

А.А. Федорова, М.П. Немцева

***ТЕОРИИ ЭЛЕМЕНТАРНОГО ХИМИЧЕСКОГО АКТА.
КИНЕТИКА ЦЕПНЫХ И ФОТОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ.
КАТАЛИЗ***

Курс лекций по физической химии

Учебное пособие

Иваново
2019

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Ивановский государственный химико-технологический университет

А.А. Федорова, М.П. Немцева

***ТЕОРИИ ЭЛЕМЕНТАРНОГО ХИМИЧЕСКОГО АКТА.
КИНЕТИКА ЦЕПНЫХ И ФОТОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ.
КАТАЛИЗ***

Курс лекций по физической химии

Учебное пособие

Иваново 2019

Федорова, А.А.

Теории элементарного химического акта. Кинетика цепных и фотохимических реакций. Катализ. Курс лекций по физической химии: учеб. пособие/ А.А. Федорова, М.П. Немцева; Иван. гос. хим.-технол. ун-т.– Иваново, 2019. – 95 с.

Учебное пособие включает содержание лекций по физической химии, которые относятся ко второй части дисциплины. Данное издание является продолжением учебного пособия «Электрохимия. Формальная кинетика. Кинетика сложных реакций», и в частности, раздела рабочей учебной программы «Химическая кинетика и катализ».

В учебном пособии подробно рассмотрены основные теоретические понятия и постулаты по темам «Теории элементарного химического акта. Кинетика цепных и фотохимических реакций. Катализ». В курсе лекций также приведены выводы и анализ основных уравнений, необходимых при решении практических задач, вопросы для самоконтроля и список литературы для углубленного самостоятельного изучения дисциплины.

Предназначено для студентов направлений подготовки «Химическая технология», «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии», «Биотехнология», «Продукты питания из растительного сырья», «Материаловедение и технологии материалов» дневного отделения ИГХТУ. Материал, изложенный в настоящем пособии, может быть полезен иностранным студентам для более быстрого освоения предмета, а также аспирантам и молодым преподавателям, специализирующимся в области физической химии.

Табл. 3. Ил. 16. Библиогр.: 9 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Ивановского государственного химико-технологического университета.

Рецензенты:

проблемная научно-исследовательская лаборатория феррогидродинамики Ивановского государственного энергетического университета; доктор химических наук, профессор Н.И. Гиричева (ФГБОУ ВО Ивановский государственный университет)

© Федорова, А.А., М.П. Немцева, 2019

© ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», 2019

Введение

Отведенный для лекций по физической химии объем аудиторной нагрузки часто не позволяет преподавателю подробно рассмотреть некоторые вопросы и термины, привести выводы и анализ ряда уравнений. В связи с этим обучающиеся вынуждены разбираться в этих вопросах самостоятельно, что не всегда приводит к положительному результату. В связи с этим для успешного освоения студентами бакалавриата основ дисциплины «Физическая химия» необходимо ее методическое обеспечение, в том числе переработка и адаптация изложенного в учебной литературе материала.

Предлагаемый курс лекций включает расширенный лекционный материал второй части курса «Физическая химия» и рассматривает нижеследующие темы, относящиеся к разделу рабочей учебной программы по физической химии «Модуль 4. Химическая кинетика и катализ».

- *Теории элементарного химического акта.* В разделе разобраны теории Аррениуса, активных соударений, активированного комплекса и причины влияния температуры на скорость химической реакции, а также понятие энергии активации и методы её определения. Описаны допущения и обоснование этих теорий, их достоинства и недостатки, приведены выводы и анализ основных уравнений. Рассмотрено применение теоретических представлений для описания реакций в растворах, уравнение Бренстеда-Бьеррума и особенности кинетики реакций с участием ионов.
- *Кинетика цепных и фотохимических реакций.* В разделе рассмотрены особенности, основные понятия и характеристики указанных реакций, а также подробно разобраны их стадии и кинетические закономерности.
- *Катализ.* В разделе уделено внимание особенностям (специфичность, активность, избирательность, селективность, модификация), механизмам и кинетическим закономерностям гомогенного окислительно-восстановительного и кислотно-основного, ферментативного и гетерогенного катализа. Разобраны принципы каталитического действия и причины изменения энергии и энтропии активации в присутствии катализатора.

Во всех разделах представлены и проанализированы уравнения, которые необходимы при решении практических задач, с пояснениями входящих в них величин. По окончании разделов приведены вопросы для самоконтроля, что предусматривает возможность закрепления теоретических знаний.

Настоящее издание является продолжением учебного пособия «Электрохимия. Формальная кинетика. Кинетика сложных реакций», разделы которого также относятся ко второй части курса «Физическая химия», поэтому для удобства пользования материалом сохранена сквозная нумерация разделов, уравнений, рисунков, таблиц и сносок, и данная публикация начинается с темы «Раздел 4. Химическая кинетика и катализ».

Учебное пособие предназначено для студентов очной и заочной форм обучения бакалавриата направлений подготовки «Биотехнология», «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии», «Материаловедение и технологии материалов», «Химическая технология» и «Продукты питания из растительного сырья».

ЛЕКЦИЯ 8

РАЗДЕЛ 4. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

4.4. Влияние температуры на скорость химической реакции

Для простых реакций с ростом температуры порядок реакции не меняется, а скорость увеличивается. Как правило, от температуры в первую очередь зависит константа скорости.

Правило Вант-Гоффа

Первая попытка описать влияние температуры была сделана Я. Х. Вант-Гоффом, сформулировавшим эмпирическое правило для простых реакций в растворах: при повышении температуры на каждые 10 градусов константа скорости химической реакции увеличивается в 2÷4 раза. Математически *правило Вант-Гоффа* можно записать следующим образом:

$$\gamma = \frac{k_{T_1+10}}{k_{T_1}} \text{ или } k_{T_2} = k_{T_1} \gamma^{\frac{T_2-T_1}{10}} .$$

Температурный коэффициент Вант-Гоффа $\gamma=(2\div 4)$ показывает во сколько раз увеличивается константа скорости (или скорость реакции при одинаковых концентрациях реагентов) при повышении температуры на каждые 10 градусов.

Однако правило Вант-Гоффа применимо лишь в узком температурном интервале температур, поскольку коэффициент γ также зависит от температуры. Кроме того, при очень высоких и очень низких температурах величина γ стремится к единице. Ввиду недостатков правила Вант-Гоффа для описания зависимости константы скорости химической реакции от температуры чаще используется уравнение Аррениуса.

