D}}(\text{кол})}{q_{\text{D}}^{\ddagger}(\text{кол})q_{\text{B}_\text{H}}(\text{кол})} e^{-\frac{E_{\text{a}}(\text{H})-E_{\text{a}}(\text{D})}{RT}}.$$

Разница энергий активации равна разнице отличий энергий нулевых колебаний переходного состояния и реагентов:

$$E_{\text{a}}(\text{H}) - E_{\text{a}}(\text{D}) = E_0^{\ddagger}(\text{H}) - E_0(\text{H}) - (E_0^{\ddagger}(\text{D}) - E_0(\text{D})),$$

где E_0^{\ddagger} - энергия нулевых колебаний переходного состояния, E_0 - энергия нулевых колебаний реагентов.

$$E_0 = \frac{h}{2} \sum_{i=1}^{N_{\text{v}}} \nu_i = 0.72k_{\text{B}} \sum_{i=1}^{N_{\text{v}}} \omega_i, \quad E_0^{\ddagger} = \frac{h}{2} \sum_{i=1}^{N_{\text{v}}^{\ddagger}} \nu_i^{\ddagger} = 0.72k_{\text{B}} \sum_{i=1}^{N_{\text{v}}^{\ddagger}} \omega_i^{\ddagger},$$

где ν_i и ν_i^{\ddagger} - частоты (Гц), ω_i и ω_i^{\ddagger} - волновые числа (см^{-1}) колебаний в реагентах и активированном комплексе, N_{v} и N_{v}^{\ddagger} - число колебательных степеней свободы в реагентах и активированном комплексе.

Для вычисления частот валентных колебаний применяют формулу:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad \mu = \frac{m_{\text{A}}m_{\text{B}}}{m_{\text{A}} + m_{\text{B}}},$$

где k - силовая постоянная связи, μ - приведенная масса колеблющихся групп или атомов А и В. Изменение частоты валентных колебаний при замене атома Н на D, связанного с атомом (фрагментом) много большей массы:

$$v_D = \frac{v_H}{\sqrt{2}}.$$

2.4. Реакции в жидкости

2.4.1. Законы диффузии

Коэффициенты диффузии в жидкости намного меньше, чем в газовой фазе. Поэтому при расчете скорости реакции в жидкости часто необходимо учитывать скорость диффузии.

Первый закон Фика (Fick's law) в декартовой системе координат:

$$\vec{J} = -D\vec{\nabla}C = -D\left(\vec{i}\frac{\partial C}{\partial x} + \vec{j}\frac{\partial C}{\partial y} + \vec{k}\frac{\partial C}{\partial z}\right),$$

Градиент в сферической системе координат:

$$\vec{\nabla} = \vec{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\vec{\varphi}\frac{\partial}{\partial \varphi} + \frac{1}{r\sin\varphi}\vec{\theta}\frac{\partial}{\partial \theta}.$$

J – плотность диффузионного потока частиц (частиц/(с м²)), C – концентрация частиц (м⁻³), D – коэффициент диффузии (м²/с).

Второй закон Фика:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\nabla^2 C.$$

Второй закон Фика в случае зависимости коэффициента диффузии от концентрации и/или координаты:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla D \nabla C.$$

Лапласиан в декартовой системе координат

$$\Delta \equiv \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}.$$

Лапласиан в сферической системе координат

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\left(\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial \theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial \theta}\right).$$

Лапласиан в цилиндрической системе координат

$$\nabla^2 = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}r\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2\sin^2\varphi}\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}.$$

Среднеквадратичное перемещение частицы i за счет диффузии (по Эйнштейну) за время t (с) в случае одномерного движения

$$\bar{L}_i^2 = 2D_i t,$$

в случае трехмерного движения

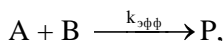
$$\bar{L}_i^2 = 6D_i t,$$

где D_i – коэффициент диффузии частицы i ($\text{см}^2/\text{с}$), \bar{L}_i^2 – среднеквадратичное смещение частицы i за счет диффузии.

Типичные значения коэффициента диффузии D : в газе при атмосферном давлении $0,01 - 1 \text{ см}^2/\text{с}$, в жидкости $10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, в твердых телах менее $10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$.

2.4.2. Диффузионно контролируемая бимолекулярная реакция в жидкости

Для реакции в жидкости



диффузионный поток частиц B к частицам A равен скорости реакции частиц A с частицами B

$$W = k_2 C_A C_B (r_{\text{кл}}) = 4\pi r^2 C_A (D_A + D_B) \frac{\partial C_B(r)}{\partial r}.$$

Скорость реакции

$$W = k_{\text{эфф}} C_A C_B, \quad k_{\text{эфф}} = \frac{k_2 k_D}{k_2 + k_D},$$

где k_2 – кинетическая константа скорости, k_D – диффузионная константа скорости.

Уравнение Смолуховского:

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

где k_D – диффузионная константа скорости ($\text{см}^3/\text{с}$), $r_A + r_B = r_{\text{кл}}$ – сумма радиусов частиц (см), D – коэффициент диффузии частиц ($\text{см}^2/\text{с}$).

Уравнение Стокса - Эйнштейна для сферических частиц:

$$D_i = \frac{k_B \Gamma}{6\pi \eta_i r_i},$$

где k_B – постоянная Больцмана, η – динамическая вязкость среды (Па·с; 1 Пуаз = 0,1 Па·с), r_i – радиус диффундирующей частицы (м).

Диффузионная константа с учетом уравнения Стокса-Эйнштейна:

$$k_D = \frac{2 k_B T (r_A + r_B)^2}{3 \eta r_A r_B}.$$

Кинетическую константу скорости k_2 можно рассчитывать по теории соударений в газе. Вязкость воды при 25 °С 0,001 Па·с.

Для водных растворов $k_D \sim 6 \cdot 10^9 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1} = 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$. Диффузионный контроль наблюдается только при очень малых энергиях активации.

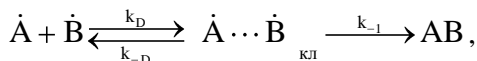
Коэффициент диффузии протона в воде при 25°С: $D(\text{H}^+) = 9,3 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ – аномально большой из-за эстафетного механизма диффузии.

Спин-статистический фактор (spin-statistical factor) – среди пар реагентов, встретившихся в результате диффузии, прореагируют только такие, у которых спин в ходе реакции будет сохраняться.

2.4.3. Клеточный эффект

Клетка (cage) – агрегат из молекул в конденсированной фазе, которые окружают фрагменты химической или фотохимической диссоциации.

Клеточный эффект (cage effect, Franck-Rabinowitch effect) – влияние клеток на скорость реакций. В конденсированной среде частицы, оказавшиеся рядом, находятся в одной клетке, вход и выход из которой затруднен:



где k_{-1} – константа скорости реакции в клетке (с^{-1}), k_D – константа скорости диффузии.

Константы скорости диффузии (выхода) из клетки:

$$k_{-D} = \frac{6D}{\lambda^2},$$

где λ – размер молекулы жидкости (размер клетки), D - коэффициент диффузии.

Соотношение между константами скорости:

$$\frac{k_D}{k_{-D}} = V^*,$$

где V^* – объем клетки;

$$k_2 \approx k_{-1} V^*,$$

где k_2 – скорость бимолекулярной реакции между А и В в газовой фазе.

2.4.4. Влияние среды на скорость реакции

Специфическая сольватация – образование комплексов дискретного состава.

Неспецифическая сольватация – взаимодействие со средой, как с континуумом (например, электростатическое).

Изменение энергии Гиббса частицы при сольватации

$$\Delta G_{iS} = RT \ln \gamma_i,$$

где γ_i – коэффициент активности частицы i в растворе.

Скорость бимолекулярной реакции в среде с сольватацией

$$W = \kappa \frac{k_B T}{h} \frac{1}{C_0} e^{-\frac{\Delta G_0^\ddagger}{RT}} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^\ddagger} C_A C_B,$$

где ΔG_0^\ddagger – разность энергий Гиббса для переходного комплекса и реагентов в среде без сольватации.

Уравнение Бренстеда – Бьеррума:

$$\ln k = \ln k^0 + \ln \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^\ddagger},$$

где k^0 – константа скорости реакции А и В при всех коэффициентах активности равных 1, k – константа скорости при коэффициентах активности реагентов и активированного комплекса γ_A , γ_B и γ^\ddagger .

2.4.4.1. Первичный солевой эффект

Первичный солевой эффект – это изменение скорости реакции между ионами при изменении концентрации в растворе посторонней соли, меняющей ионную силу.

Теория Дебая – Хюккеля разбавленных растворов – вычисление коэффициентов активности. Хорошая точность при ионной силе менее 0,05 моль/л:

$$\ln \gamma_i = -z_i^2 A \sqrt{I},$$

где z_i – заряд иона в единицах заряда электрона, ионная сила раствора I выражается как

$$I = \frac{1}{2} \sum_j C_j z_j^2,$$

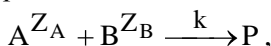
C_j – концентрация иона (М), z_j – заряд иона в единицах заряда электрона; коэффициент A выражается формулой

$$A = \frac{e^3}{\epsilon k_B T} \sqrt{\frac{2\pi N_A}{1000\epsilon k_B T}};$$

$A = 1,17$ для воды при 25°C .

$$e^2 = \frac{qe^2}{4\pi\epsilon_0} = 2,307 \times 10^{-28} \text{ Кл.}$$

Первичный солевой эффект для реакции между двумя ионами в разбавленных растворах



$$\ln k = \ln k_0 + 2z_A z_B A \sqrt{I}.$$

Для ионной силы до 1 М:

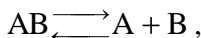
$$\ln \gamma = -\frac{AZ^2 \sqrt{I}}{1 + a\sqrt{I}},$$

где a – эмпирический коэффициент.

$$\ln k = \ln k_0 + \frac{AZ_A Z_B \sqrt{I}}{1 + a\sqrt{I}}.$$

2.4.4.2. Вторичный солевой эффект

Вторичный солевой эффект – это влияние ионной силы на скорость реакции посредством изменения концентраций реагентов из-за сдвига равновесия реакции их образования.



$$K = \frac{C_A C_B}{C_{AB}} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB}} = \frac{C_A C_B}{C_{AB}} e^{2AZ_A Z_B \sqrt{I}}.$$

Для диссоциации слабой кислоты $HA^z \leftrightarrow A^{z-1} + H^+$ при постоянном рН и концентрации кислоты

$$C_A(I) = \frac{KC_{HA}}{C_{H^+}} e^{-2A(z-1)\sqrt{I}}.$$

2.4.4.3. Влияние диэлектрической постоянной ϵ

Энергия сольватации одного иона A при переносе из вакуума ($\epsilon=1$) в растворитель (ϵ) по Борну при нулевой ионной силе раствора:

$$\Delta G_{\text{solv}} = \frac{z_A^2 e^2}{2r_A} \left(\frac{1}{\epsilon} - 1 \right).$$

В действительности ϵ растворителя сильно снижается в поле иона, что приводит к отклонениям от формулы Борна.

Коэффициент активности иона A в растворе с диэлектрической проницаемостью ϵ :

$$\ln \gamma_A = \frac{z_A^2 e^2}{2r_A k_B T} \left(\frac{1}{\epsilon} - 1 \right).$$

Влияние диэлектрической проницаемости среды на бимолекулярную реакцию между ионами A и B с зарядами z_A и z_B :

$$\ln k = \ln k^0 + \frac{e^2}{k_B T} \frac{z_A z_B}{r} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right),$$

$$e^2 = \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0} = 2,307 \times 10^{-28} \text{ Кл},$$

k^0 – константа скорости в вакууме при $\epsilon = 1$. В выводе принято, что радиусы всех ионов примерно равны

$$r \sim r_A \sim r_B \sim r^\ddagger.$$

2.5. Корреляционные соотношения

Это эмпирические зависимости энергии активации от изменения энергии реакции. Полезны для грубой оценки энергии активации реакции.

Линейное соотношение свободных энергий. Изменение энергии Гиббса активации прямо пропорционально изменению энергии Гиббса реакции:

$$\Delta G^\ddagger - \Delta G_0^\ddagger = \rho \Delta_r G - \Delta_r G_0 \quad .$$

Выполняется в ряду однотипных реакций при изменении энергии Гиббса реакции в небольшом диапазоне.

Квадратичное соотношение свободных энергий - изменение энергии Гиббса активации пропорционально изменению квадратичной функции от энергии Гиббса реакции:

$$\Delta G^\ddagger - \Delta G_0^\ddagger = a \Delta_r G^2 - \Delta_r G_0^2 + b \Delta_r G - \Delta_r G_0$$

2.5.1. Линейные соотношения свободных энергий

Уравнения Поляни – Семёнова (Polanyi – Semenov) соотношения между энтальпией и энергией активации для реакций отрыва атома от молекулы свободным атомом или радикалом, замещения и реакций присоединения атомов и радикалов по двойной связи:

$$E_a = E_{a0} + \beta \cdot \Delta_r H^0$$

Для экзотермических реакций

$$E_a = A + 0,25\Delta_r H,$$

$$E_a = 0 \text{ при } \Delta_r H < -151 \text{ кДж/моль.}$$

Для эндотермических реакций

$$E_a = A + 0,75\Delta_r H,$$

$$E_a = \Delta_r H \text{ при } \Delta_r H > 151 \text{ кДж/моль,}$$

$\Delta_r H$ – энтальпия реакции (кДж/моль), $A = 48$ кДж/моль для реакций замещения и отрыва атома радикалом, $A = 42$ кДж/моль для реакций присоединения по двойной связи.

Уравнение Брёнстеда (Brønsted) – линейная зависимость логарифма константы скорости кислотно катализируемой реакции от логарифма константы диссоциации катализатора:

$$\lg k = \alpha \lg K_a + c,$$

где k – константа скорости общего кислотного (основного) катализа; K_a – константа диссоциации кислоты (основания); α , c – эмпирические параметры для данной реакции.

Уравнение Гаммета (Hammett): для реакций пара- и метазаменённых ароматических соединений

$$\lg k = \lg k_0 + \rho\sigma,$$

где k_0 – константа скорости реакции ароматического ядра без заместителей; k – константа скорости реакции ароматического ядра с заместителем; ρ – эмпирическая константа, характеризующая тип реакции; σ – эмпирическая константа, характеризующая за-

меститель. С точностью $\pm 15\%$ позволяет рассчитать k многих реакций.

Уравнение Тафта: для реакций алифатических соединений

$$\lg k = \lg k_0 + \rho_I \sigma_I + \rho_R \sigma_R + \rho_S E_S,$$

где σ_I , σ_R , E_S – константы Тафта, характеризующие индуктивное, резонансное и стерическое влияние данного заместителя; ρ_I , ρ_R , ρ_S – константы для данного типа реакции; k_0 – константа скорости реакции алифатического соединения без заместителя; k – константа скорости реакции соединения, содержащего заместитель.

Уравнение Свена-Скотта: для бимолекулярного нуклеофильного замещения

$$\lg k = \lg k_0 + sn,$$

где k – константа скорости реакции субстрата с нуклеофилом; k_0 – константа скорости реакции субстрата с водой; s – чувствительность реакции к варьированию реагента; n – параметр для данного нуклеофила.

Уравнение Грюнвальда – Уинстейна: влияние полярного растворителя

$$\lg k = \lg k_0 + mY,$$

где m – чувствительность реакции; $m = 1$ для сольволиза трет- C_4H_9Cl ; Y – параметр растворителя; $Y = 0$ для 80 % этанола (20 % H_2O), $Y = 3,49$ для H_2O .