Уравнение Аррениуса. Энергия активации

С. Аррениус на основании экспериментальных данных установил, что зависимость скорости простой реакции в газовой фазе от температуры описывается уравнением:

$$\ln k = B + A \frac{1}{T}.$$

В этом эмпирическом уравнении коэффициенты A и B являются величинами постоянными и не зависят от температуры. Далее будет показано, что они имеют определенный физический смысл, и уравнение может быть представлено в виде:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}. \quad (4.44)$$

Очевидно, что $B = \ln k_0$ и $A = -\frac{E_a}{R}$. После потенцирования уравнения (4.44)

получим:

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}. \quad (4.45)$$

Представленные выражения отвечают *уравнению Аррениуса* в логариф-

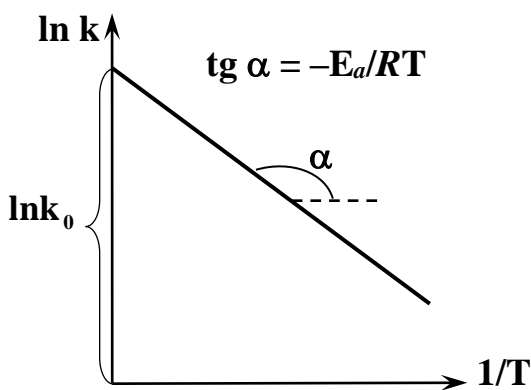


Рис. 4.15. Определение энергии активации по температурной зависимости константы скорости

мической (линейной) форме (4.44) и в экспоненциальном виде (4.45). Коэффициент k_0 называют *предэкспоненциальным множителем*, а величину E_a — энергией активации. Приведем одну из трактовок этого понятия: *энергия активации* — это избыток энергии по сравнению со средней энергией исходной системы при данной температуре, которой должны обладать молекулы,

чтобы их взаимодействие закончилось химическим актом.

Исходя из уравнения (4.44), энергию активации можно определить, используя экспериментальную зависимость константы скорости реакции от температуры. E_a можно рассчитать аналитически по уравнению:

$$E_a = \frac{R \ln \left(\frac{k_{T_1}}{k_{T_2}} \right) T_1 T_2}{T_2 - T_1}. \quad (4.46)$$

Возможно использование графического метода в соответствии с рис. 4.15. Предэкспоненциальный множитель k_0 может быть определен по известной энергии активации с использованием уравнений (4.44) или (4.45), или по графику зависимости $\ln k=f(1/T)$ (рис. 4.15).

4.5. Теории элементарного акта химического взаимодействия

Большинство химических реакций являются сложными многостадийными процессами, включающими несколько элементарных актов, совокупность которых представляет стехиометрический или интимный механизм реакции. Задача раскрытия стехиометрического механизма процесса и элементарного химического акта, как его составляющей, остается нерешенной. Попытка разрешить эту проблему предпринималась при создании теорий элементарного акта химического взаимодействия. Разработка подобных теоретических представлений также обусловлена необходимостью выявления причин зависимости скорости от условий проведения реакции (температуры, природы и состава растворителя и катализатора) с использованием данных о строении молекул реагирующих веществ.

В разделе 4.1.1 отмечено, что элементарный акт химического превращения частиц (атомов, молекул, радикалов, ионов) исходных веществ в частицы продуктов реакции протекает с преодолением одного энергетического барьера, высота которого определяется природой реагирующих веществ. Для преодоления этого барьера молекулы исходных веществ должны обладать избыточной энергией, т.е. находиться в возбужденном или активном состоянии.

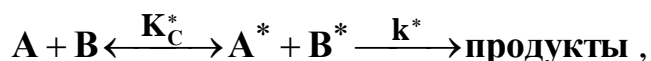
4.5.1. Теория Аррениуса

Исторически первой теорией элементарного химического акта была *теория Аррениуса*, в основу которой было положено предположение о том, что реакция протекает через стадию образования «активных» или возбужденных молекул. Основное уравнение теории выведено для протекающей в газовой фазе реакции типа $A + B \xrightarrow{k} \text{продукты}$ с использованием ряда допущений.

Допущения теории Аррениуса

➤ Химическое взаимодействие возможно только между «активными» молекулами реагентов, обладающими избыточной энергией, поглощенной извне.

➤ Реакция протекает по схеме двустадийного последовательного процесса:



здесь A^* и B^* – «активные» молекулы, способные к дальнейшему превращению в продукты реакции.

➤ Процесс активации является обратимым. В процессе быстро устанавливается равновесие, которое определяется константой равновесия K_C^* :

$$K_C^* = \frac{C_A^* C_B^*}{C_A C_B}. \quad (4.47)$$

➤ «Активные» молекулы превращаются только в продукты реакции в медленной необратимой стадии с константой скорости k^* . Скорость этой стадии определяет общую скорость процесса.

$$r = k^* C_A^* C_B^*. \quad (4.48)$$

➤ Принято, что k^* не зависит от температуры.

Вывод уравнения Аррениуса

Рассмотрим вывод уравнения Аррениуса на основании данных положений. Преобразуем уравнение (4.48) с учетом того, что согласно формуле (4.47)

$$C_A^* C_B^* = K_C^* C_A C_B.$$

$$r = k^* C_A^* C_B^* = k^* K_C^* C_A C_B.$$

Запишем кинетическое уравнение для рассматриваемой реакции взаимодействия A и B с константой скорости k :

$$r = k C_A C_B.$$

Сопоставление двух последних выражений показывает, что $k = k^* K_C^*$. В результате логарифмирования и дифференцирования данного выражения, с учетом того, что $k^* = f(T)$, получим:

$$\ln k = \ln k^* + \ln K_C \text{ и}$$

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{d \ln K_C^*}{dT}. \quad (4.49)$$

Зависимость константы равновесия от температуры описывает уравнение изохоры:

$$\frac{d \ln K_C^*}{dT} = \frac{\Delta U^*}{RT^2}, \quad (4.50)$$

здесь ΔU^* – тепловой эффект образования 1 моль «активных» молекул, которую Аррениус обозначил как энергию активации E_a . Из уравнений (4.49) и (4.50), заменив ΔU^* величиной E_a , получим уравнение Аррениуса в дифференциальной форме:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}. \quad (4.51)$$

С учетом того, что согласно теории $E_a \neq f(T)$, проинтегрируем дифференциальное уравнение Аррениуса (4.51).

$$\int d \ln k = \frac{E_a}{R} \int \frac{dT}{T^2}.$$

Взяв неопределенный интеграл с постоянной интегрирования $\ln k_0$, получим выражение, полностью совпадающее с уравнением Аррениуса в линейном виде (4.44):

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}.$$

В данном случае величина $\ln k_0$ не имеет физического смысла. Следует отметить, что согласно Аррениусу предэкспоненциальный множитель k_0 не зависит от температуры.

Значимость и недостатки теории Аррениуса

Теория Аррениуса стала первой попыткой раскрытия механизма элементарного химического акта, имеет большое практическое значение и довольно широко применяется при описании кинетики простых реакций. Способы определения E_a и k_0 по температурной зависимости константы скорости с исполь-

зованием данной теории описаны ранее. Однако она не лишена существенных недостатков.

➤ Для сложных реакций уравнение может не оправдаться ввиду необоснованности и противоречивости ряда допущений. Например, положения о том, что «активные» молекулы превращаются только в продукты реакции, а также о независимости k^* от температуры.

➤ Экспериментально установлено, что величины E_a и k_0 могут зависеть от температуры.

➤ Теоретически невозможно рассчитывать энергию активации химической реакции, ее значения получают лишь обработкой экспериментальных данных.

➤ Теория не раскрывает физического смысла k_0 .

4.5.2. Теория активных соударений

Попытка учесть основные недостатки теории Аррениуса была предпринята в *теории активных соударений* (ТАС). В данной теории предполагается, что для осуществления элементарного химического акта молекулы должны сблизиться на определенное расстояние и столкнуться, т.е. химическая реакция будет протекать за счет соударений молекул. Однако число столкновений молекул в единице объема реакционного пространства столь велико, что если бы каждое столкновение приводило к химическому взаимодействию частиц, все реакции протекали бы практически мгновенно. Следовательно, не все столкновения приводят к химической реакции, поскольку кинетическая энергия поступательного движения сталкивающихся молекул может затрачиваться как на преодоление энергетического барьера процесса, так и переходить во внутримолекулярные виды движения (вращательное, колебательное и пр.).

Основные положения ТАС

➤ Элементарный акт химического превращения ($A + B \longrightarrow \text{продукты}$) осуществляется лишь при двойных соударениях молекул реагентов. Под соударением понимается любое касание молекул друг с другом.

➤ Молекулы рассматриваются как сферы с радиусами r_A и r_B . Соударение

произойдет, если молекулы попадут в воображаемый цилиндр с радиусом $\sigma_{AB} = r_A + r_B$ и сечением с площадью $S = \pi \sigma_{AB}^2$.

➤ Не каждое соударение заканчивается химическим актом. Для того чтобы это произошло, реагирующие молекулы должны обладать энергией равной или большей, чем энергия активации. Такие *столкновения* называются *активными*. Повышенная энергия необходима частицам для преодоления сил отталкивания электронных оболочек и ослабления химических связей в исходных молекулах и перевода их в более высокое энергетическое состояние.

В ТАС энергией активации (E^{TAC}) принято считать минимальную избыточную энергию по сравнению со средней энергией исходных молекул, которой они должны обладать, чтобы их столкновение закончилось актом химического взаимодействия.

➤ Молекулы должны быть сориентированы относительно друг друга реакционноспособными группами, чтобы при столкновении молекул взаимодействие происходило мгновенно.

➤ Скорость реакции пропорциональна числу соударений Z_0 , происходящих в единице объема реакционного пространства в единицу времени.

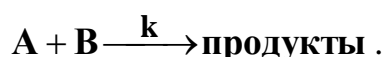
➤ Число активных соударений Z^* определяется статистикой Максвелла-Больцмана, которое в ходе химической реакции не нарушается. Значит скорость распределения молекул по энергиям значительно выше скорости реакции.

Согласно статистики Максвелла-Больцмана число активных соударений, т.е. число соударений молекул с энергией равной или большей, чем энергия активации ($E \geq E^{TAC}$), составит:

$$Z^* = Z_0 e^{-\frac{E^{TAC}}{RT}} . \quad (4.52)$$

Вывод основного уравнения ТАС

Рассмотрим вывод основного уравнения теории активных соударений для бимолекулярной реакции, протекающей в газовой фазе:



Для вывода уравнения выделим в пространстве воображаемый цилиндр объемом $V=S\ell$ (рис. 4.16). За длину цилиндра ℓ примем путь, который реагирующие молекулы проходят навстречу друг другу до соударения в единицу времени, т.е. сумму их линейных скоростей движения $\ell=u_A+u_B$.

Согласно молекулярно-кинетической теории газов сумма линейных скоростей движущихся частиц определяется как

$$u_A + u_B = \left[\frac{8RT}{\pi m^*} \right]^{1/2}, \quad (4.53)$$

где m^* – приведенная масса молекул $m^* = \frac{(m_A m_B)}{m_A + m_B}$.

Тогда объем воображаемого цилиндра с учетом (4.53) будет равен:

$$V = S\ell = \pi \sigma_{AB}^2 \left[\frac{8RT}{\pi m^*} \right]^{1/2} = \sigma_{AB}^2 \left[\frac{8\pi RT}{m^*} \right]^{1/2}. \quad (4.54)$$

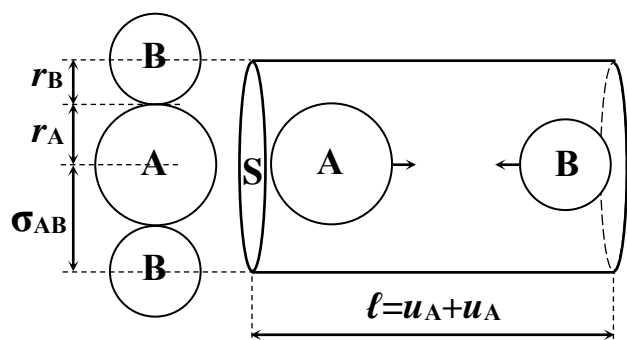


Рис. 4.16. Элемент объема реакционного пространства, в котором происходит соударение реагирующих молекул

Величина $\sigma_{AB} = r_A + r_B = \frac{d_A + d_B}{2}$

называется эффективным диаметром соударений и является, по сути, средней арифметической величиной между газокинетическими диаметрами реагирующих молекул d_A и d_B . Последние определяются по зависимости вязкости газов от

температуры по формуле Гордона Б. Сазерленда.

При содержании молекул в единице объема (1 см^3) N_i общее число соударений определяется как $Z_0 = VN_A N_B$. С учетом уравнения (4.54), получим:

$$Z_0 = \sigma_{AB}^2 \left[\frac{8\pi RT}{m^*} \right]^{1/2} N_A N_B. \quad (4.55)$$

Объединив формулы (4.52) и (4.55), выразим число активных соударений молекул, совершающихся в единицу времени (с).

$$Z^* = \sigma_{AB}^2 \left[\frac{8\pi RT}{m^*} \right]^{1/2} N_A N_B e^{-\frac{E^{TAC}}{RT}}. \quad (4.56)$$

По физическому смыслу величина Z^* равна числу молекул, прореагировавших в результате активных соударений в единицу времени, т.е. определяет скорость реакции:

$$Z^* = -\frac{dN_i}{d\tau}. \quad (4.57)$$

Сопоставив формулы (4.56) и (4.57), получим уравнение для скорости, например, для вещества А.

$$-\frac{dN_A}{d\tau} = \sigma_{AB}^2 \left[\frac{8\pi RT}{m^*} \right]^{1/2} N_A N_B e^{-\frac{E^{TAC}}{RT}}.$$

Выразим число молекул в 1 см³ через молярные концентрации реагентов C_A и C_B [моль/л] и через число Авогадро N_a :

$$N_i = \frac{C_i N_a}{1000}.$$

Тогда уравнение для скорости реакции с размерностью в [моль/(л·с)] запишем в виде:

$$r = -\frac{dC_A}{d\tau} = \sigma_{AB}^2 \left[\frac{8\pi RT}{m^*} \right]^{1/2} \frac{N_a}{1000} e^{-\frac{E^{TAC}}{RT}} C_A C_B.$$

Сопоставив его с кинетическим уравнением для бимолекулярной реакции по закону действующих масс $r = -\frac{dC_A}{d\tau} = k C_A C_B$, можно сделать вывод, что

$$k = \sigma_{AB}^2 \left[\frac{8\pi RT}{m^*} \right]^{1/2} \frac{N_a}{1000} e^{-\frac{E^{TAC}}{RT}} \quad \text{или} \quad k = \sigma_{AB}^2 \left[\frac{8\pi R}{m^*} \right]^{1/2} \frac{N_a}{1000} T^{1/2} e^{-\frac{E^{TAC}}{RT}} \quad (4.58)$$

Выражение (4.58) представляет собой основное уравнение ТАС.