Компенсационный эффект

Состоит в том, что изменение ΔH частично компенсируется изменением ΔS .

Кинетический компенсационный эффект наблюдается для ряда однотипных реакций (реагент с разными заместителями, разная реакционная среда, рН, катализатор):

$$\Delta H^\ddagger = \alpha + \beta \Delta S^\ddagger,$$

где β – изокинетическая температура, при $T = \beta$ все константы скорости реакций данной серии равны. Наличие эффекта свидетельствует о возможном сходстве механизмов реакций.

Термодинамический компенсационный эффект наблюдается для однотипных процессов, например, испарения полярных жидкостей

$$\Delta H = \alpha + \beta \Delta S.$$

2.5.2. Квадратичные соотношения свободных энергий: уравнение Маркуса

Уравнение Маркуса (Marcus equation):

$$E_a = \left(1 + \frac{\Delta_r H}{4E_a^0} \right)^2 E_a^0,$$

где E_a – энергия активации реакции, $\Delta_r H$ – изменение энтальпии реакции, E_a^0 – внутренний барьер реакции - условно постоянная величина, определяемая уравнением:

$$E_a^0 = a \frac{(x_2 - x_1)^2}{4},$$

где x_1 и x_2 – координаты точек минимума энергии реагентов и продуктов в квадратичной зависимости энергии.

Скорость реакции достигает максимума при энтальпии реакции

$$\Delta_r H = -4E_a^0$$

и затем понижается с ростом энтальпии.

Альтернативные формы уравнения Маркуса

$$1. \Delta G^\ddagger = W + \lambda \left(1 - \frac{\Delta_r G^0}{4\lambda} \right)^2,$$

где ΔG^\ddagger – энергия Гиббса активации реакции; W – работа по сближению реагентов; λ – энергия реорганизации растворителя при этом сближении (reorganization energy), $\Delta_r G^0$ – изменение энергии Гиббса в реакции.

$$2. \Delta G^\ddagger = \Delta G_0^\ddagger \left(1 + \frac{\Delta_r G^0}{a\Delta G_0^\ddagger} \right)^2,$$

где ΔG_0^\ddagger – энергия активации при $\Delta_r G^0 = 0$; $a \approx 4$ – эмпирическая постоянная.

$$3. \Delta G^\ddagger = \frac{(4\lambda + Q)^2}{16\lambda}, \quad \lambda = \frac{\lambda_A + \lambda_B}{2},$$

λ_A, λ_B – внутренние барьеры реагентов; Q – теплота реакции.

Нормальная область Маркуса (normal region) - область энтальпий реакции, в которой скорость реакции растет с уменьше-

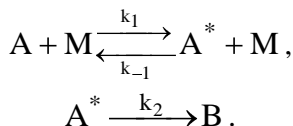
нием энтальпии реакции.

Обращенная область Маркуса (inverted region) – область энтальпий реакции, в которой скорость реакции падает с уменьшением энтальпии реакции. В ней уравнение Маркуса работает не всегда.

2.6. Мономолекулярные реакции.

Мономолекулярные реакции никогда не бывают простыми реакциями.

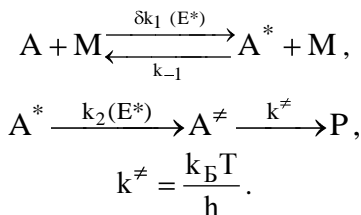
Теория Линдемана – простейшая теория, которая учитывает нарушение равновесного распределения энергий за счет расходования частиц с высокой энергией в мономолекулярной реакции. Описывается следующей схемой.



Рассматривается по методу стационарных концентраций по A^* .

$$W = k_{\text{эфф}} C_A, \quad k_{\text{эфф}} = \frac{k_1 k_2 C_M}{k_{-1} C_M + k_2}.$$

Теория Райса – Рамспергера – Касселя – Маркуса (PPKM). Развита для мономолекулярных реакций. Дает хорошее описание экспериментальных зависимостей. Описывается следующей схемой.



Возбуждение A происходит в результате одного соударения (не стадийно). Энергия возбужденной частицы A^* должна перераспределиться между колебательными степенями свободы для образования активированного комплекса A^\ddagger .

Характерные значения времен установления равновесия энергии между степенями свободы:

- Поступательно-поступательная релаксация (Т-Т): $\sim 1 - 10$ столкновений (зависит от соотношения масс молекул).

- Поступательно-вращательная релаксация (T-R): $\sim 2 - 300$ столкновений.

- Поступательно-колебательная релаксация (T-V): эмпирическое уравнение времени релаксации τ :

$$\ln(p\tau^{1/2}) = 1,16 \cdot 10^{-3} \mu^{1/2} (h\nu/k_B)^{1/3} (T^{-1/2} - 0,015\mu^{1/2}) - 18,42,$$

где p – давление (10^5 Па), μ – приведенная масса (а.е.м.).

- Колебательно-колебательная релаксация (V-V): много быстрее поступательно-колебательной релаксации.

3. Реакции радикалов. Цепные реакции

Газофазные реакции и реакции в жидкой фазе часто идут с образованием в качестве интермедиатов очень активных свободных радикалов. Высокие скорости таких реакций обусловлены цепным механизмом.

Цепные реакции (chain reactions, initiation-propagation reactions, chain-propagating reactions) – это химические процессы, в которых превращение исходных реагентов в продукты осуществляется путем регулярного чередования нескольких реакций – стадий продолжения цепи – с участием свободных радикалов. Включают обязательные стадии:

- *зарождение цепи* (initiation step) – генерация радикалов,

- *продолжение цепи* (propagation step, chain-propagating reaction) – проведение реакции радикалами с сохранением свободных валентностей радикалов,

- *обрыв цепи* (chain termination reaction) – исчезновение радикалов.

Также могут содержать стадии:

- *переноса цепи* (transfer step) – образование из первоначальных свободных радикалов других радикалов, которые участвуют в стадиях продолжения цепи,

- *разветвление цепи* (branching) – образование из радикалов других радикалов с большим числом свободных валентностей,

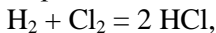
- *ингибирование* (inhibition) – образование из свободного радикала малореакционноспособного продукта.

Радикалы также могут претерпевать реакции присоединения, изомеризации, диспропорционирования, фрагментации.

3.1. Неразветвленные ценные реакции (straight chain reactions)

Эти цепные реакции не включают стадии разветвления цепи. Стадия зарождения цепи является единственным источником свободных радикалов. Примеры: разложение озона, свободнорадикальная полимеризация, пиролиз углеводородов.

Неразветвленная цепная реакция водорода с хлором:



Механизм:

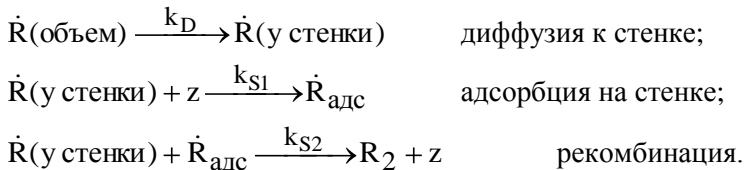
0. $\text{Cl}_2(+\text{M}) \xrightarrow{W_0} \text{Cl}^\bullet + \text{Cl}^\bullet(+\text{M})$, термич. зарождение цепи;
0. $\text{Cl}_2 + h\nu \xrightarrow{W_0} \text{Cl}^\bullet + \text{Cl}^\bullet$, фотохимич. зарождение цепи;
1. $\text{Cl}^\bullet + \text{H}_2 \xrightarrow{k_1} \text{HCl} + \text{H}^\bullet$ продолжение цепи;
2. $\text{H}^\bullet + \text{Cl}_2 \xrightarrow{k_2} \text{HCl} + \text{Cl}^\bullet$ продолжение цепи;
3. $\text{Cl}^\bullet + \text{стенка} \xrightarrow{k_3} \text{гибель}$ линейный обрыв цепи (на стенке);
4. $\text{Cl}^\bullet + \text{Cl}^\bullet + \text{M} \xrightarrow{k_4} \text{Cl}_2 + \text{M}$ квадратичный обрыв цепи (в объеме);

Длина цепи ν (chain length) – число повторов стадий продолжения цепи для одного образовавшегося при зарождении цепи радикала. В стационарном состоянии

$$\nu = \frac{W_{\text{п.ц.}}}{W_0} = \frac{W_{\text{п.ц.}}}{W_{\text{г}}},$$

где $W_{\text{п.ц.}}$ – скорость стадии продолжения цепи, W_0 – скорость образования радикалов в стадии зарождения цепи, $W_{\text{г}}$ – скорость гибели радикалов.

Механизм гибели радикалов на стенке:



Константа скорости диффузии к стенке сосуда k_D (с^{-1}):

$$k_D = \alpha \frac{D}{L^2},$$

где L – диаметр (размер) сосуда (см), D – коэффициент диффузии радикала ($\text{см}^2/\text{с}$), α – коэффициент формы сосуда: 60 – сфера, 32 – бесконечно длинный цилиндр.

Константа скорости адсорбции на стенке сосуда k_S (с^{-1}):

$$k_S = \varepsilon \frac{\bar{v}}{4} e^{-\frac{E_a}{RT}} \frac{S}{V},$$

где \bar{v} – средняя скорость радикала (см/с), ε – коэффициент прилипания, S – площадь поверхности сосуда (см^2), V – объем сосуда (см^3).

Цилиндрический сосуд. Распределение концентрации гибнущего радикала по радиусу ρ длинного цилиндрического сосуда при линейной гибели на стенке с нулевой энергией активации

$$n(r) = -\frac{W_0}{4D} r^2 + \frac{W_0}{4D} \rho^2 + \frac{2W_0\rho}{\varepsilon\bar{v}},$$

где, W_0 – скорость образования радикалов ($\text{см}^{-3}\text{с}^{-1}$).

Константа скорости обрыва цепи на стенке цилиндрического сосуда (с^{-1})

$$k_T = \frac{1}{\frac{1}{k_D} + \frac{1}{k_S}} = \frac{1}{\frac{\rho^2}{8D} + \frac{2\rho}{\varepsilon\bar{v}}},$$

где k_D – константа скорости диффузии к стенке (с^{-1}); k_S – константа скорости адсорбции на стенке (с^{-1}), ρ – радиус сосуда (м), D – коэффициент диффузии гибнущего радикала ($\text{м}^2/\text{с}$), ε – коэффициент прилипания, \bar{v} – средняя скорость гибнущего радикала (м/с).

Сферический сосуд. Распределение концентрации гибнущего радикала по радиусу ρ сферического сосуда при линейной гибели на стенке с нулевой энергией активации:

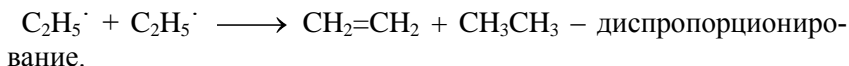
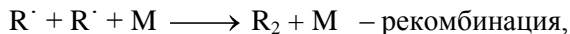
$$n(r) = -\frac{W_0}{6D} r^2 + \frac{W_0}{6D} \rho^2 + \frac{4W_0\rho}{3\varepsilon\bar{v}}.$$

Константа скорости обрыва цепи на стенке сферического сосуда (с^{-1}):

$$k_T = \frac{1}{\frac{1}{k_D} + \frac{1}{k_S}} = \frac{1}{\frac{\rho^2}{15D} + \frac{4\rho}{3\varepsilon\bar{v}}}.$$

Реакции квадратичного обрыва цепи – рекомбинация и дис-

пропорционирование радикалов в объеме сосуда. При высоких давлениях газа, сложных радикалах и в растворах это реакция второго порядка. При низких давлениях для простых радикалов это реакция третьего порядка:



Процедура нахождения уравнения скорости цепной реакции.

1) С помощью правил Поляни-Семенова оценить константы скорости стадий продолжения цепи.

2) Определить ключевой радикал, присутствующий в наибольшей концентрации (реагирует медленнее других).

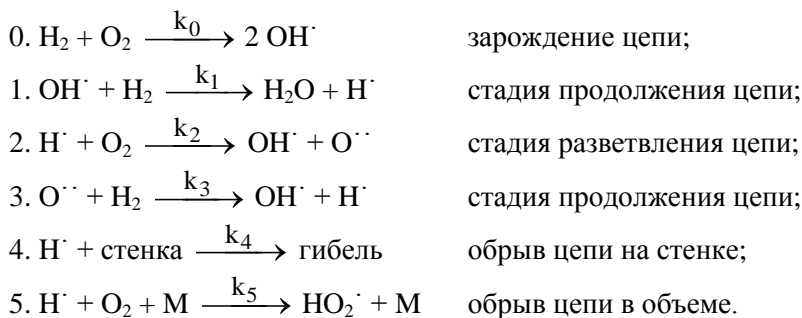
2) Из равенства скорости зарождения и гибели ключевого радикала найти стационарную концентрацию ключевого радикала.

3) Исходя из суммы скоростей стадий образования продуктов записать уравнение скорости.

Нахождение характеристического времени выхода цепной реакции на стационар. Определяется исходя из стационарной концентрации ключевого радикала и начальной скорости его образования, т.е. скорости зарождения цепи.

3.2. Разветвленные цепные реакции

Разветвленные цепные реакции (chain branching reactions) - имеют стадию разветвления цепи, т.е. генерации новых свободных валентностей исходя из имеющихся. Пример – синтез воды из водорода и кислорода:



При любых давлениях стехиометрическая смесь при температуре ниже 460 °С не самовоспламеняется, а при температуре выше 600 °С самовоспламеняется.

Процедура решения. Метод полустационарных концентраций Семенова. Метод квазистационарных концентраций применяется для нахождения концентраций всех промежуточных частиц, кроме ключевой частицы, имеющей наибольшую концентрацию (в примере выше это Н \cdot). Для ключевой частицы R \cdot выводится кинетическое уравнение, содержащее только концентрацию R \cdot :

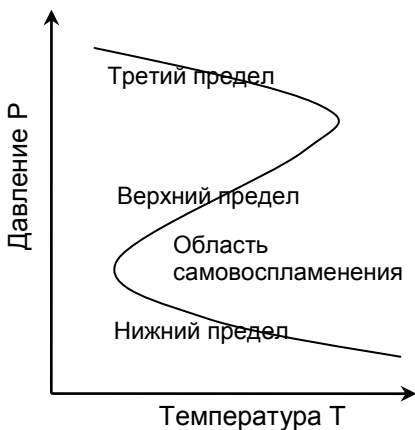
$$\frac{dC_{R\cdot}}{dt} = W_0 + (f - g)C_{R\cdot},$$

где W_0 – скорость образования радикалов в стадии зарождения цепи, f – эффективная константа скорости процесса разветвления цепи; g – эффективная константа скорости гибели. Для окисления водорода:

$$\frac{dC_{H\cdot}}{dt} = W_0 + (2k_2C_{O_2} - k_4 - k_5C_{O_2}C_M)C_{H\cdot}.$$

Условие самовоспламенения: $f > g$. Для окисления водорода:

$$2k_2C_{O_2} > k_4 + k_5C_{O_2}C_M.$$



Пределы самовоспламенения (см. рисунок) – это минимальное и максимальное давление, при котором происходит воспламенение. Находят из уравнения

$$f = g, \\ 2k_2C_{O_2} = k_4 + k_5C_{O_2}C_M.$$

Нижний предел самовоспламенения – это концентрация (или давление) кислорода C_{O_2} или общая концентрация (давление) C_M , выше которой начинается самовоспламенение. Обрыв цепи идет преимущественно

на стенке, реакция проводится вдали от мыса самовоспламенения.

$$C_{O_2} = \gamma C_M,$$

где γ – доля кислорода в газовой фазе. Может лимитироваться диффузией к стенке или/и реакцией с функциональной группой стенки. Условие начала самовоспламенения:

$$2k_2 C_{O_2} = k_4 \cdot C_M = \frac{k_4}{2\gamma k_2}.$$

Верхний предел самовоспламенения – это общая концентрация всех частиц (давление) C_M , ниже которой происходит самовоспламенение. Обрыв цепи идет преимущественно в объеме, если реакция проводится вдали от мыса самовоспламенения. Существование верхнего предела для окисления водорода обусловлено гибелью H· в объеме смеси. Условие начала самовоспламенения водорода:

$$2k_2 = k_5 C_M \cdot C_M = \frac{2k_2}{k_5}.$$

Полуостров самовоспламенения – область самовоспламенения в координатах C_{O_2} – T или P – T. Имеет *мыс самовоспламенения* – крайне левую точку, в которой еще возможно самовоспламенение.