ЛЕКЦИЯ 9

Анализ уравнения ТАС

Сопоставление полученного выражения (4.58) с уравнением Аррениуса (4.45) позволяет придать физический смысл предэкспоненциальному множителю – это общее число соударений, совершающихся за 1 секунду при концентрации реагирующих веществ 1 моль/л.

$$k_0^{\text{TAC}} = \sigma_{\text{AB}}^2 \left[\frac{8\pi R}{m^*} \right]^{1/2} \frac{N_a}{1000} T^{1/2}. \quad (4.59)$$

Таким образом, в отличие от теории Аррениуса, согласно ТАС предэкспоненциальный множитель зависит от температуры – $k_0^{\text{TAC}} = f(T^{1/2})$.

Обозначим в уравнении (4.58) все величины, не связанные с температурой как **const**, и прологарифмируем его, а затем проведем дифференцирование по температуре:

$$\ln k = \ln(\text{const}) + \frac{1}{2} \ln T - \frac{E^{\text{TAC}}}{RT} \quad \text{и} \quad \frac{d \ln k}{dT} = 0,5 \frac{1}{T} + \frac{E^{\text{TAC}}}{RT^2},$$

$$\text{где } \text{const} = \sigma_{\text{AB}}^2 \left[\frac{8\pi R}{m^*} \right]^{1/2} \frac{N_a}{1000}.$$

Сопоставив результат дифференцирования с уравнением Аррениуса в дифференциальной форме (4.51), делаем вывод, что $\frac{E_a}{RT^2} = 0,5 \frac{1}{T} + \frac{E^{\text{TAC}}}{RT^2}$ и, соответственно, $E_a = 0,5RT + E^{\text{TAC}}$. Поскольку при температуре $T \leq 1000$ К величина $0,5RT \approx 4$ кДж/моль, можно считать, что $E_a \approx E^{\text{TAC}}$, и представить уравнение ТАС в экспоненциальной форме, отвечающей уравнению Аррениуса (4.45).

Критерий проверки теории – это эксперимент. Практика показала, что в ряде случаев вычисленные по уравнению (4.59) значения предэкспоненциального множителя хорошо согласуются с экспериментально определенными величинами. Но существуют реакции, для которых опытные и теоретические значения k_0 отличаются на несколько порядков, и могут быть как больше, так и меньше опытных. Чтобы учесть данный факт, был введен поправочный множи-

тель – *стерический фактор* p . Он учитывает пространственную ориентацию молекул реакционноспособными группами по отношению друг к другу в момент столкновения и длительность нахождения частиц в сближенном состоянии. С учетом стерического фактора уравнение для константы скорости по ТАС имеет вид:

$$k = p \sigma_{AB}^2 \left[\frac{8\pi RT}{m^*} \right]^{1/2} \frac{N_a}{1000} e^{-\frac{E^{TAC}}{RT}}$$

и с учетом (4.59) $k = p k_0^{TAC} e^{-\frac{E^{TAC}}{RT}}$. (4.60)

Классификация реакций по величине стерического фактора:

- $p \approx 1$ – благоприятная ориентация молекул, такие реакции называют «*нормальными*»;
- $p < 1$ – неблагоприятная ориентация молекул, такие реакции называют «*медленными*»;
- $p > 1$ – благоприятная ориентация молекул, такие реакции называют «*быстрыми*». Подобные реакции трудно объяснить с позиций ТАС, так как внутримолекулярные виды движения, не учитываемые в теории, могут благоприятствовать преодолению энергетического барьера.

Более подробно классификация реакций с учетом стерического фактора будет рассмотрена в теории активированного комплекса.

Значимость и недостатки ТАС

Теория активных соударений внесла существенный вклад в раскрытие механизма элементарного химического акта.

- Теория придает разумный смысл механизму акта химического взаимодействия, совершаемому в результате столкновения активных молекул.
- Теория объясняет повышение скорости реакции с ростом температуры за счет увеличения числа активных соударений.
- Теория раскрывает физический смысл предэкспоненциального множителя и позволяет рассчитывать его на основании данных о строении молекул.

Однако, несмотря на несомненные достоинства, теория активных соуда-

рений обладает рядом недостатков.

- Теория схематична и рассматривает химический акт как процесс мгновенный, а не протекающий во времени.
- Теория не дает возможности теоретического расчета энергии активации.
- Стерический фактор введен в основное уравнение ТАС без раскрытия его физического смысла и не может быть рассчитан теоретически.
- Теория не объясняет влияния растворителя и катализатора на константу скорости химической реакции.

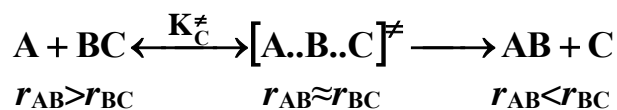
4.5.3. Теория активированного комплекса

Несмотря на объяснение зависимости скорости химической реакции от температуры теорией активных соударений, остался ряд вопросов, касающихся механизма элементарного химического акта. В частности, теория активных соударений неприменима для частиц, форма которых значительно отличается от сферической, и не раскрывает причин зависимости скорости реакции от природы растворителя и катализатора. Эти и ряд других вопросов рассматривает *теория активированного комплекса (ТАК) или теория переходного состояния.*

Основные положения ТАК

- Всякий элементарный химический акт не мгновенен, а протекает в течение времени, которое требуется для перестройки связей – исчезновению отдельных связей в исходных молекулах и образованию новых связей в молекулах продуктов.
- Образование активированного комплекса протекает *адиабатически*, т.е. не сопровождается поглощением энергии извне и переходом электронов из основного состояния в возбужденное.
- Перестройка связей сопровождается изменением межъядерных расстояний (r) и образованием *активированного комплекса (переходного состояния)*, в котором отсутствуют устойчивые химические связи. Совокупность всех изменений межъядерных расстояний называют *путем* или *координатой реакции*. Например, для бимолекулярной реакции $A + BC \longrightarrow AB + C$, протекающей в

газовой фазе, процесс с учетом образования активированного комплекса $[A..B..C]^\ddagger$ можно представить схемой:



➤ При взаимодействии молекул потенциальная энергия системы, движущейся по координате реакции, сначала возрастает, а затем уменьшается. Максимум энергии отвечает активированному комплексу.

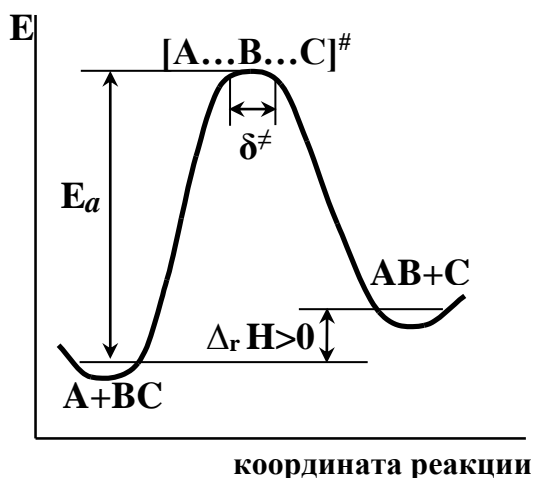


Рис. 4.17. Потенциальная кривая химической реакции

Энергия в любой момент времени характеризуется точкой на поверхности потенциальной энергии в многомерном пространстве. Следовательно, и элементарный химический акт, описывается движением системы на этой поверхности. Линия, по которой движется реагирующая система на поверхности потенциальной энергии, отвечающая минимальным энергетическим затратам, соответствует

пути реакции. Если многомерную диаграмму потенциальной энергии расщечь по такой линии, то получим представленную на рис. 4.17 энергетическую диаграмму химической реакции, или ее *потенциальную кривую*. Таким образом, одна из колебательных степеней свободы вырождается в дополнительную, четвертую поступательную степень свободы движения активированного комплекса по координате реакции.

➤ При преодолении энергетического барьера на потенциальной кривой активированный комплекс проходит путь δ^\ddagger за время жизни τ^\ddagger . Тогда среднюю скорость движения частицы в одном направлении \bar{u} можно определить в соответствии с классической механикой:

$$\bar{u} = \frac{\delta^\ddagger}{\tau^\ddagger}. \quad (4.61)$$

Следует обратить внимание на принципиальные *отличия активированно-*

го комплекса от промежуточного продукта реакции.

➤ Активированный комплекс – это не промежуточное соединение, а переходное состояние, в нем отсутствуют устойчивые химические связи, т.к. электронная плотность постоянно перераспределяется между ядрами.

➤ Активированный комплекс обладает максимальной потенциальной энергией, а образованию промежуточного соединения соответствует минимум на потенциальной кривой.

➤ Активированный комплекс неустойчив, его время жизни крайне мало – $\tau^\ddagger = 10^{-12} \div 10^{-14}$ с. Он не может быть выделен в чистом виде, в отличие от промежуточного соединения.

➤ С учетом дополнительной степени свободы движения по координате реакции активированный комплекс имеет **4** поступательные степени свободы движения, в то время как у молекулы **ABC** их **3**.

Вывод основного уравнения ТАК

Согласно молекулярно-кинетической теории газов средняя скорость движения частицы в одном направлении равна:

$$\bar{u} = \left[\frac{k_B T}{2\pi m^\ddagger} \right]^{1/2},$$

где k_B – постоянная Больцмана, m^\ddagger – приведенная масса активированного комплекса.

Сопоставляя последнее выражение и соотношение (4.61), получим:

$$\left[\frac{k_B T}{2\pi m^\ddagger} \right]^{1/2} = \frac{\delta^\ddagger}{\tau^\ddagger}. \quad (4.62)$$

В теории активированного комплекса принимается, что на первой стадии, протекающей обратимо и с высокими скоростями, устанавливается равновесие, характеризуемое константой K_C^\ddagger .

$$K_C^\ddagger = \frac{C^\ddagger}{C_A C_{BC}}, \text{ значит } C^\ddagger = K_C^\ddagger C_A C_{BC}. \quad (4.63)$$

Скорость процесса с одной стороны может быть определена согласно ки-

нетическому закону действующих масс по уравнению:

$$r = kC_A C_{BC}.$$

С другой стороны, активированный комплекс медленно в лимитирующей второй стадии разлагается с образованием только продуктов реакции. Тогда скорость реакции в целом будет определяться скоростью разложения активированного комплекса со временем жизни τ^\ddagger по следующему соотношению, которое с учетом (4.63) преобразуется к виду:

$$r = \frac{C^\ddagger}{\tau^\ddagger} = \frac{K_C^\ddagger}{\tau^\ddagger} C_A C_{BC}.$$

Сопоставление двух последних выражений свидетельствует о том, что

$$k = \frac{K_C^\ddagger}{\tau^\ddagger}. \quad (4.64)$$

Для вывода уравнения в теории активированного комплекса используют положения статистической термодинамики.² В настоящем курсе рассмотрим упрощенный подход к получению основного уравнения ТАК.

Выразим константу равновесия образования активированного комплекса K_C^\ddagger через статистическую сумму по состояниям дополнительной поступательной степени свободы движения активированного комплекса по координате реакции – $Q_{\text{пост}}$ и константу равновесия образования в обратимой стадии гипотетической трехатомной молекулы ABC , подобной активированному комплексу, но не имеющей дополнительной поступательной степени свободы – K_C .

$$K_C^\ddagger = K_C Q_{\text{пост}}^\ddagger. \quad (4.65)$$

Запишем сумму по состояниям дополнительной поступательной степени свободы движения активированного комплекса по координате реакции:

$$Q_{\text{пост}}^\ddagger = \left[\frac{2\pi m^\ddagger k_B T}{h^2} \right]^{1/2} \delta^\ddagger. \quad (4.66)$$

Комбинация уравнений (4.64), (4.65) и (4.66) дает:

²Данный курс не предусматривает изучение раздела «Статистическая термодинамика». Ознакомиться с ее основными положениями и терминами можно самостоятельно в учебниках [1] и Буданов, В.В. Химическая термодинамика/ В.В. Буданов, А.И. Максимов. – М.: Академкнига, 2007. – 311с.

$$k = \frac{K_C Q_{\text{пост}}^\ddagger}{\tau^\ddagger} = K_C \left[\frac{2\pi m^\ddagger k_B T}{h^2} \right]^{1/2} \frac{\delta^\ddagger}{\tau^\ddagger}.$$

И далее, используя (4.62), получим:

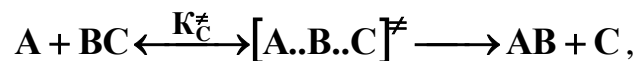
$$k = K_C \left[\frac{2\pi m^\ddagger k_B T}{h^2} \right]^{1/2} \frac{\delta^\ddagger}{\tau^\ddagger} = K_C \left[\frac{2\pi m^\ddagger k_B T}{h^2} \right]^{1/2} \left[\frac{k_B T}{2\pi m^\ddagger} \right]^{1/2} = K_C \frac{k_B T}{h}.$$

Таким образом, уравнение ТАК имеет вид:

$$k = \frac{k_B T}{h} K_C. \quad (4.67)$$

Множитель K_C в уравнении (4.67) учитывает отличие активированного комплекса $[A..B..C]^\ddagger$ от трехатомной молекулы ABC с учетом положений статистической термодинамики.

Существует большая вероятность того, что адиабатическое приближение не будет соблюдаться. Кроме того, в соответствии с допущением ТАК о возможности превращения активированного комплекса только в продукты реакции возникает противоречие со схемой



предполагающей возможность его превращения в исходные реагенты. Для учета данных фактов в уравнение (4.67) введен *трансмиссионный коэффициент* χ , который отражает долю молекул, не преодолевших энергетический барьер, т.е. вероятность превращения активированного комплекса в начальные вещества.