Нахождение координат мыса полуострова самовоспламенения. Рассматривается фактор разветвления $\phi = f - g$. На границе полуострова воспламенения $\phi = 0$. В точке мыса $\phi(C_M)$ достигает минимума. Давление находят из уравнения:

$$\frac{d\phi}{dC_M} = 0.$$

Цилиндрический сосуд.

– Кинетический контроль гибели на стенке:

$$\phi = \frac{\varepsilon \bar{v}_H}{2\rho} + k_5 \gamma C_M^2 - 2k_2 \gamma C_M, \quad C_M^{\text{мыс}} = \frac{k_2}{k_5}.$$

Температура мыса находится решением трансцендентного уравнения:

$$\frac{\varepsilon \bar{v}_H(T) k_5}{2\rho \gamma k_2^2(T)} = 1.$$

– Диффузионный контроль гибели на стенке

$$k_4 = \frac{8D}{\rho^2}, \quad D = \frac{D_0 C_M^0}{C_M},$$

где D – коэффициент диффузии при концентрации газа C_M , D_0 – коэффициент диффузии при концентрации газа C_M^0 .

$$\varphi = \frac{8D_0 C_M^0}{\rho^2} + 2k_5 \gamma C_M^3 - 2k_2 \gamma C_M^2, \quad C_{M \text{мыс}} = \frac{4k_2}{3k_5}.$$

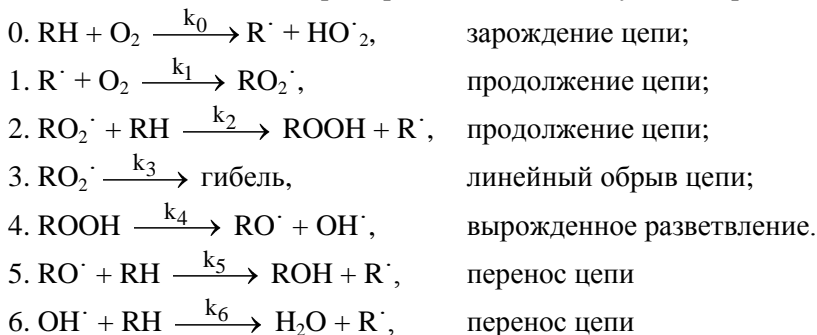
Температура мыса находится решением трансцендентного уравнения:

$$\frac{27D_0(T)C_M^0 k_5^2}{4\rho^2 \gamma k_2^3(T)} = 1, \quad D_0(T) = \frac{D_0^0 T^{3/2}}{T_0^{3/2}}.$$

Третий предел самовоспламенения стехиометрической смеси водорода и кислорода при давлении ~ 10 атм обусловлен тепловым взрывом (см. раздел 3.5).

3.3. Цепные реакции с вырожденным разветвлением цепи (degenerate branching chain reactions)

В этих реакциях разветвление происходит при распаде достаточно стабильных продуктов цепной реакции. Скорость реакции растет весьма медленно. Пример – автоокисление углеводородов:



Описание кинетики при малых степенях превращения. Поскольку рост скорости реакции происходит медленно, то можно использовать метод стационарных концентраций по всем радикалам:

$$\frac{dC_{R\cdot}}{dt} = 0, \quad \frac{dC_{RO_2\cdot}}{dt} = 0, \quad \frac{dC_{RO\cdot}}{dt} = 0, \quad \frac{dC_{OH\cdot}}{dt} = 0,$$

$$C_{RO_2} = \frac{k_0 C_{RH} C_{O_2} + 2k_4 C_{ROOH}}{k_3},$$

$$\frac{dC_{ROOH}}{dt} = \frac{k_0 k_2}{k_3} C_{RH}^2 C_{O_2} + k_4 \left(2 \frac{k_2}{k_3} C_{RH} - 1 \right) C_{ROOH},$$

При поддержании постоянной концентрации RH концентрация ROOH:

$$C_{ROOH} = \frac{\frac{k_0 k_2}{k_3} C_{RH}^2 C_{O_2}}{k_4 \left(2 \frac{k_2}{k_3} C_{RH} - 1 \right)} \left(e^{k_4 \left(2 \frac{k_2}{k_3} C_{RH} - 1 \right) t} - 1 \right).$$

3.4. Ценные реакции с энергетическим разветвлением цепи (energetic branching chain reactions)

Разветвление цепи происходит вследствие разрыва связей стабильных частиц при передаче энергии от возбужденного продукта реакции, например, при фторировании углеводородов:

0. $F_2 \longrightarrow 2\dot{F}$, зарожение цепи;
1. $\dot{F} + RH \longrightarrow \dot{R} + HF$, продолжение цепи;
2. $\dot{R} + F_2 \longrightarrow RF_{\nu}^* + \dot{F}$, продолжение цепи;
3. $RF_{\nu}^* + F_2 \longrightarrow RF + 2\dot{F}$, энергетическое разветвление цепи;
4. $RF_{\nu}^* + RH \longrightarrow RF + RH_{\nu}^*$, передача возбуждения;
5. $RH_{\nu}^* + F_2 \longrightarrow RH + 2\dot{F}$, энергетическое разветвление цепи;
6. $\dot{F} \longrightarrow$ гибель, линейный обрыв цепи;
7. $\dot{R} \longrightarrow$ гибель, линейный обрыв цепи.

В данной схеме RF_{ν}^* , RH_{ν}^* – колебательно возбужденные молекулы.

При фторировании образуется высокая сверхравновесная концентрация радикалов R и F, что может использоваться для создания химических лазеров.

3.5. Тепловой взрыв

Тепловой взрыв – неограниченный рост скорости экзотермической реакции за счет разогрева, возникающего, если скорость тепловыделения больше скорости теплоотдачи. Рассматривается экзотермическая реакция с тепловым эффектом ΔH (Дж моль⁻¹), протекающая в термостатированном замкнутом сосуде объемом V (л) со скоростью W (М с⁻¹):

$$W = k_0 C^n e^{-\frac{E}{RT}}$$

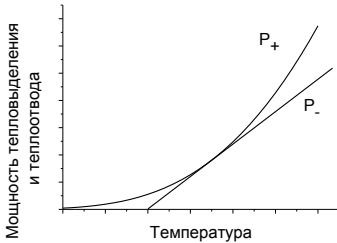
Мощность тепловыделения P_+ (Вт):

$$P_+ = -\Delta H V k_0 C^n e^{-\frac{E}{RT}}$$

Тепловой поток теплоотдачи P_- (Вт):

$$P_- = \chi S (T - T_0),$$

где χ - коэффициент теплоотдачи (Вт м⁻² К⁻¹), S – площадь стенок сосуда (м²), T - температура реакционной смеси (К), T_0 – температура стенок сосуда (К). Коэффициент теплоотдачи χ зависит от скорости перемешивания и состава газа или жидкости.



Уравнения для точки теплового самовоспламенения, соответствующей максимальной температуре термостата T_0 :

$$P_+ = P_-, \quad \frac{dP_+}{dT} = \frac{dP_-}{dT}.$$

При условии $E \gg RT^2$, $T \approx T_0$ и температура термостата начала теплового взрыва определяется уравнением:

$$-\frac{\Delta H V k_0 C^n E}{RT_0^2 \chi S} \cdot e^{-\frac{E}{RT_0}} = 1, \quad T - T_0 = \frac{RT^2}{E}$$

Экспериментально энергию активации определяют из зависимости давления самовоспламенения от температуры термостата:

$$\ln \frac{P^n}{T_0^{n+2}} = \frac{E}{RT_0} + B .$$

4. Иницирование

4.1. Химическое иницирование (индукция)

Химическое иницирование – это проведение реакции путем увеличения концентрации активных частиц, генерируемых другой реакцией – *сопряженной реакцией*.

Индуктор – вещество, иницирующее реакцию (например, Fe^{2+} в реагенте Фентона).

Актор – исходное вещество (например, H_2O_2 в реагенте Фентона), реагирующее с индуктором с образованием активных частиц (\dot{OH}).

Акцептор – превращающееся вещество (например, C_6H_6).

Фактор индукции – доля активных частиц, идущая на иницирование полезной реакции, равная отношению скорости расходования акцептора к скорости расходования индуктора.

4.2. Фотохимические реакции

Фотохимические реакции – это реакции, протекающие в результате поглощения квантов ультрафиолетового, видимого или инфракрасного света. Кванты света можно рассматривать, как индуктор.

Квантовый выход ϕ (quantum yield) – отношение числа событий к числу поглощенных системой квантов света:

$$\phi = \frac{N_{\text{событий}}}{N_{h\nu}} .$$

В случае фотохимической реакции это отношение количества прореагировавшего реагента или образовавшегося продукта к количеству поглощенных квантов света:

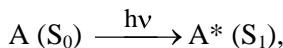
$$\phi = \frac{N_{\text{превр}}}{N_{h\nu}} = \frac{W}{\Phi} ,$$

где W – скорость реакции (моль/л с); Φ – поток поглощенных квантов света (Эйнштейн/л с, Эйнштейн – это моль квантов света).

Стадии фотохимических реакций

Фотофизические процессы (photophysical processes) – процессы, проходящие без изменений химической структуры молекулярных частиц.

– *Возбуждение* (excitation)



Скорость стадии возбуждения для монохроматического облучения определяется скоростью поглощения света согласно закону Бугера-Ламберта-Бэра (Beer-Lambert-Bouguer law):

$$\lg \frac{I_0}{I} = A = \varepsilon L C_A.$$

При поглощении света в прямоугольной кювете скорость возбуждения:

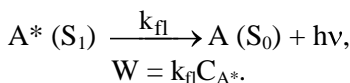
$$W_0 = \frac{I_0}{L} (1 - 10^{-\varepsilon L C_A}),$$

где I – квантовая освещенность прошедшего света (кв $\text{с}^{-1}\text{см}^2$), I_0 – квантовая освещенность падающего света (кв $\text{с}^{-1}\text{см}^2$), ε – молярный коэффициент поглощения (molar absorption coefficient) ($\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\text{см}^{-1}$ или $\text{см}^3\text{см}^{-1}$), ранее называвшийся коэффициентом экстинкции; L – длина оптического пути (pathlength) (см); C_A – концентрация поглощающих свет частиц (моль л^{-1} или см^{-3}), W_0 – скорость стадии возбуждения ($\text{см}^{-3}\text{с}^{-1}$).

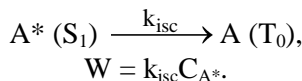
При малом поглощении света:

$$W_0 = 2,3 I_0 \varepsilon C_A.$$

– *Флуоресценция* (fluorescence) – излучательный переход из возбужденного в основное состояние без изменения мультиплетности, $\tau \sim 10^{-8} - 10^{-9}$ с:

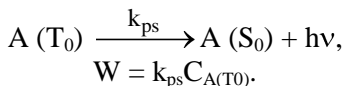


– *Интеркомбинационная конверсия* (intersystem crossing) – безызлучательный переход между состояниями разной мультиплетности:

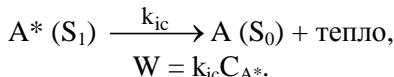


– *Фосфоресценция* (phosphorescence) – запрещенный излучательный переход в основное состояние (например, из триплета в

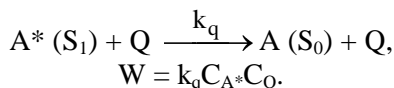
синглет), $\tau \sim 10^1 - 10^4$ с:



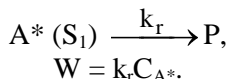
– *Внутренняя конверсия* (internal conversion) – безызлучательный переход без изменения мультиплетности:



– *Тушение* (quenching) возбужденного состояния – безызлучательная дезактивация возбужденного состояния путем взаимодействия с тушителем Q:



Первичные фотохимические реакции (primary photochemical reactions) – идут с участием электронно-возбужденных молекул, приводят к изменению химической структуры и превращению в первичные фотопродукты:



Квантовый выход реакции превращения в продукты при наличии всех типов фотофизических процессов, рассчитывается с помощью метода стационарных концентраций по возбужденному состоянию A^* :

$$\varphi_r = \frac{k_r}{k_{fl} + k_{ic} + k_{fs} + k_c + k_r + k_q C_Q}.$$

Уравнение Штерна–Фольмера (Stern–Volmer) применяется для расчета изменений квантовых выходов фотофизических и фотохимических процессов при добавлении тушителя:

$$\frac{\varphi_0}{\varphi} = 1 + KC_Q,$$

$$K = \frac{k_q}{k_{fl} + k_{isc} + k_{ps} + k_{ic} + k_r} = k_q \tau,$$

где K – константа Штерна–Фольмера, τ – время жизни возбужденного состояния в отсутствии тушителя, ϕ_0 – квантовый выход без тушителя.

Вторичные реакции (фотохимические и темновые) – идут с участием продуктов первичных фотохимических реакций.

4.3. Радиационно-химические реакции

Идут в результате воздействия ионизирующего излучения с энергией кванта более 50эВ (>5000 кДж/моль).

Радиационный выход G – число актов превращения на 100 эВ поглощенной энергии.

5. Катализ

Катализ (catalysis) – явление, состоящее в возбуждении или ускорении химических реакций под влиянием специальных веществ – катализаторов, многократно вступающих в промежуточное химическое взаимодействие с участниками реакции и восстанавливающих свой химический состав после каждого цикла промежуточных взаимодействий.

Гомогенный катализ (homogeneous catalysis) – катализ, при котором катализатор находится одной фазе с реакционной смесью.

Ферментативный катализ (enzymatic catalysis) – катализ биологическими катализаторами – ферментами (энзимами).

Гетерогенный катализ (heterogeneous catalysis) – катализ, при котором катализатор находится в отличной от реакционной смеси фазе.

Степень компенсации:

$$\kappa = \frac{\sum D_i - E_a^\ddagger}{\sum D_i},$$

где D_i – энергии связей, разрывающихся в реакции, E_a^\ddagger – энергия активации реакции. κ характеризует плавность протекания реакции – компенсацию энергии разрываемых связей за счёт энергии образующихся связей. Способы увеличения κ – реализация превращения в несколько стадий, слитный механизм, цепной механизм.

Основные типы каталитических реакций:

1. Гидрирование $R_1=R_2 + H_2 \rightarrow R_1H-R_2H$;

2. Гидроформилирование $R_1=R_2 + CO + H_2 \rightarrow R_1H-R_2-CHO$;
3. Карбоксилирование $R_1=R_2 + CO + H_2O \rightarrow R_1H-R_2-COOH$;
4. Карбонилирование $R-X + CO \rightarrow R-COX$;
5. Изомеризация;
6. Полимеризация;
7. Метатезис $X=Y + Z=U \rightarrow X=Z + Y=U$;
8. Окисление (соокисление).