С учетом трансмиссионного коэффициента уравнение для константы скорости согласно теории ТАК имеет вид:

$$k = \chi \frac{k_B T}{h} K_C. \quad (4.68)$$

Обычно для элементарных реакций в адиабатических условиях $\chi=1$. В большинстве неэлементарных реакций он близок к 1.

4.5.4. Термодинамический аспект теории активированного комплекса

При расчете концентрационной константы в теории активированного комплекса широкое применение получил так называемый термодинамический

аспект, базирующийся на использовании положений химической термодинамики. На основании уравнений нормального сродства, Гиббса-Гельмгольца и уравнения, связывающего концентрационную и стандартную константы равновесия применительно к активированному комплексу $[A..B..C]^\ddagger$:

$$-RT \ln K^0 = \Delta_r G^\ddagger, \Delta_r G^\ddagger = \Delta_r H^\ddagger - T \Delta_r S^\ddagger, K_c = K^0 \left(\frac{P^0}{RT} \right)^{\Delta v},$$

преобразуем уравнение (4.68) для газофазной реакции $A + BC \xrightleftharpoons{K_c^\ddagger} [A..B..C]^\ddagger$:

$$k = \chi \frac{k_B T}{h} \left(\frac{P^0}{RT} \right)^{\Delta v} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}}, \quad (4.69)$$

где Δv – изменение числа моль газообразных веществ при образовании активированного комплекса.

В уравнении (4.69) величины ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger – соответственно тепловой эффект и изменение энтропии при образовании 1 моль активированного комплекса из исходных веществ. Величину ΔS^\ddagger часто называют *энтропией активации*. Для расчета этих величин по следствию из закона Гесса необходимы значения теплоты образования ($\Delta_f H^\ddagger$) и энтропии (S^\ddagger) активированного комплекса. Их можно определить на основании положений статистической термодинамики по данным о строении активированного комплекса (частоты колебаний, межъядерные расстояния).

Анализ уравнения ТАК

Исходя из условия, что $\Delta S^\ddagger \neq f(T)$, обозначим в уравнении (4.69) все величины, не связанные с температурой, как **const**, и прологарифмируем его, а затем проведем дифференцирование по температуре:

$$\ln k = \ln(\text{const}) + \ln T - \Delta v \ln T - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT}$$

$$\text{и } \frac{d \ln k}{dT} = \frac{1 - \Delta v}{T} + \frac{\Delta H^\ddagger}{RT^2}, \quad (4.70)$$

где $\text{const} = \chi \frac{k_B}{h} \left(\frac{P^0}{R} \right)^{\Delta v} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}}$.

Сопоставив (4.70) с уравнением Аррениуса в дифференциальной форме (4.51), получим $\frac{E_a}{RT^2} = \frac{1-\Delta\nu}{T} + \frac{\Delta H^\ddagger}{RT^2}$ и $-\Delta H^\ddagger = -E_a + (1-\Delta\nu)RT$. Тогда выражение (4.69) преобразуется в формулу, известную как уравнение Эйринга:

$$k = \chi \frac{k_B T}{h} \left(\frac{P^0}{RT} \right)^{\Delta\nu} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{1-\Delta\nu} e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (4.71)$$

$$\text{или } k = k_0^{\text{TAK}} e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

$$\text{где } k_0^{\text{TAK}} = \chi \frac{k_B T}{h} \left(\frac{P^0}{RT} \right)^{\Delta\nu} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{1-\Delta\nu}. \quad (4.72)$$

Для реакций в растворах и для мономолекулярных реакций $\Delta\nu=0$ уравнения (4.69) и (4.71) преобразуются к виду:

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

$$k = \chi \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{E_a}{RT}}. \quad (4.73)$$

Поскольку при $T \leq 500 \text{ K}$ величина $RT \approx 4 \text{ кДж/моль}$, исходя из соотношения $E_a = \Delta H^\ddagger + (1-\Delta\nu)RT$ можно считать, что $E_a \approx \Delta H^\ddagger$. Тогда энергию активации можно рассматривать как *тепловой эффект образования 1 моль активированного комплекса* из исходных веществ.

Соотношения (4.71) и (4.73) дают возможность рассчитать экспериментальную величину ΔS^\ddagger по известной энергии активации и константе скорости при заданной температуре.

Для установления физического смысла стерического фактора в уравнении ТАС, сопоставим выражения (4.60) и (4.72).

$$k_0^{\text{TAK}} = p k_0^{\text{TAC}} = \chi \frac{k_B T}{h} \left(\frac{P^0}{RT} \right)^{\Delta\nu} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{1-\Delta\nu}.$$

Очевидно, что $p \sim e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}}$, т.е. стерический фактор определяется величиной энтропии образования активированного комплекса, вследствие чего его назы-

вают *энтропийным фактором*. Рассмотрим классификацию химических реакций с учетом *стерического фактора и энтропии активации*:

➤ $p = 1$ и $\Delta S^\ddagger \approx 0$ – «*нормальные*» реакции. При образовании активированного комплекса порядок в системе не изменяется. Экспериментальные и рассчитанные по уравнению ТАС (4.60) значения предэкспоненциального множителя для «нормальных» реакций близки и имеют значения $10^{11} \div 10^{12} \text{ с}^{-1}$. Для них выполняется эмпирическое правило Вант-Гоффа и коэффициент γ лежит в пределах от 2 до 4.

➤ $p < 1$ и $\Delta S^\ddagger < 0$ – «*медленные*» реакции. Образование активированного комплекса сопровождается упорядочиванием системы. Экспериментальные значения предэкспоненциального множителя для таких реакций менее 10^{11} с^{-1} и отличаются от рассчитанных по уравнению ТАС (4.60). Правило Вант-Гоффа для них не выполняется и коэффициент $\gamma < 2$.

➤ $p > 1$ и $\Delta S^\ddagger > 0$ – «*быстрые*» реакции. Образование активированного комплекса сопровождается разупорядочиванием системы. Экспериментальные значения предэкспоненциального множителя для таких реакций более 10^{12} с^{-1} . Правило Вант-Гоффа для них также не выполняется и коэффициент $\gamma > 4$.

Значимость и недостатки ТАК

Несмотря на экспериментальные трудности в изучении строения активированного комплекса теория активированного комплекса внесла значимый вклад в развитие представлений об элементарном химическом акте.

➤ Показана принципиальная возможность теоретического расчета предэкспоненциального множителя на основании термодинамических функций реакции образования активированного комплекса.

➤ Показана принципиальная возможность теоретического расчета энергии активации как теплового эффекта реакции образования активированного комплекса из исходных веществ.

➤ Раскрыт физический смысл стерического фактора, связанного с энтропией активации.

Основные недостатки ТАК заключаются в следующем:

- При выводе основного уравнения с помощью положений и уравнений химической термодинамики активированный комплекс рассматривается как обычная молекула, что является некорректным.
- Необоснованность введения трансмиссионного коэффициента.

ЛЕКЦИЯ 10

4.6. Применение теоретических представлений для описания реакций в растворах

Одна из важных задач химической кинетики заключается в установлении причин влияния природы и состава растворителя на скорость и стадийность различных реакций. Протекание реакций в растворах сопровождается разнообразными взаимодействиями между молекулами реагентов и растворителя, в результате чего механизм элементарного акта усложняется.

Особенности кинетики реакций в растворах.

➤ Наличие сольватации, которая обычно не меняет стехиометрический механизм реакции и не приводит к появлению новых стадий, однако меняет активационные параметры. При низкой энергии связи «растворитель – растворенное вещество» сольватация может повлиять на термодинамические характеристики образования активированного комплекса (ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger).

➤ Наличие электростатических взаимодействий в растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью и в реакциях с участием заряженных частиц.

➤ В некоторых реакциях растворитель может выступать в качестве катализатора.

Положения теории активных соударений и активированного комплекса справедливы строго для реакций, протекающих в газовой фазе. Однако установлено, что для мономолекулярных реакций переход от газофазных реакций к реакциям в растворах и изменение природы растворителя не приводит к значительному изменению константы скорости. Поэтому в данном случае справедливы положения ТАС и ТАК. При этом формальное применение ТАС к бимолекулярным реакциям неоправданно, поскольку с точки зрения этой теории предэкспоненциальный множитель зависит только от приведенной массы реагентов (m^*), эффективного диаметра соударений (σ) и температуры, а другие параметры не должны влиять на величину k_0 , что часто не согласуется с экспериментальными данными.

4.6.1. Применение теории активированного комплекса к реакциям в растворах

Для объяснения влияния растворителя на скорость химической реакции может быть использована теория активированного комплекса.

Если реакция не сопровождается переносом заряда, то влияние растворителя будет связано с неспецифической сольватацией. В частности, сольватация будет вносить определенный вклад в величины активационных параметров – энергию и энтропию активации. С учетом сольватации получим:

$$\Delta S_{S^\ddagger} = \Delta S^\ddagger + \Delta_{\text{solv}} S^\ddagger, \quad (4.74)$$

$$E_{aS} = E_a + \Delta_{\text{solv}} H^\ddagger, \quad (4.75)$$

здесь символ «**S**» относится к величинам, характеризующим процесс, который протекает в присутствии растворителя; символ «**solv**» относится к величинам, характеризующим сольватацию; величины без символов относятся к процессу без растворителя.

Тогда выражение (4.73) для константы скорости химической реакции, протекающей в жидкой фазе, согласно теории активированного комплекса с учетом (4.74) и (4.75) примет вид:

$$k = \chi \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger + \Delta_{\text{solv}} S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{E_a + \Delta_{\text{solv}} H^\ddagger}{RT}}. \quad (4.76)$$

Анализ уравнения ТАК с учетом сольватации

Проанализируем соотношение (4.76) с позиции возможного взаимодействия растворителя и активированного комплекса, учитывая, что сольватация является экзотермическим процессом ($\Delta_{\text{solv}} H^\ddagger < 0$) и сопровождается снижением энтропии $\Delta_{\text{solv}} S^\ddagger < 0$.

➤ Активированный комплекс сольватируется растворителем сильнее, чем исходные вещества. Сольватация активированного комплекса приведет к понижению энергетического барьера реакции на величину $\Delta_{\text{solv}} H^\ddagger$, как это показано на рис. 4.18, а. Кроме того, будут изменяться не только энергетические, но и энтропийные характеристики активированного комплекса: преимущественная

сольватация активированного комплекса снижает энтропию активации на величину $\Delta_{\text{solv}}S^\ddagger$. Тогда, согласно (4.76), снижение энергии активации приведет к увеличению константы скорости реакции и, следовательно, ускорению процесса, а снижение энтропии активации приведет к обратному результату. Такое влияние растворителя называется *компенсационным эффектом*.

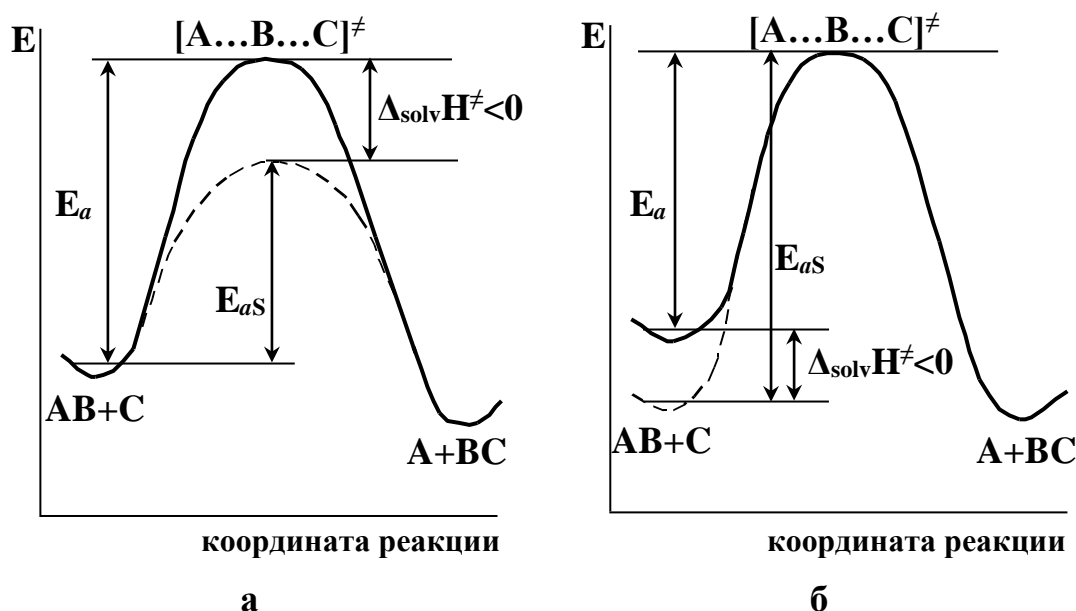


Рис.4.18. Влияние растворителя на энергию активации:
а – преимущественно сольватируется активированный комплекс;
б – преимущественно сольватируются исходные вещества

Активированный комплекс сольватируется растворителем слабее, чем исходные вещества. Поскольку исходные реагенты сильно сольватированы, то их энергия снижается на величину $\Delta_{\text{solv}}H^\ddagger$ и энергетический барьер возрастает, как это показано на рис. 4.18, б. В свою очередь, величина ΔS_s^\ddagger будет возрастать за счет разрушения сольватных оболочек вокруг активированного комплекса, поскольку изменение энтропии в процессе десольватации положительно. Тогда из выражения (4.76) можно сделать вывод, что рост E_a приведет к уменьшению константы скорости и скорости реакции. В то же время повышение ΔS^\ddagger , напротив, способствует повышению и константы, и скорости реакции. В этом случае также проявляется *компенсационный эффект*.