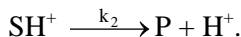
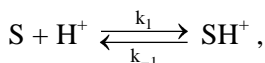
5.1. Гомогенный катализ

Катализатор и все участники реакции находятся в одной фазе. Типы катализаторов: комплексы металлов, ионы металлов, кислоты и основания, атомы и радикалы.

Элементарные реакции комплексов металлов – присоединение, замещение, отрыв лиганда; перегруппировка лигандов; окислительное присоединение, восстановительное элиминирование; внедрение по связи металл-лиганд.

Кислотно-основной катализ (acid-base catalysis) – катализ кислотами и основаниями. Примеры важных реакций: изомеризация углеводородов, алкилирование, крекинг (расщепление на фрагменты), образование эфиров, альдольная конденсация, дегидратация, полимеризация.

Простейший механизм кислотного катализа:



Общий кислотно-основной катализ (general acid-base catalysis) – если скорость каталитической реакции зависит от концентрации кислоты (основания) либо диссоциированной (протонированной) формы.

Специфический кислотно-основной катализ (specific acid-base catalysis) – если скорость реакции зависит преимущественно от концентраций H^+ и OH^- , либо кислотности среды при высоких концентрациях кислоты.

Для одного и того же механизма реакции вид кислотно-основного катализа зависит от того, какая стадия – лимитирующая.

Отличие специфического и общего кислотно-основного катализа по изотопному эффекту:

– специфический катализ

$$\frac{k_{\text{H}_2\text{O}}}{k_{\text{D}_2\text{O}}} < 1,$$

– общий катализ

$$\frac{k_{\text{H}_2\text{O}}}{k_{\text{D}_2\text{O}}} > 2.$$

Сильнокислые среды. Кислотность среды по Гаммету:

$$h_0 = a_{\text{H}^+} \frac{\gamma_{\text{S}}}{\gamma_{\text{SH}^+}} = \frac{1}{K} \frac{[\text{SH}^+]}{[\text{S}]} = K_{\text{SH}^+} \frac{[\text{SH}^+]}{[\text{S}]},$$

Измеряется с помощью индикаторов.

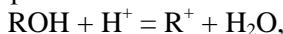
Функция кислотности среды Гамета:

$$\text{H}_0 = -\lg h_0 = \text{pH} + \lg \frac{\gamma_{\text{SH}^+}}{\gamma_{\text{S}}\gamma_{\text{H}^+}}.$$

Кислотность по Гаммету определяют с помощью серии протонирующихся индикаторов – спиртов (реакция дегидратации), непредельных углеводородов и др. *Суперкислоты* – имеют $\text{H}_0 < -12$. Для щелочных растворов используют H_- , определяемую с помощью оснований:

$$\text{H}_- = \text{p}K_{\text{AH}} - \lg \frac{[\text{AH}]}{[\text{A}^-]} = \text{pH} + \lg \frac{\gamma_{\text{AH}}}{\gamma_{\text{A}^-}\gamma_{\text{H}^+}}.$$

Функция кислотности H_R Дено: для индикаторов-спиртов, например, трифенилкарбинола



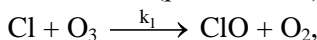
$$\text{H}_R = -\lg h_R = -\lg \frac{a_{\text{H}^+}\gamma_{\text{ROH}}}{a_{\text{H}_2\text{O}}\gamma_{\text{R}^+}}.$$

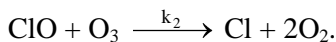
Соотношение Бренстеда для константы скорости общего кислотно-основного катализа:

$$k_A = a K_A^\alpha,$$

где k_A – константа скорости реакции переноса протона, K_A – константа кислотности (диссоциации) катализатора; a и α – константы.

Пример катализа атомами (радикалами) – разложение озона:





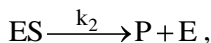
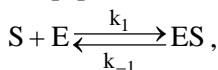
5.2. Ферментативный катализ

Ферментативный катализ - это катализ биологическими катализаторами белковой природы – ферментами (энзимами).

Важнейшие классы ферментов:

- оксидоредуктазы (окисление и восстановление),
- трансферазы (перенос функциональных групп),
- гидролазы (гидролиз),
- лиазы (присоединение по двойной связи или элиминирование),
- изомеразы (изомеризация),
- лигазы (эндотермическое образование связей).

Простейший механизм ферментативного катализа



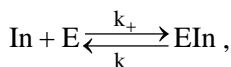
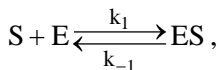
где S – субстрат, E – энзим (фермент), P – продукт.

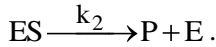
Уравнение Михаэлиса–Ментен (Michaelis–Menten equation) для скорости ферментативной реакции выведено при помощи квазистационарного приближения по комплексу фермент-субстрат ES:

$$W = \frac{dC_P}{dt} = \frac{k_2 C_E^0}{1 + K_M / C_S},$$

где $K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$ – константа Михаэлиса.

Конкурентное ингибирование – ферментативная реакция в присутствии ингибитора In, вступающего в конкуренцию за связывание с активным центром фермента:





Связывание с ингибитором – равновесная стадия. Константа ингибирования K_{In} :

$$K_{In} = \frac{k_-}{k_+} = \frac{C_{In} C_E}{C_{EIn}}.$$

Скорость ферментативной реакции с конкурентным ингибированием:

$$W = \frac{dC_P}{dt} = \frac{k_2 C_E^0}{1 + K_M + K_{In} / C_{In} / C_S},$$

где $K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$ – константа Михаэлиса.

5.3. Гетерогенный катализ

При гетерогенной каталитической реакции катализатор и участники реакции находятся в разных фазах.

Типы катализаторов: массивные, нанесённые (нанесены на инертный носитель), закреплённые (активный центр закреплён на носителе).

Примеры активных компонентов гетерогенных катализаторов: металлы, комплексы металлов, оксиды, сульфиды, кислоты и основания, ферменты.

Удельная каталитическая активность $A_{уд}$, моль/(с·м²):

$$A_{уд} = \frac{W_K - W_0}{S_{AK}} \approx \frac{W_K}{S_{AK}},$$

где W_K – скорость реакции в присутствии катализатора (моль/с); W_0 – скорость реакции в отсутствии катализатора (моль/с); S_{AK} – площадь активного компонента катализатора (м²).

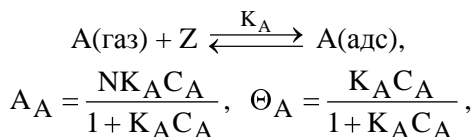
Число оборотов (turnover frequency, TOF) (моль/с или с⁻¹):

$$A_{АЦ} = \frac{W_K - W_0}{N_{АЦ}},$$

где $N_{АЦ}$ – число активных центров катализатора (моль или штук).

Изотерма адсорбции Лэнгмюра (Langmuir isotherm). Справедлива для монослойной адсорбции на однородных поверхностях.

– *Молекулярная адсорбция* (molecular adsorption):

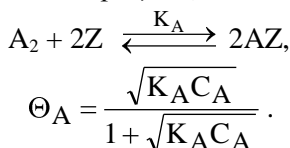


где A_A – адсорбция вещества A (моль); N – число адсорбционных мест Z на поверхности; K_A – константа адсорбции A (л/моль); C_A – концентрация A в гомогенной фазе (моль/л); Θ_A – заполнение поверхности веществом A (безразмерно).

Для многокомпонентной смеси в гомогенной фазе заполнение поверхности компонентом A_i :

$$\Theta_{A_i} = \frac{K_{A_i} C_{A_i}}{1 + \sum K_{A_j} C_{A_j}}.$$

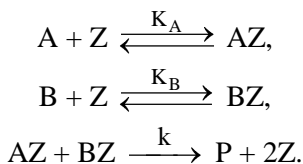
– *Диссоциативная адсорбция* (dissociative adsorption):



Закон действующих поверхностей: скорость химической реакции между частицами на поверхности пропорциональна заполнениям поверхности реагентами:

$$W = k \prod \Theta_i^{n_i}.$$

Механизм Лэнгмюра–Хиншельвуда (Langmuir–Hinshelwood mechanism) – реакция проходит между адсорбированными частицами. Описывает большинство каталитических реакций.

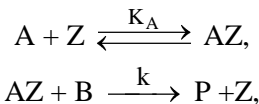


Скорость реакции:

$$W = k \Theta_A \Theta_B = \frac{k K_A K_B C_A C_B}{\left(1 + K_A C_A + K_B C_B\right)^2}.$$

Механизм Или–Ридила (Eley–Rideal mechanism) – это ударный механизм, включающий реакцию между адсорбированной

частицей и частицей в гомогенной (газовой) фазе. Описывает реакции осаждения на поверхности.



Скорость реакции:

$$W = k\Theta_A C_B = \frac{kK_A C_A C_B}{1 + K_A C_A}.$$

Размерности констант скорости реакций на поверхности: первого порядка – с^{-1} , второго порядка – $\text{с}^{-1}\text{см}^2$, при размерности концентраций в см^{-2} .

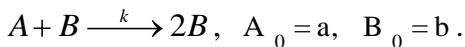
Принцип Сабатье (the principle of Sabatier) – для достижения максимальной скорости гетерогенной каталитической реакции промежуточные вещества должны быть адсорбированы сильно, но не слишком сильно. Логарифм скорости реакции линейно растет и затем линейно падает с увеличением теплоты адсорбции интермедиата (вулканообразный график).

6. Автокаталитические и колебательные реакции

6.1. Автокаталитические реакции

Автокаталитическая реакция катализируется одним из продуктов реакции, например, иодирование ацетона, катализатор – продукт H^+ . Имеет период индукции (induction period), когда накапливается продукт-катализатор. Автокаталитическая реакция может развиваться, если изначально присутствует продукт-катализатор (затравка) или параллельно идет некаталитическая реакция.

Пример:



$$B = b + \frac{b \cdot e^{k(b+a)t} - 1}{1 + \frac{b}{a} \cdot e^{k(a+b)t}}.$$

6.2. Исследование на устойчивость стационарных состояний по Ляпунову

Кинетические уравнения для промежуточных продуктов реакции представляют собой систему дифференциальных уравнений:

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = F_1(C_1, C_2, \dots),$$

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = F_2(C_1, C_2, \dots),$$

...

Сокращенно обозначим систему в векторном виде

$$\frac{\partial X}{\partial t} = F(X, k),$$

где X – вектор концентраций промежуточных веществ; k – вектор параметров.

Процедура исследования на устойчивость

1. Нахождение стационарных состояний (особых точек) путем приравнивания каждого кинетического уравнения для промежуточных продуктов к нулю:

$$F(X, k) = 0.$$

Получаем стационарные состояния $(C_1^0, C_2^0, \dots)_1, (C_1^0, C_2^0, \dots)_2, \dots$. Обозначим их векторно X_1, X_2, \dots .

2. Линеаризация системы кинетических уравнений в окрестности стационарных состояний. Разлагаем дифференциальные уравнения в ряд Тейлора до первого члена в окрестности каждого стационарного состояния X_j .

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = \sum_i \left(\frac{\partial F_1}{\partial C_i} \right)_{X_j} (C_i - C_i^0),$$

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = \sum_i \left(\frac{\partial F_2}{\partial C_i} \right)_X (C_i - C_i^0),$$

...

3. Делаем замену переменных $\xi_i = C_i - C_i^0$. Получаем систему линейных дифференциальных уравнений.

$$\frac{\partial \xi_i}{\partial t} = \sum_j \left(\frac{\partial F_i}{\partial C_j} \right)_{X=X_0} \xi_j.$$

4. Составляем характеристическое уравнение. Находим собственные числа полученной системы линейных дифференциальных уравнений. Для этого для каждого стационарного состояния составляем и решаем характеристическое уравнение

$$\begin{vmatrix} \left(\frac{\partial F_1}{\partial C_1} \right)_{X_j} - \lambda & \left(\frac{\partial F_1}{\partial C_2} \right)_{X_j} & \dots \\ \left(\frac{\partial F_2}{\partial C_1} \right)_{X_j} & \left(\frac{\partial F_2}{\partial C_2} \right)_{X_j} - \lambda & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} = 0.$$

Получаем корни уравнения $\lambda_1, \lambda_2, \dots$ – собственные числа матрицы.

5. Производим оценку устойчивости каждого стационарного состояния исходя из полученных для него значений λ_i .

если для всех $\lambda \operatorname{Re}(\lambda) < 0$, то особая точка асимптотически устойчива;

если хотя бы для одного $\lambda \operatorname{Re}(\lambda) > 0$, то особая точка неустойчива;

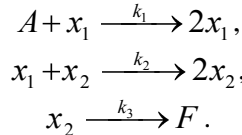
если $\lambda_1 < 0, \lambda_2 > 0$, то это особая точка типа седло, бифуркация;

если $\operatorname{Re}(\lambda) = 0$, то исследование не может дать ответ на вопрос об устойчивости, необходимо рассматривать разложение до более высоких степеней.

Если $\operatorname{Im}(\lambda) \neq 0$, то это особая точка типа фокус – траектории системы вращаются вокруг этой точки. Происходят колебания концентраций промежуточных веществ. При этом если все $\operatorname{Re}(\lambda) < 0$, то фокус сходящийся, колебания затухающие, а если есть $\operatorname{Re}(\lambda) >$

0, то фокус расходящийся, если все $\text{Re}(\lambda) = 0$, то это негрубый фокус.

Пример. Схема Лотки–Вольтерра. A – трава, x_1 – зайцы, x_2 – волки.



Ниже для упрощения принято $x_1 \equiv [x_1]$, $x_2 \equiv [x_2]$.

1. Нахождение всех стационарных состояний (особых точек) из системы уравнений:

$$\frac{dx_1}{dt} = k_1[A] x_1 - k_2 x_1 x_2 = 0, \quad \frac{dx_2}{dt} = k_2 x_1 x_2 - k_3 x_2 = 0.$$

Стационарные состояния: $(x_1=0, x_2=0)$; $(x_1 = \frac{k_3}{k_2}, x_2 = \frac{k_1[A]}{k_2})$.

2. Линеаризация системы кинетических уравнений путем разложения в ряд до первого члена в окрестности стационарного состояния:

$$\frac{dx_1}{dt} = k_1[A] - k_2 x_2 (x_1 - x_1^0) + -k_2 x_1 (x_2 - x_2^0),$$

$$\frac{dx_2}{dt} = k_2 x_2 (x_1 - x_1^0) - k_2 x_1 - k_3 (x_2 - x_2^0).$$

Для первого стационарного состояния:

$$\frac{dx_1}{dt} = k_1[A] x_1 + 0x_2, \quad \frac{dx_2}{dt} = 0x_1 + k_3 x_2.$$

Для второго стационарного состояния:

$$\frac{dx_1}{dt} = 0(x_1 - x_1^0) + -k_3 (x_2 - x_2^0),$$

$$\frac{dx_2}{dt} = k_1[A] (x_1 - x_1^0) - 0(x_2 - x_2^0).$$

3. Замена переменных $\xi_1 = x_1 - x_1^0$, $\xi_2 = x_2 - x_2^0$.
4. Составляем характеристическое уравнение и находим его корни.

Для первого стационарного состояния:

$$\begin{vmatrix} k_1[A] - \lambda & 0 \\ 0 & k_3 - \lambda \end{vmatrix} = 0, \lambda_1 = k_1[A], \lambda_2 = k_3.$$

Для второго стационарного состояния:

$$\begin{vmatrix} -\lambda & -k_3 \\ k_1[A] & -\lambda \end{vmatrix} = 0, \lambda^2 = -k_1 k_3 A, \lambda_{1,2} = \pm i \sqrt{k_1 k_3 A}.$$

5. Оценка устойчивости каждого стационарного состояния.

Для первого стационарного состояния $\text{Re}(\lambda_{1,2}) > 0$ – это стационарное состояние неустойчиво.

Для второго стационарного состояния: $\text{Re}(\lambda_{1,2}) = 0, \text{Im}(\lambda_{1,2}) \neq 0$ – это негрубый фокус, система совершает колебания вокруг стационарного состояния.

Фазовый портрет – траектория системы в координатах концентраций промежуточных веществ.

Предельный цикл – кольцевая траектория системы, к которой при $t \rightarrow \infty$ стремятся траектории из некоторой её окрестности. Возникает только в нелинейных системах. Означает автоколебания системы.

Критерий Бендиксона существования предельных циклов (автоколебаний). Для системы дифференциальных кинетических уравнений:

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = F_1(C_1, C_2, \dots), \frac{\partial C_2}{\partial t} = F_2(C_1, C_2, \dots), \dots$$

если $\frac{\partial F_1}{\partial C_1} + \frac{\partial F_2}{\partial C_2} + \dots$ не меняет знак в области фазового про-

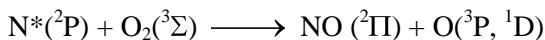
странства, то система не имеет предельных циклов в этой области, т.е. нет колебаний.

7. Диабатические реакции

Адиабатические реакции (adiabatic reactions) – при их протекании спин и электронное состояние сохраняются.

Неадиабатические (диабатические) реакции (nonadiabatic, diabatic) – это реакции, проходящие с переходом на другую поверхность потенциальной энергии.

Примеры неадиабатических реакций: с участием электронно-возбужденных частиц



Вероятность перехода с одной поверхности на другую в области уклонения пересечения поверхностей потенциальной энергии в одномерном случае по Ландау и Зенеру (Landau-Zener model):

$$P = \exp\left(-\frac{4\pi V_{12}^2}{\hbar v |s_1 - s_2|}\right),$$

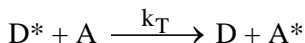
где V_{12} – половина разницы между энергией верхней и нижней поверхности потенциальной энергии в точке избегаемого пересечения; v – скорость в точке пересечения $=dr/dt$; s_1 и s_2 – наклон поверхностей $dV(r_0)/dr$ при $r=r_0$ соответствующем точке избегаемого пересечения.

8. Реакции переноса электрона и энергии

Внутрисферный механизм переноса электрона (inner-sphere electron transfer): для комплексов переходных металлов - реагенты содержат общий лиганд или атом в их координационной сфере; современное определение: механизм переноса считается внутрисферным, если взаимодействие между донором и акцептором имеет энергию более 20 кДж/моль.

Внешнесферный механизм переноса электрона (outer-sphere electron transfer) имеет место при отсутствии общего атома или группы у донора и акцептора, т.е. при энергии взаимодействия менее 20 кДж/моль. Описывается уравнением Маркуса (the Marcus equation).

Перенос энергии от частицы в возбужденном состоянии к другой частице



описывается несколькими механизмами.

Механизм Декстера (Dexter excitation transfer) - безызлучательный перенос энергии возбуждения, происходящий в результате электронного обмена. Соблюдается правило сохранения спина.

$$k_T = \frac{1}{\hbar} K J e^{-\frac{2r}{L}},$$

где r – расстояние между донором и акцептором, L – средний радиус Бора, K – константа, J – интеграл перекрывания спектра испускания донора и поглощения акцептора энергии.

Механизм Ферстера (Förster-resonance-energy transfer) – безизлучательный перенос энергии между донором и акцептором, находящимися на расстоянии намного больше, чем сумма их Ван-дер-Ваальсовских радиусов. Проходит путем взаимодействия дипольных моментов.

$$k_T = k_D \left(\frac{R_0}{r} \right)^6,$$

k_D – константа скорости излучения донора, R_0 – критический радиус тушения, при котором константа скорости переноса энергии равна константе скорости излучения, r – расстояние между донором и акцептором.

Излучательный перенос энергии (radiative energy transfer) – перенос энергии путем испускания кванта донором и его поглощения акцептором.

9. Теория графов для описания сложных реакций

Применяется для составления кинетических уравнений сложных линейных систем – таких систем, где промежуточные вещества не реагируют друг с другом непосредственно.

Стехиометрическое правило Хориути:

$$P = S - J + 1,$$

где P – число линейно независимых маршрутов реакции; S – общее число стадий механизма; J – общее число промежуточных веществ.

Граф реакции – многоугольник, в вершинах которого находятся промежуточные вещества; *дуга* – соединяющая вершины реакция (черта со стрелкой).

Цикл графа – конечная последовательность дуг, начало и конец которой совпадает. Обратимые стадии не образуют цикл.

Маршрут реакции – один из циклов графа.

Дерево – любая последовательность дуг, не содержащая циклов.

Каркас – максимальное дерево – последовательность дуг, проходящая через все вершины исходного графа. Число каркасов равно числу вершин.

Каркас для вершины – это каркас, заканчивающийся в вершине.

Вес дуги

$$b_s^+ = \frac{R_s^+}{x_i},$$

где R_s^+ – скорость стадии; x_i – концентрация промежуточного вещества x_i .

Вес каркаса для вершины – произведение весов дуг, входящих в него:

$$B_x^j = \prod_s b_s.$$

Суммарный вес каркасов вершины – сумма весов каркасов вершины:

$$B_x = \sum_j B_x^j,$$

где j – обозначение номера каркаса вершины x .

Концентрация промежуточного вещества z :

$$z = \frac{B_z}{D},$$

где D – вес графа, сумма весов всех каркасов графа:

$$D = \sum_x B_x,$$

B_z – суммарный вес каркасов вершины z .

Скорость одномаршрутной реакции:

$$R = L \frac{\prod_i b_i^+ - \prod_i b_i^-}{D},$$

где L – число активных центров на единице поверхности катализатора, b_i^+ – веса прямых стадий, b_i^- – веса обратных стадий.

Скорость многомаршрутной реакции:

$$R = L \frac{\sum C_i P_i}{D},$$

где $C_i = \prod_j b_j^+$ – циклическая характеристика i -го цикла;

$P_i = \sum_j b_j^{in}$, b_j^{in} – веса дуг, входящих стрелками в данный цикл i .

10. Основы макрокинетики

Макрокинетика -

Режимы проведения каталитической реакции.

1. Кинетический (лимитирует скорость реакции).
2. Внешнедиффузионный (лимитирует транспорт к зерну); скорость реакции зависит от скорости потока через реактор. При ламинарном потоке зависимость слабая, при турбулентном – сильнее.
3. Внутридиффузионный (лимитирует транспорт в порах катализатора);
4. Переходный (скорости транспорта и реакции близки).

При диффузионном контроле реакции ее скорость имеет первый порядок по каждому реагенту.

Теплопередача.

Закон Фурье:

$$\vec{J}_T = -\lambda \vec{\nabla} T,$$

где \vec{J}_T - тепловой поток (Вт/м²); λ – коэффициент теплопроводности (Вт/(м·К));

$$C\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \lambda \nabla T,$$

при постоянном λ :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \nabla^2 T,$$

где $a = \frac{\lambda}{\rho C}$ – коэффициент температуропроводности (м²/с); ρ – плотность (кг/м³); C – теплоемкость (Дж/(кг·К)); T – температура (К); t – время (с); для смесей ρC – теплоёмкость единицы объема.

Свободная конвекция – движения флюида под действием градиента температуры.

Вынужденная конвекция – конвекция под действием внешних сил.

Ламинарное движение – упорядоченное стационарное движение, в котором скорость в каждой точке не меняется со временем и скорости в соседних точках параллельны друг другу.

Турбулентное движение – неупорядоченное движение, в котором скорость в каждой точке непрерывно меняется во времени совершенно незакономерным образом.

Коэффициент теплоотдачи α – коэффициент в уравнении

$$J_T = \alpha \Delta T,$$

где J_T – тепловой поток ($\text{Вт}/\text{м}^2$); ΔT – разность температур (К).

Коэффициент массоотдачи β_M – коэффициент в уравнении

$$J = \beta_M \Delta C,$$

где J – диффузионный поток ($\text{моль}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$); ΔC – разность концентраций ($\text{моль}/\text{м}^3$). Коэффициенты массоотдачи и теплоотдачи находят из значения теплового и диффузионного критерия Нуссельта.

Критерий Нуссельта: $\text{Nu} = f(\text{Re}, \text{Pr})$ – функция чисел Рейнольдса и Прандтля.

Переход от ламинарного течения к турбулентному:

для прямой гладкой трубы при $\text{Re} > 2100 - 2300$;

для слоя гранул катализатора ($l = 4V/S$, V – свободный объем, S – площадь наружной поверхности зёрен) при $\text{Re} > 40 - 300$.

Формула Крауссольда: турбулентное течение в трубе

$$\text{Nu} = 0,024 \text{Re}^{0,8} \text{Pr}^{0,35};$$

Для длинной трубы с установившимся ламинарным потоком при $\text{Re} \cdot d/L < 1$ $\text{Nu} = 3,659$.

Для ламинарного потока с установившимся профилем скоростей, но не установившимся профилем температур и концентраций в трубе (Левек) при $\text{Re} \cdot d/L > 50$:

$$\text{Nu} = 1,6153 \sqrt[3]{\text{Re} \text{Pr} \frac{d}{L}} = 1,6153 \sqrt[3]{\text{Pe} \frac{d}{L}},$$

где d – диаметр трубы; L – длина трубы.

Для движения тела в потоке флюида (внешняя задача):

$Nu = k Re^m Pr^n$, где $m = 0,4 - 0,67$, $n = 0,3 - 0,4$, k – зависят от формы тела и степени турбулизации набегающего потока.

Для обтекания шара газом при $Re > 200$ $Nu = 0,54 \sqrt{Re}$.

Для обтекания шара газом при $Re < 1$ $Nu = 2$.

Для обтекания шара газом при $Re < 200$ формула Сокольского:

$$Nu = 2 \left(1 + 0,08 Re^{2/3} \right).$$

11. Теория подобия

Уравнения, содержащие размерные переменные и параметры, могут быть сведены к уравнениям с безразмерными переменными и параметрами – критериями подобия. Подобные объекты имеют одинаковые значения критериев подобия и одинаковые решения уравнений.

Основные критерии подобия химико-технологических процессов (Dimensionless numbers)

Гидромеханические процессы		
$Ne = \frac{Fl}{mv^2}$	Ньютона (Newton)	$\frac{\text{сила на систему}}{\text{сила инерции}}$
$We = \frac{v^2 l \rho}{\sigma}$	Вебера (Weber)	$\frac{\text{сила инерции}}{\text{сила поверхност. н. натяжения}}$
$Re = \frac{vl}{\nu}$	Рейнольдса (Reynolds)	$\frac{\text{сила инерции}}{\text{сила вязкости}}$
$Fr = \frac{v^2}{gl}$	Фруда (Froude)	$\frac{\text{сила инерции}}{\text{сила тяжести}}$
$Eu = \frac{\Delta P}{\rho v^2}$	Эйлера (Euler)	$\frac{\text{сила гидростати ч. давления}}{\text{сила инерции}}$
$Ga = \frac{Re^2}{Fr} = \frac{l^3 \rho^2 g}{\eta^2}$	Галилея (Galileo)	$\frac{\text{сила тяжести}}{\text{вязкая сила}}$
$Ar = Ga \frac{\Delta \rho}{\rho}$	Архимеда (Archimedes)	$\frac{\text{выталкивающая сила}}{\text{вязкая сила}}$
$Ly = \frac{Re^3}{Ar} = \frac{v^3 \rho^2}{\eta(\rho_{ТВ} - \rho)g}$	Лященко	

$Ho = \frac{vt}{l}$	Гомохронности	Продолжение таблицы
$Bo = \frac{\nu l}{E}$	Боденштейна (Bodenstein)	$\frac{\text{общий массоперенос}}{\text{массоперенос диффузией}}$
$M = \frac{v}{v_{зв}}$	Маха (Mach)	$\frac{\text{сила инерции}}{\text{эластичная сила}}$
Тепловые процессы		
$Nu = \frac{\alpha l}{\lambda}$	Нуссельта (Nusselt heat Xfer)	$\frac{\text{теплоперенос}}{\text{теплопер. теплопроводностью}}$
$Pr = \frac{c\eta}{\lambda} = \frac{v}{a}$	Прандтль (Prandtl heat Xfer)	$\frac{\text{поле скорости потока}}{\text{поле температур}}$
$Pe = Re \cdot Pr = \frac{\nu l}{a} = \frac{\nu l c p}{v}$	Пекле (Peclet heat Xfer)	$\frac{\text{теплоперенос конвекцией}}{\text{теплопер. теплопроводностью}}$
$Gr = \frac{l^3 g \rho^2 \beta \Delta T}{\eta^2} = \frac{l^3 g \beta \Delta T}{\nu^2}$	Грасгофа (Grashof)	$\frac{(\text{сила инерции})(\text{выталкив. сила})}{(\text{вязкая сила})^2}$
$Fo = \frac{at}{l^2}$	Фурье (Fourier heat Xfer)	нестационарность переноса теплоты при изменении температуры
$Bi = \frac{\alpha l}{\lambda_{ТВ}}$	Био Bio heat Xfer	$\frac{\text{перенос тепла к флюиду}}{\text{перенос тепла внутри тела}}$
$St = \frac{Nu}{Re \cdot Pr} = \frac{\alpha}{v c p}$	Стэнтон (Маргулис) Stanton	$\frac{\text{теплоперенос конвекцией}}{\text{теплоперенос гидрод. потоком}}$
Массообменные (диффузионные) процессы		
$Sh \equiv Nu' = \frac{\beta M l}{D}$	Шервуд (Sherwood), Нуссельт	$\frac{\text{массоперенос}}{\text{массоперенос диффузией}}$
$Pe' = \frac{\nu l}{D}$	Пекле (Peclet mass Xfer)	$\frac{\text{массопер. конвекцией}}{\text{массопер. диффузией}}$
$Sc \equiv Pr' = Pe Re = \frac{v}{D}$	Шмидт (Schmidt) Прандтль (Prandtl mass Xfer)	мера подобия профилей концентрации/скоростей

$ Fo' = \frac{Dt}{l^2} $	Фурье (Fourier mass Xfer)	изменение во времени скорости массообмена
$ Bi' = \frac{\beta_M l}{k_S} $	Био (Biot mass Xfer)	Окончание таблицы массопер. на границе раздела массопер. внутри стенки
$ St' = \frac{Nu'}{Pe'} = \frac{\beta_M}{\nu} $	Стэнтон (Stanton)	
$ Gu = \frac{T - T_M}{T} $	Гухман Gukhman	

Список обозначений (Nomenclature):

a – коэффициент температуропроводности, m^2/c ;

α – коэффициент теплоотдачи (heat transfer coeff.), $Вт/(m^2 \cdot K)$;

β_M – коэффициент массоотдачи, m/c ;

C – удельная теплоёмкость при постоянном давлении, $Дж/(кг \cdot K)$;

D – коэффициент диффузии, m^2/c ;

E – коэффициент продольной (осевой) диффузии, m^2/c ;

F – сила, $Н$;

g – ускорение свободного падения, m/c^2 ;

k_S – коэффициент массопроводности, m^2/c ;

l – определяющий геометрический размер, m ;

$\lambda, \lambda_{тв}$ – коэффициент теплопроводности флюида и твердого тела, $кг/м^3$;

m – масса, $кг$;

η – динамическая вязкость, $Па \cdot c$;

ν – кинематическая вязкость, m^2/c ;

$P, \Delta P$ – давление, разность давлений, $Па$;

$\rho, \rho_{тв}$ – плотность флюида и твердого тела, $кг/м^3$;

σ – поверхностное натяжение, $Н/м$;

$T, \Delta T, T_M$ – температура, разница температур, температура мокрого термометра, $К$;

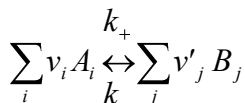
t – время, c .

ТИПОВЫЕ ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

БЛОК 1. ФОРМАЛЬНАЯ КИНЕТИКА

Простые реакции, определение кинетических параметров

1. Для простой обратимой реакции



известно изменение энергии Гиббса ΔG . Исходя из уравнения изотермы химической реакции, найдите отношение скоростей прямой и обратной реакций W_+/W_- .

2. Восстановление NO водородом приводит к образованию азота и воды. Если исходные газы взяты в равных количествах при общем давлении 0,454 атм., то время полупревращения равно 102 с, если начальное давление было 0,384 атм., то время полупревращения равно 140 с. $V = \text{const}$. Определите порядок реакции.

3. Рассчитайте с максимально доступной точностью константу скорости необратимой мономолекулярной реакции, используя следующие экспериментальные данные:

Время, мин	0	1	2,2	3,5	6
Концентрация реагента, М	0,5	0,41	0,3	0,22	0,12

4. До того как в 1889 году Аррениус предложил своё знаменитое уравнение для описания зависимости константы скорости от температуры, разными авторами использовались разные эмпирические формулы для $k(T)$. Например,

Автор	Год	Химическая реакция	Предлагаемое уравнение для k . A – константа, T – абсолютная температура	Температурный диапазон T , К
Худ	1885	Окисление железа под действием ClO_3^- (H_2SO_4)	$k = A \cdot (1.093)^{T-263}$	283 – 303

Чему равна энергия активации этой реакции, если полученные данные описать уравнением Аррениуса?

5. В водно-спиртовом растворе трет-бутилхлорид гидролизуются с образованием трет-бутанола и HCl , реакция имеет первый порядок по трет-бутилхлориду. При исследовании кинетики реакции студенты получили следующую зависимость электропроводности раствора от времени (единицы измерения электропроводности не указаны)

Время, с	0	280	530	780	1030	1280	20000
Электропроводность	0	0,057	0,087	0,11	0,129	0,143	0,1776

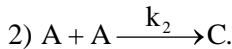
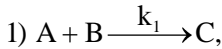
Найдите константу скорости реакции.

6. Определите по приведенным в таблице данным порядок и константу скорости изомеризации цианата аммония в мочевины (NH_2CONH_2) в водном растворе с начальной концентрацией $[\text{NH}_4\text{CNO}]_0 = 0,382 \text{ M}$. Чему равна концентрация цианата аммония спустя 300 мин после начала реакции?

t , мин	0	20,0	50,0	65,0	150
C (мочевины), М	0	0,117	0,202	0,23	0,295

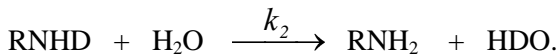
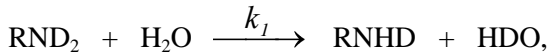
Сложные реакции

7. Вещество А может принимать участие в двух параллельных процессах:



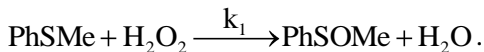
$A(0)=B(0)=a$, $C(0)=D(0)=0$. Найти состав смеси после завершения реакций, если $k_1 = k_2$.

8. Дейтерированный алкиламин взаимодействует с большим избытком воды по схеме

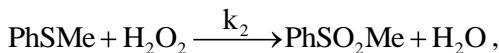


Найти максимальную концентрацию RNHD, если $k_1 = 2k_2$, а в начальный момент времени в системе был только дейтерированный алкиламин с концентрацией X_0 .

9. В большом избытке H_2O_2 метилфенилсульфид (начальная концентрация C_0) может реагировать с H_2O_2 по схеме



Образующийся сульфоксид может в дальнейшем окисляться до сульфона:

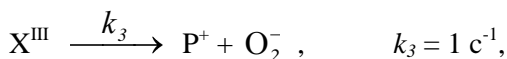
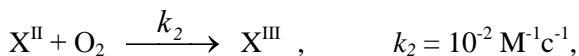
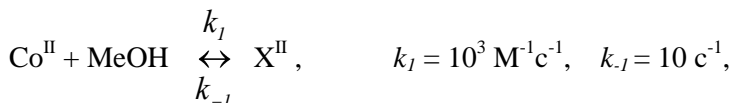


$$k_1 = 0,0015 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}, k_2 = 0,0002 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}.$$

Определить концентрации сульфида, сульфоксида и сульфона в момент, когда концентрация сульфоксида достигнет максимума.

Квазиравновесное и квазистационарное приближения

10. Комплекс Co^{II} устойчив в растворе чистого CHCl_3 . Однако, если в системе присутствует метанол, Co^{II} окисляется по схеме:

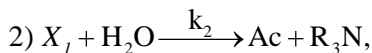
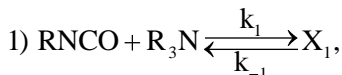


где: $\text{X}^{\text{II}} \equiv \text{Co}^{\text{II}}(\text{MeOH})$, $\text{X}^{\text{III}} \equiv \text{Co}^{\text{III}}\text{O}_2(\text{MeOH})$, $\text{P}^+ \equiv \text{Co}^{\text{III}}(\text{MeOH})^+$.

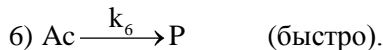
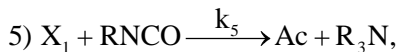
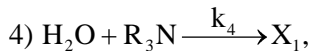
Не знавший об этом студент приготовил 10^{-3} М раствор Co^{II} в хлороформе, содержащем 0,11 М метанола, и ушёл на обед. Оценить, через какое время содержание кобальта (III) составит 50 % от исходного количества кобальта, если раствор насыщен кислородом до концентрации $5 \cdot 10^{-2}$ М, а равновесие в первой реакции устанавливается быстро. X^{III} – реакционноспособная частица.

11. Гидролиз изоцианатов может протекать по одному из двух механизмов, в каждом из которых лимитирующей стадией является образование карбаминовой кислоты.

Механизм 1

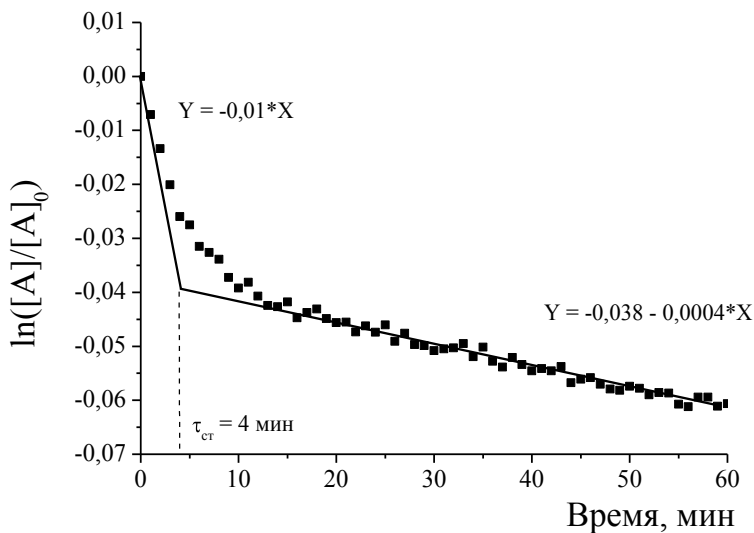
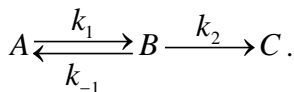


Механизм 2



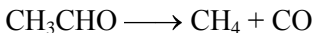
Концентрации промежуточных комплексов X_1 и X_2 предполагаются квазистационарными; P – продукты, As – кислота. Получите выражения для скорости реакции для двух предполагаемых механизмов.

12. Оцените по представленной на рисунке экспериментальной кинетической кривой константы скорости элементарных стадий, если известен механизм реакции:



Расчет процессов при постоянном давлении

13. В реактор идеального смешения объемом 1,0 л при температуре 520°C и давлении 1 атм подается чистый ацетальдегид с объемной скоростью 20 мл/с. В реакторе происходит необратимая мономолекулярная реакция разложения ацетальдегида на метан и СО



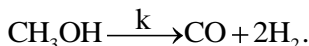
с константой скорости $k = 2 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$. Найти концентрацию ацетальдегида на выходе реактора, предполагая, что реактор работает в стационарном режиме.

14. Реактор идеального вытеснения состоит из двух одинаковых ступеней, между которыми имеется теплообменник. Температура первой ступени $200 \text{ }^\circ\text{C}$, температура второй ступени $180 \text{ }^\circ\text{C}$.



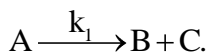
В реакторах идет реакция изомеризации вещества $A \rightarrow B$. Степень превращения после первой ступени равна 50% . Чему равна степень превращения на выходе из реактора, если время контакта одинаково для первой и второй ступеней, а энергия активации этой реакции равна 100 кДж/моль .

15. В реакторе идеального вытеснения при $450 \text{ }^\circ\text{C}$ и 1 атм происходит пиролиз метанола

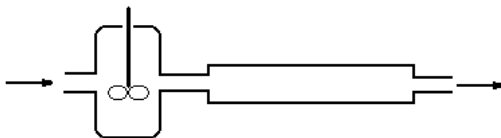
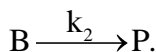


Найдите константу скорости реакции, если при времени контакта $\tau = 1,33 \text{ с}$ глубина пиролиза составляет 75% .

16. Получение продукта P из исходного A проходит в две стадии. На первой стадии чистый газообразный A подается в реактор полного смешения (объем 1 л , скорость подачи $0,1 \text{ л/с}$, степень превращения $0,95$), в котором происходит реакция



Получившаяся смесь сразу же подается на вход реактора идеального вытеснения (объем 1 л), в котором идет реакция



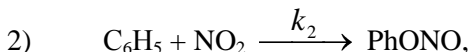
Причём известно, что $10k_2 = k_1$. Определить выход Р (%) по исходному А.

БЛОК 2. РАСЧЕТ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ РЕАКЦИЙ

Теория столкновений

17. Используя теорию столкновений, рассчитайте предэкспоненциальный множитель для константы скорости бимолекулярной реакции атомов О и N при температуре 400 К. Оцените стандартную энтропию образования активированного комплекса в этой реакции (стандартное состояние 1 атм). Радиус атома кислорода 0,066 нм, радиус атома азота 0,071 нм. Что является продуктом этой реакции.

18. Отношение констант скоростей газозофазных реакций



составляет $k_1/k_2 = 4$ при $T = -15^\circ\text{C}$ и $k_1/k_2 = 2,2$ при $T = 96^\circ\text{C}$. Рассчитайте по этим данным разницу энергий активации первой и второй реакций и отношение их стерических факторов.

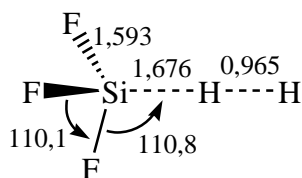
19. В баллоне высотой 1 м и диаметром 20 см находится водород под давлением 10 атм. В него закачивают небольшое количество СО. Считая, что конвекция отсутствует, оценить время, через которое баллоном можно будет пользоваться для проведения экспериментов.

20. Оценить отношение эффективных сечений столкновения $\sigma_{\text{O},\text{Xe}} / \sigma_{\text{O},\text{Ar}}$ при 3500 К, если отношение констант скорости рекомбинации атомов кислорода в атмосфере ксенона и аргона при этой температуре составляет $K_{\text{Xe}}/K_{\text{Ar}} = 6,3$.

Теория активированного комплекса

21. Используя теорию активированного комплекса, определить температурную зависимость константы скорости простой тримолекулярной реакции $2\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NOCl}$ при температурах, близких к комнатной. Найти связь между истинной и наблюдаемой (аррениусовской) энергиями активации в предположении нелинейного активированного комплекса.

22. В распоряжение российской разведки попал обрывок секретного доклада китайского ученого Yueshu Gu (2001), в котором приводятся следующие параметры переходного комплекса для реакции $\text{SiF}_3\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{SiF}_3 + \text{H}_2$:



	Vibrational frequencies, cm^{-1}	Energy, kcal/mol
SiHF_3	307, 307, 422, 854, 879, 879, 1015, 1015, 2463	-20
\neq	184, 184, 302, 302, 406, 836, 970, 970, 1108, 1108, 1248	-10

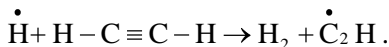
Оцените константу скорости реакции при 300 К, предполагая, что моменты инерции, а также массы переходного комплекса и трифторсилана примерно равны. При расчете колебательных статсумм учитывать только колебания с $\theta/T < 3$.

23. Найти энергию активации, предэкспоненциальный фактор, а также стандартные энтальпию и энтропии активации для константы скорости газофазной бимолекулярной реакции, абсолютное значение которой дается выражением

$$k = BT^3 e^{-\frac{A}{RT}} \frac{\text{сМ}^3}{\text{с}}$$

В качестве стандартного состояния взять $C_0 = 1 \text{ М}$.

24. По методу активированного комплекса проведите расчет предэкспоненциального множителя в реакции

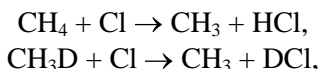


Активированный комплекс считать линейным. Межатомные расстояния: С-Н в молекуле ацетилена – 1,06 Å; С≡С в молекуле ацетилена и все расстояния в активированном комплексе – 1,2 Å. Колебательными статсуммами пренебречь. Температура 500 К.

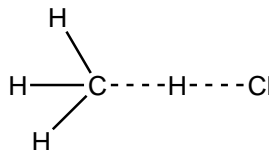
Кинетический изотопный эффект

25. Оценить кинетический изотопный эффект для распада хлороформа и трихлороформа (отщепление изотопа водорода) при 500 К. Волновое число валентного колебания С-Н в хлороформе 3032 см⁻¹, вкладом деформационных колебаний пренебречь.

26. Оценить отношение констант скорости при 200 К для реакций



учитывая, что частота валентного колебания С-Н в молекуле метана равна 3000 см⁻¹. Реакции протекают через трехцентровый активированный комплекс, причем атомы С-Н-Сl лежат на одной прямой, а положения атомов водорода в метильной группе эквивалентны (см. рисунок АК).



Влияние растворителя на скорость реакции

27. Оценить константу скорости реакции диссоциации воды



при 25°C, если коэффициенты диффузии OH⁻ и H⁺ составляют 5·10⁻⁵ и 10⁻⁴ см²/с, R_{OH⁻} + R_{H⁺} = 7 Å. Ионы рекомбинируют при каждом столкновении.

28. М. Syfert и др. исследовали окисление комплекса Fe(II) периодат-анионом в водном растворе в присутствии большого из-

бытка Na_2SO_4 . Оцените по приведенным данным произведение зарядов реагирующих частиц в активированном комплексе, используя теорию Дебая–Хюккеля во втором приближении

(в виде $\lg\left(\frac{k}{k_0}\right) = 1,02 \cdot Z_1 \cdot Z_2 \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$). Что можно сказать о заряде активированного комплекса?

$[\text{Na}_2\text{SO}_4], \text{M}$	0,005	0,05	0,2
$k, \text{M}^{-1}\text{c}^{-1}$	0,224	0,321	0,462

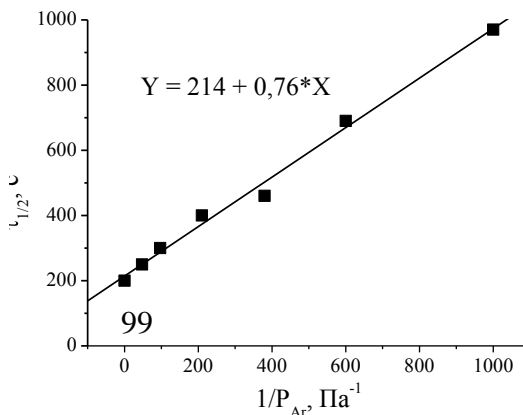
29. Оцените эффективную константу скорости рекомбинации этоксильных радикалов. Стерический фактор равен 10^{-1} , радиус радикала $2,5 \text{ \AA}$, $T = 298 \text{ K}$. Реакция происходит в диэтиловом эфире с вязкостью $\eta = 0,222 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$.

30. Глицериновый раствор декана облучается узкополосным ИК-лазером с длиной волны 870 см^{-1} . При этом происходит распад декана на пентильные радикалы, которые затем рекомбинируют. В газовой фазе рекомбинация пентильных радикалов протекает без энергии активации с константой скорости $5 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}$. Оценить температуру, при которой эта же реакция будет протекать в глицериновом растворе в кинетической области, если зависимость вязкости глицерина от температуры в области $0-90^\circ\text{C}$ описывается выражением:

$$\eta \text{ Па}\cdot\text{с} = 12,1 \cdot e^{-0,1 \cdot T \text{ K} - 273}$$

Теория Линдемана

31. Зависимость времени полупревращения от давления аргона для реакции мономолекулярного разложения ацетальдегида, протекающей в газовой фазе, представлена

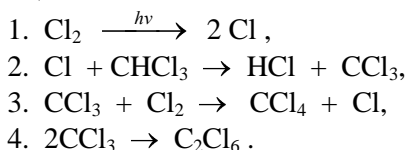


на рисунке. Условия эксперимента: $T = 822 \text{ K}$, начальное давление CH_3CHO составляет 10^{-1} Па . Рассчитать по этим данным константу скорости стадии активации молекулы альдегида. Оценить константу скорости стадии распада возбужденной молекулы ацетальдегида, если константа скорости ее дезактивации $k_d = 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$.

БЛОК 3. ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ. ИНИЦИИРОВАНИЕ И КАТАЛИЗ

Неразветвленные цепные реакции

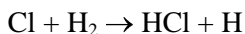
32. В эквимолекулярной смеси CHCl_3 и Cl_2 при $P = 1 \text{ атм}$ и $T = 380 \text{ K}$ в условиях фотохимического инициирования протекает цепная реакция



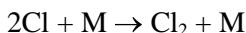
Энергии связей $\text{Cl}-\text{Cl}$ и $\text{Cl}-\text{CCl}_3$ равны 252 и 319 кДж/моль, соответственно. Найдите эффективный порядок реакции и эффективную энергию активации процесса, если W_0 – скорость стадии 1.

33. 1 см^3 раствора органического вещества R_2 в ацетонитриле поглощает 0,862 мВт световой энергии с длиной волны $\lambda = 313 \text{ нм}$. Под действием поглощаемого излучения R_2 распадается на радикалы R , которые затем рекомбинируют с эффективной константой $k_{\text{эфф}} = 10^{10} \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$. Найти квантовый выход реакции образования радикалов, если стационарная концентрация радикалов в растворе $[R]_{\text{ст}} = 10^{-8} \text{ М}$.

34. Рассчитайте длину цепи хлорирования водорода для стехиометрической смеси при инициировании реакции светом интенсивностью $10^{14} \text{ квантов}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$ (коэффициент поглощения света молекулярным хлором равен $10^{-19} \text{ см}^3\cdot\text{см}^{-1}$). Константа скорости элементарной реакции



равна $10^{-15} \text{ см}^3\cdot\text{с}^{-1}$, а реакции



равна $10^{-33} \text{ см}^6 \cdot \text{с}^{-1}$.

(При решении принять, что оптическая плотность кюветы с реакционной смесью $D \ll 1$).

35. Цепное термическое разложение диметилового эфира протекает по следующему механизму

- 1) $\text{CH}_3\text{OCH}_3 \rightarrow \dot{\text{C}}\text{H}_3 + \text{CH}_3\text{O}$;
- 2) $\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \text{CH}_3\text{OCH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OCH}_3$;
- 3) $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OCH}_3 \rightarrow \dot{\text{C}}\text{H}_3 + \text{CH}_2\text{O}$;
- 4) $\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OCH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$.

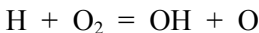
Найдите суммарный порядок реакции.

Разветвленные цепные реакции

36. В три одинаковых по размеру, но изготовленных из разного материала цилиндрических сосуда радиусом 2 см напускают стехиометрическую смесь H_2 и O_2 до концентрации $2,45 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Коэффициенты прилипания ϵ для реакции атомов водорода со стенкой составляют:

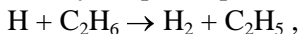
Кварц	10^{-3}
Алюминий	0,1
Платина	1

Определите, в каком из сосудов смесь взорвется при более низкой температуре и оцените эту температуру, если взрыв происходит на нижнем пределе самовоспламенения в условиях кинетически контролируемого обрыва цепи. Константа скорости элементарной реакции

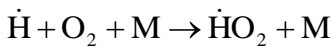


составляет $1,5 \cdot 10^{11} \cdot \exp(-70 \text{ кДж/моль/RT}) \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$.

37. Для смеси 80 % H_2 + 20 % O_2 верхний предел воспламенения при 803 К соответствует давлению 40 Торр. Введение в смесь 0,5 % этана понижает предельное давление до 30 Торр. Определите из этих данных константу скорости реакции

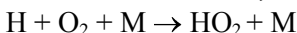
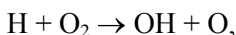


если константа скорости реакции



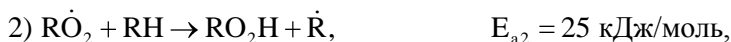
равна $1,16 \times 10^{-32} \text{ см}^6 \cdot \text{с}^{-1}$.

38. Рассчитать координаты (давление и температуру) мыса полуострова самовоспламенения стехиометрической смеси водорода с кислородом для сферического реактора диаметром 10 см, если обрыв цепей на стенке осуществляется в кинетической области с эффективностью 10^{-5} , а константы скорости элементарных реакций

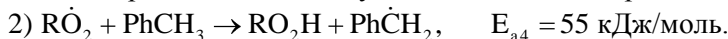


равны $10^{-10} \exp(-69,4 \text{ кДж/моль/RT}) \text{ см}^3/\text{сек}$ и $10^{-33} \text{ см}^6/\text{сек}$ соответственно.

39. Автоокисление альдегидов в хлороформе описывается схемой



Если же процесс вести в толуоле, то добавляется реакция



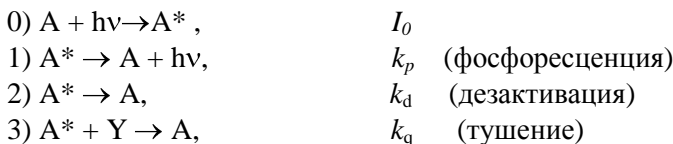
Бензильный и HO_2 радикалы в дальнейших превращениях не участвуют. $[\text{RH}] = 1 \text{ М}$, $[\text{O}_2] = 10^{-2} \text{ М}$, $T = 298 \text{ К}$. Какой канал гибели (3 или 4) будет преобладать, если процесс вести в толуоле? Оцените длину цепи. Концентрация толуола 10 М.

Реакции с иницированием

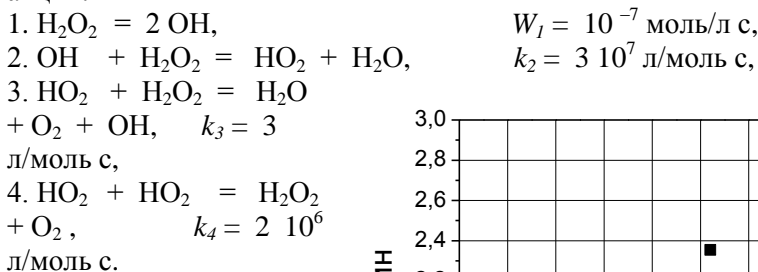
40. Кварцевая кювета объемом 1 см^3 , содержит раствор 10^{-3} М органического вещества R_2 в ацетонитриле. Под действием излучения с длиной волны $\lambda = 313 \text{ нм}$ это вещество распадается на радикалы R^\cdot , которые в свою очередь рекомбинируют с эффективной константой $k_{\text{эфф}} = 10^{10} \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$. Излучение мощностью $1,15 \times 10^{-3} \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$ падает на стенку кюветы площадью $S = 2 \text{ см}^2$. Стационарная концентрация радикалов в растворе $[\text{R}^\cdot]_{\text{ст}} = 10^{-8} \text{ М}$. Найти

квантовый выход реакции образования радикалов, если молярный коэффициент экстинкции вещества R_2 в ацетонитриле на длине волны 313 нм равен $9,4 \times 10^2 \text{ л/моль} \cdot \text{см}^{-1}$.

41. При исследовании фосфоресценции раствора диацетила в циклогексане установлено, что некоторое вещество тушит триплеты диацетила с константой скорости, определяемой диффузией. В отсутствие тушителя квантовый выход фосфоресценции равен $\phi_0 = 0,25$. Константа скорости фосфоресценции $k_p = 10^3 \text{ с}^{-1}$. При какой концентрации тушителя квантовый выход фосфоресценции составит 0,1, если вязкость растворителя составляет $\eta = 1,3 \times 10^{-2}$ Пуаз, $T = 300 \text{ К}$.

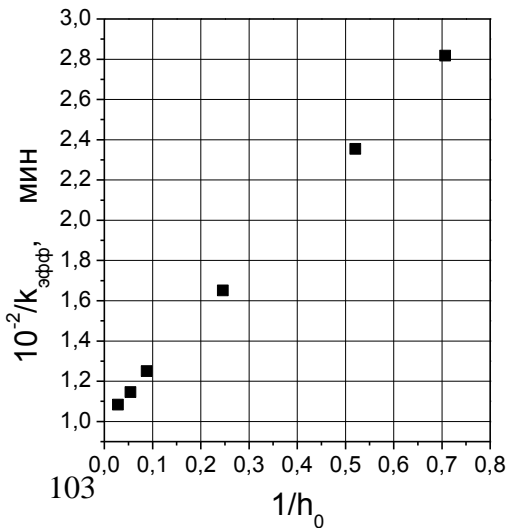


42. Разложение перекиси водорода при фотохимическом иницировании протекает по механизму цепной неразветвленной реакции.

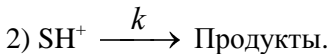
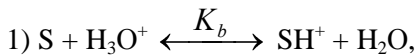


Рассчитайте скорость разложения перекиси при ее концентрации 0,3 моль/л.

Бренстедовский катализ



43. Кислотный гидролиз 3-изопропил-2-трет-бутилоксазиридина (S) в водном растворе хлорной кислоты протекает по схеме

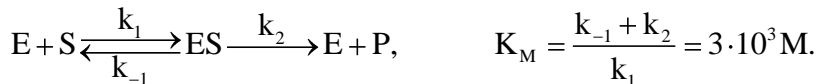


Рассчитайте из приведенных на графике данных константу основности K_b замещенного оксазиридина.

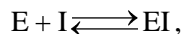
$$h_0 = \frac{a_{H_3O^+} \gamma_S}{a_{H_2O} \gamma_{SH^+}} - \text{кислотность по Гаммету}.$$

Ферментативный катализ

44. Реакция, катализируемая ферментом E, подчиняется схеме Михаэлиса – Ментен:

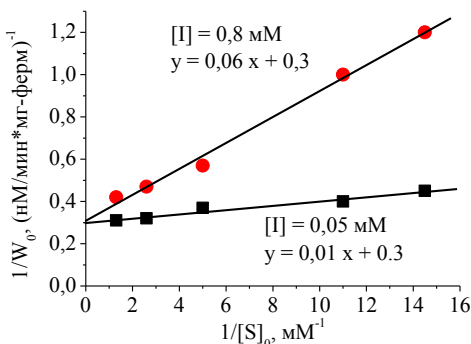


Присутствие ингибитора I приводит к обратимой дезактивации фермента:

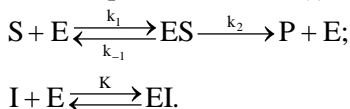


$$K_I = \frac{E \cdot I}{EI} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ М}.$$

При какой концентрации ингибитора скорость реакции уменьшится в два раза по сравнению с неингибированной реакцией, если концентрация субстрата равна $3 \times 10^{-3} \text{ М}$ и $[E]_0 \ll [I]$, $[S]$?



45. Окисление арахидоновой кислоты (S), катализируемое ферментом эндопероксидпростагландинсинтегазой (E), в присутствии обратимого ингибитора – аналгина (I) описывается схемой:



Используя приведенную на рисунке зависимость (в двойных обратных координатах) начальной скорости реакции от концентрации кислоты, найдите константу равновесия K комплекса фермента с ингибитором.

Гетерогенный катализ

46. Определите теплоту адсорбции оксида азота на фториде бария по следующим данным:

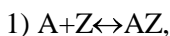
$T = 233 \text{ K}$		$T = 273 \text{ K}$	
$P, \text{ атм}$	$V_a, \text{ см}^3$	$P, \text{ атм}$	$V_a, \text{ см}^3$
$3,53 \times 10^{-2}$	3,17	$7,51 \times 10^{-2}$	1,81
$47,3 \times 10^{-2}$	9,92	$82,0 \times 10^{-2}$	7,9

(V_a – объем адсорбированного газа, P – равновесное давление газа).

При решении задачи используйте изотерму адсорбции Лэнгмюра.

47. Какое давление CO надо создать в реакторе с металлической платиной, чтобы при $T = 500 \text{ K}$ степень заполнения поверхности Pt по CO составила $\theta = 0,3$. Принять, что концентрация адсорбционных центров на поверхности Pt равна 10^{15} центров/см², $\Delta H_{\text{ads}}(\text{CO}) = 143 \text{ кДж/моль}$, коэффициент прилипания CO равен 1.

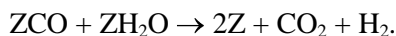
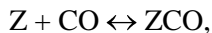
48. Гетерогенная каталитическая реакция $A+B \rightarrow P$ протекает по механизму Или–Ридила:



В системе поддерживается постоянное суммарное давление реагентов, равное 1 атм. Константа адсорбции первой стадии равна

$K_{\text{ads}}=8 \text{ атм}^{-1}$, температура 500 К. Найти состав газовой фазы, при котором будет наблюдаться максимальная скорость реакции.

49. Реакция окисления следовых количеств СО парами H_2O на гетерогенном оксидном катализаторе протекает по механизму



Известно, что в условиях эксперимента $\theta_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1$, $\theta_{\text{CO}} \ll 1$, наблюдаемая (эффективная) энергия активации составляет 11 кДж/моль, теплоты адсорбции паров СО и H_2O равны, соответственно, 40 и 51 кДж/моль. Определите энергию активации стадии 3.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Математический аппарат химической кинетики

Свойства логарифмов

$$\log_a b = \frac{\log_c b}{\log_c a}, \quad a^{\log_a b} = b$$

$$\log_a (bc) = \log_a b + \log_a c, \quad \log_a \left(\frac{b}{c} \right) = \log_a b - \log_a c,$$

$$\log_a (b^c) = c \log_a b,$$

Квадратное уравнение

$$ax^2 + bx + c = 0,$$

$$x_{1,2} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a},$$

$$ax^2 + bx + c = a(x - x_1)(x - x_2).$$

Производные

$$(x^a)' = ax^{a-1}$$

$$(e^x)' = e^x$$

$$(a^x)' = a^x \ln a$$

$$(\text{Const})' = 0$$

$$(\log_a x)' = \frac{1}{x \ln a}$$

$$(\ln x)' = \frac{1}{x}$$

$$(\sin x)' = \cos x$$

$$(\cos x)' = -\sin x$$

$$(\text{tg } x)' = \frac{1}{\cos^2 x}$$

$$(\text{ctg } x)' = -\frac{1}{\sin^2 x}$$

$$(\arcsin x)' = \frac{1}{\sqrt{1-x^2}}$$

$$(\arccos x)' = -\frac{1}{\sqrt{1-x^2}}$$

$$(\text{arc tg } x)' = \frac{1}{1+x^2}$$

$$(\text{arc ctg } x)' = -\frac{1}{1+x^2}$$

Приемы дифференцирования

$$(f(\varphi(x)))' = f'(\varphi) \cdot \varphi'(x)$$

$$(uv)' = u'v + uv'$$

$$\left(\frac{u}{v}\right)' = \frac{u'v - uv'}{v^2}$$

Неопределенные интегралы

$$\int \frac{1}{x} dx = \ln|x|$$

$$\int x^n dx = \frac{x^{n+1}}{n+1}$$

$$\int e^{ax} dx = \frac{1}{a} e^{ax}$$

$$\int a^x dx = \frac{a^x}{\ln a}$$

$$\int \frac{dx}{x^2 + a^2} = \frac{1}{a} \operatorname{arctg} \frac{x}{a}, (a \neq 0)$$

$$\int \frac{dx}{a^2 - x^2} = \frac{1}{2a} \ln \left| \frac{a+x}{a-x} \right|, (a \neq 0)$$

Приемы интегрирования

1. интегрирование по частям

$$\int uv' dx = uv - \int u' v dx$$

2. преобразование переменных

3. разложение правильной дроби на элементарные дроби

$$\frac{P(x)}{Q(x)} = \frac{A}{x-a} + \frac{B}{(x-a)^2} + \dots + \frac{Cx+D}{x^2+bx+c} + \frac{Ex+F}{(x^2+bx+c)^2} + \dots$$

коэффициенты A, B, C, ... находят умножением равенства на Q(x), раскрытием скобок и приравниванием множителей перед x в одинаковых степенях.

Дифференциальные уравнения

1. Линейное однородное уравнение первого порядка:

$$\frac{dy}{dt} = -yf(t),$$

решение для граничных условий (y_0, t_0) и (y, t) :

$$y = y_0 e^{-\int_{t_0}^t f(t) dt}.$$

2. Линейное неоднородное уравнение первого порядка

$$\frac{dy}{dt} = -yf(t) + g(t),$$

Методы решения:

- вариацией постоянной в решении однородного уравнения:

$$y = C(t) e^{-\int_{t_0}^t f(t) dt},$$

это решение подставляем в уравнение и после преобразований получаем однородное уравнение относительно функции $C(t)$:

$$\frac{dC}{dt} = g(t) e^{\int f(t) dt},$$

решаем его и подставляем в решение для y .

- по формуле для граничных условий (y_0, t_0) и (y, t) :

$$y = \frac{1}{z} \left(y_0 + \int_{t_0}^t g(t) z dt \right),$$

$$z = e^{\int_{t_0}^t f(t) dt}.$$

3. Система линейных дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами:

$$\frac{dy_1}{dt} = k_{11}y_1 + k_{12}y_2 + \dots + k_{1n}y_n,$$

$$\frac{dy_2}{dt} = k_{21}y_1 + k_{22}y_2 + \dots + k_{2n}y_n,$$

.....

$$\frac{dy_n}{dt} = k_{n1}y_1 + k_{n2}y_2 + \dots + k_{nn}y_n.$$

Для решения составляют характеристическое уравнение

$$\begin{vmatrix} k_{11} - \lambda & k_{12} & \dots & k_{1n} \\ k_{21} & k_{22} - \lambda & \dots & k_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ k_{n1} & k_{n2} & \dots & k_{nn} - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

Получают корни характеристического уравнения $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$.

Решение, соответствующее корню λ_i :

$e^{\lambda_i t}$ - если λ_i - корень кратности 1 (простой корень);

$(at + b)e^{\lambda_i t}$ - если λ_i - корень кратности 2;

$(at^2 + bt + c)e^{\lambda_i t}$ - если λ_i - корень кратности 3;

Общее решение системы составляют из линейной комбинации решений:

$$y_1 = A_{11}e^{\lambda_1 t} + A_{12}e^{\lambda_2 t} + \dots + (A_{1i}t + B_{1i})e^{\lambda_i t} + \dots$$

$$y_2 = A_{21}e^{\lambda_1 t} + A_{22}e^{\lambda_2 t} + \dots + (A_{2i}t + B_{2i})e^{\lambda_i t} + \dots$$

$$\dots$$

$$y_n = A_{n1}e^{\lambda_1 t} + A_{n2}e^{\lambda_2 t} + \dots + (A_{ni}t + B_{ni})e^{\lambda_i t} + \dots$$

Элементы теории поля

$$\text{градиент } \text{grad } f \equiv \nabla f = \frac{\partial f}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial f}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial f}{\partial z} \vec{k}$$

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Численные методы в химической кинетике

Метод Рунге-Кутты (Runge-Kutta) решения систем дифференциальных уравнений. Хорошо работает для простых уравнений.

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

Решение получается разбиением времени на интервалы длительностью h . Решение дифференциального уравнения по методу 4 порядка:

$$y_{n+1} = y_n + \frac{h}{6} (\Delta Y_1 + \Delta Y_2 + \Delta Y_3 + \Delta Y_4) ,$$

где

$$\begin{aligned} \Delta Y_1 &= f(t_n, y_n), \\ \Delta Y_2 &= f(t_n + h/2, y_n + \Delta Y_1/2), \\ \Delta Y_3 &= f(t_n + h/2, y_n + \Delta Y_2/2), \\ \Delta Y_4 &= f(t_n + h, y_n + \Delta Y_3). \end{aligned}$$

Runge – Kutta/Gill

Метод Bilirush – Stoer дает более высокую точность

Метод Rosenbrock используют для жестких дифференциальных уравнений

ПРИЛОЖЕНИЕ 3
Фундаментальные физико-химические постоянные

Гравитационная постоянная	G	$6,6720(41) \cdot 10^{-11} \text{ Н} \cdot \text{м}^2 / \text{кг}^2$
Магнитная постоянная	μ_0	$1,256637061(44) \cdot 10^{-6} \text{ Гн/м}$
Электрическая постоянная (диэлектрическая проницаемость вакуума)	ϵ_0	$8,85418782(7) \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$
Универсальная газовая	R	$8,31441(26) \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$
Число Авогадро	N_A	$6,022045(31) \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Постоянная Больцмана	k, k_B	$1,380662(44) \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$
Постоянная Вина	b	$2,897790(90) \cdot 10^{-3} \text{ м} \cdot \text{К}$
Число Лошмидта	N_L	$2,686754(86) \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$
Постоянная Планка	h	$6,626176(36) \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$
$\hbar = h/2\pi$	\hbar	$1,0545887(57) \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$
Ридберга	R_∞, R_y	$1,097373177(83) \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$
Стефана-Больцмана	σ	$5,67032(71) \cdot 10^{-8} \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{К}^4)$
Число Фарадея	F	$96484,56(27) \text{ Кл/моль}$
Скорость света в вакууме	c	$2,99792458 \cdot 10^8 \text{ м/с}$
Радиус Бора	a_0	$5,2917706(44) \cdot 10^{-11} \text{ м}$
Радиус электрона	r_e	$2,817938(7) \cdot 10^{-15} \text{ м}$
Магнетон Бора	μ_B	$9,274078 \cdot 10^{-24} \text{ Дж/Тл}$
Магнетон ядерный	μ_N	$5,050824 \cdot 10^{-27} \text{ Дж/Тл}$
Атомная единица массы	$a. e. m.$	$1,6605655(86) \cdot 10^{-27} \text{ кг}$
Масса протона	m_p	$1,6726485(86) \cdot 10^{-27} \text{ кг}$
Масса электрона	m_e	$9,109534(47) \cdot 10^{-31} \text{ кг}$
Масса нейтрона	m_n	$1,6749543(83) \cdot 10^{-27} \text{ кг}$
Заряд электрона	q_e	$1,6021892(46) \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$
Объем 1 моля газа при Н.У.	V_m	$22,41383(70) \cdot 10^{-3} \text{ л}$

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Замараев К. И. Химическая кинетика: Курс лекций: В 3 ч. / Под ред. А.Г. Окунева, К.П. Брылякова. Новосибирск, 2004.

Сборник задач по химической кинетике и катализу / К. И. Замараев, В. Н. Панфилов, Е. Н. Савинов, Ю. Д. Цветков, В. А. Собянин, В. П. Жданов, В. Н. Пармон, В. А. Семиколенов, Ю. И. Аристов, В. М. Тормышев; Под ред. Е. Н. Савинова, В. Н. Пармона. Новосибирск, 1997.

Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: Высш. Шк., 1984.

Денисов Е. Т., Саркисов О. М., Лихтенштейн Г. И. Химическая кинетика. М.: Химия, 2000.

Романовский Б. В. Основы химической кинетики. М.: Экзамен, 2006.

Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и массопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987.

Эйринг Г., Лин С. Г., Лин С. М. Основы химической кинетики. М.: Мир, 1983.

Денисов Е. Т. Кинетика гомогенных химических реакций. М.: Высш. шк., 1988.

Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974.

Панченков Г. М., Лебедев В. П. Химическая кинетика и катализ. М.: Химия, 1974.

Семенов Н. Н. Цепные реакции. М.: Наука, 1986.

Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958.

Энтелис С. Г., Тигер Р. П. Кинетика реакций в жидкой фазе. Количественный учет влияния среды. М.: Химия, 1973.

Романовский Б. В. Основы химической кинетики, М.: Экзамен, 2006.

Masel R. I. Chemical kinetics and catalysis. Wiley-Interscience, New York, 2001.

Arnaut L., Formosino S., Burrows H. Chemical kinetics. From molecular structure to chemical reactivity. Elsevier, Amsterdam, 2007.

K.J. Laidler, Glossary of terms used in chemical kinetics, including reaction dynamics, *Pure & Applied Chemistry*, 1996, v. 68, No. 1, pp. 149-192.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Методические указания по использованию системы ИКИ..	3
Программа курса лекций по химической кинетике для студентов 3-го курса ФЕН НГУ	6
Программа семинаров по химической кинетике для студентов 3-го курса ФЕН НГУ	13
Основные формулы, определения, алгоритмы решения задач.....	16
1. Формальная кинетика.....	16
1.1. Основные определения.....	13
1.2. Уравнения кинетических кривых простых реакций...	18
1.3. Сложные реакции.....	20
1.3.1. Обратимые реакции.....	20
1.3.2. Последовательные реакции.....	21
1.3.3. Параллельные реакции.....	21
1.4. Метод стационарных концентраций.....	22
1.5. Метод квазиравновесного приближения.....	23
1.6. Обратная задача кинетики.....	23
1.7. Реакции при постоянном давлении.....	25
1.8. Реакции в открытых системах.....	26
1.8.1. Реактор идеального (полного) смешения (РИС)...	27
1.8.2. Реактор идеального вытеснения (РИВ).....	28
2. Расчет констант скорости химических реакций.....	30
2.1. Теория столкновений (соударений).....	30
2.2. Теория активированного комплекса.....	32
2.2.1. Статистическая формулировка основного уравнения теории активированного комплекса.....	34
2.2.2. Термодинамическая формулировка основного уравнения теории теории активированного комплекса.....	38
2.2.3. Вариационная теория активированного комплекса	39
2.2.4. Туннельные эффекты	40
2.3. Кинетический изотопный эффект (КИЭ).....	42
2.4. Реакции в жидкости.....	44
2.4.1. Законы диффузии.....	44
2.4.2. Диффузионно контролируемая бимолекулярная реакция в жидкости.....	45
2.4.3. Клеточный эффект.....	46

2.4.4. Влияние среды на скорость реакции.....	46
2.4.4.1. Первичный солевой эффект.....	47
2.4.4.2. Вторичный солевой эффект.....	48
2.4.4.3. Влияние диэлектрической постоянной ϵ	48
2.5. Корреляционные соотношения.....	49
2.5.1. Линейные соотношения свободных энергий.....	49
2.5.2. Компенсационный эффект.....	51
2.5.3. Квадратичные соотношения свободных энергий:	51
уравнение Маркуса	
2.6. Мономолекулярные реакции.....	52
3. Реакции радикалов. Цепные реакции.....	53
3.1. Неразветвленные цепные реакции.....	54
3.2. Разветвленные цепные реакции.....	57
3.3. Цепные реакции с вырожденным разветвлением це-	
пи.....	59
3.4. Цепные реакции с энергетическим разветвлением це-	
пи.....	60
3.5. Тепловой взрыв.....	48
4. Инициирование.....	61
4.1. Химическое инициирование (индукция).....	61
4.2. Фотохимические реакции.....	62
4.3. Радиационно-химические реакции.....	64
5. Катализ.....	64
5.1. Гомогенный катализ.....	65
5.2. Ферментативный катализ.....	67
5.3. Гетерогенный катализ.....	68
6. Автокаталитические и колебательные реакции.....	70
6.1. Автокаталитические реакции.....	70
6.2. Исследование на устойчивость стационарных состоя-	
ний по Ляпунову.....	70
7. Диабатические реакции.....	73
8. Реакции переноса электрона.....	73
9. Теория графов для описания сложных реакций.....	73
10. Основы макрокинетики.....	77
11. Теория подобия.....	7
ТИПОВЫЕ ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕ-	
НИЯ.....	80
Блок 1. Формальная кинетика.....	80

Блок 2. Расчет констант скоростей реакций.....	86
Блок 3. Цепные реакции. Инициирование и катализ.....	90
Приложение 1: Математический аппарат химической кинетики	97
Приложение 2: Численные методы в химической кинетике	101
Приложение 3: Фундаментальные физико-химические постоянные	102
Библиографический список.....	103

Учебное издание

*Воронцов Александр Валерьевич,
Окунев Алексей Григорьевич*

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ФОРМУЛЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Методическое пособие

Ответственный редактор
Л. Н. Зеленина
Редактор С. В. Исакова
Оригинал-макет Н. В. Ложкиной

Подписано в печать 12.12.2009 г.
Формат 60 x 84 ¹/₁₆. Офсетная печать.
Уч.-изд. л. 5,5. Усл. печ. л. 5,1. Тираж 150 экз. Заказ № .

Редакционно-издательский центр НГУ
630090, Новосибирск-90, ул Пирогова, 2.