Следует заметить, что при наличии компенсационного эффекта, происходит не полная, а частичная компенсация. Влияние энергетического фактора, как

правило, более существенно, чем энтропийного. В частности, во втором случае (рис. 4.18, б.) возрастание E_a окажет более сильное влияние, чем уменьшение энтропии, и в присутствии растворителя скорость реакции снизится.

4.6.2. Уравнение Бренстеда-Бьеррума

Помимо энергетического и энтропийного факторов, согласно уравнению ТАС (4.68), влияние растворителя на константу скорости реакции в растворах может проявляться также через концентрационную константу равновесия обратимой стадии образования активированного комплекса. В реальном растворе вместо концентрации компонентов C_i используют активность, которая определяется через коэффициент активности γ_i по соотношению $a_i = C_i \gamma_i$, а константу равновесия K_C заменяют величиной K_a .

Рассмотрим реакцию, протекающую в растворе:



Если заменить активированный комплекс гипотетической молекулой AB , не обладающей дополнительной поступательной степенью свободы, так как это было сделано при выводе уравнения ТАК, то термодинамический закон действующих масс для обратимой стадии в этом случае запишется в виде:

$$K_a = \frac{a_{AB}}{a_A a_B} = \frac{C_{AB}}{C_A C_B} \frac{\gamma_{AB}}{\gamma_A \gamma_B} = K_C \frac{\gamma_{AB}}{\gamma_A \gamma_B}, \text{ где } K_C = \frac{C_{AB}}{C_A C_B},$$

следовательно $K_C = K_a \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB}} .$ (4.77)

В соответствии с уравнениями (4.68) и (4.77) имеем $k = \chi \frac{k_B T}{h} K_a \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB}}$

$$\text{или } k = k_\infty \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB}}, \quad (4.78)$$

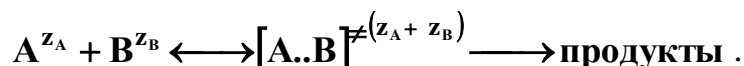
где $k_\infty = \chi \frac{k_B T}{h} K_a .$

Полученное уравнение (4.78) называется уравнением Бренстеда-Бьеррума. Величина k_∞ – константа скорости реакции в идеальном или в бесконечно разбавленном растворе, т.е. когда $\gamma_i = 1$. Исходя из уравнения Бренстеда-Бьер-

рума, можно заключить, что влияние растворителя на скорость реакции определяется неидеальностью растворов и отличием коэффициентов активности активированного комплекса и исходных реагентов.

4.6.3. Кинетика бимолекулярных реакций в растворах с участием заряженных частиц

Рассмотрим бимолекулярную реакцию вида:



Преобразуем уравнение Бренстеда-Бьеррума, прологарифмировав его:

$$\lg k = \lg k_{\infty} + \lg \gamma_A + \lg \gamma_B - \lg \gamma_{AB} . \quad (4.79)$$

В соответствии с теорией сильных электролитов Дебая-Хюккеля величина коэффициента активности определяется *ионной силой* раствора I и зарядами ионов. Воспользуемся выражением предельного закона Дебая-Хюккеля для конкретного иона $\lg \gamma_i = -A_{\gamma} z_i^2 \sqrt{I}$ и подставим его в уравнение (4.79):

$$\begin{aligned} \lg k &= \lg k_{\infty} - A_{\gamma} z_A^2 \sqrt{I} - A_{\gamma} z_B^2 \sqrt{I} + A_{\gamma} (z_A + z_B)^2 \sqrt{I} = \\ &= \lg k_{\infty} + A_{\gamma} \sqrt{I} (-z_A^2 - z_B^2 + z_A^2 + z_B^2 + 2z_A z_B) . \end{aligned}$$

$$\text{Следовательно, } \lg k = \lg k_{\infty} + 2A_{\gamma} z_A z_B \sqrt{I} \text{ или } \lg \frac{k}{k_{\infty}} = 2A_{\gamma} z_A z_B \sqrt{I} . \quad (4.80)$$

Для водных растворов $A_{\gamma}=0,51$ и уравнения (4.80) преобразуются к виду:

$$\lg k = \lg k_{\infty} + 1,02 z_A z_B \sqrt{I} \text{ или } \lg \frac{k}{k_{\infty}} = 1,02 z_A z_B \sqrt{I} . \quad (4.81)$$

Выражения (4.80, 4.81) соответствуют уравнению Бренстеда-Бьеррума для реакций с участием ионов. Эти уравнения отражают зависимость константы скорости реакции от ионной силы раствора, которую называют *первичным солевым эффектом*. Таким образом, изменение скорости реакции, протекающей с участием заряженных частиц, при введении электролитов в раствор обусловлено изменением ионной силы.

Когда реагенты являются слабыми электролитами, влияние посторонних электролитов на константу скорости проявляется в форме *вторичного солевого*

эффекта. Причина заключается в том, что присутствие посторонних электролитов приводит к росту степени диссоциации слабого электролита за счет уменьшения коэффициентов активности ионов. Поэтому увеличивается концентрация ионов, участвующих в реакции и, как следствие, возрастает скорость реакции.

Из этих соотношений следует, что характер зависимости константы скорости от ионной силы раствора определяется произведением зарядов реагирующих частиц.

Анализ уравнения Бренстеда-Бьеррума

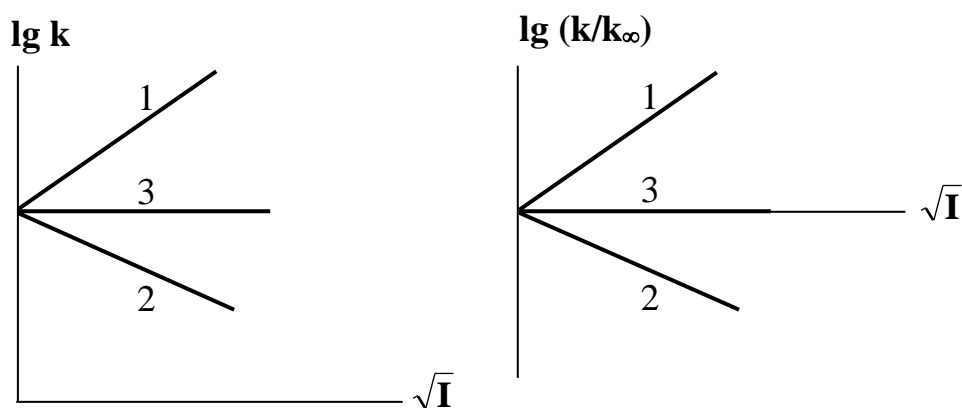


Рис. 4.19. Зависимость константы скорости реакций с участием заряженных частиц от ионной силы:
 1 – $z_A z_B > 0$; 2 – $z_A z_B < 0$; 3 – $z_A z_B = 0$

➤ Если реагирующие частицы одинаково заряжены, т.е. произведение зарядов положительно – $z_A z_B > 0$, то при увеличении ионной силы константа скорости возрастает (рис. 4.19 (прямая 1)).

Например: $S_2O_8^{2-} + 2J^- \rightarrow J_2 + 2SO_4^{2-}$.

➤ Если реагирующие частицы имеют различные по знаку заряды, т.е. произведение зарядов отрицательно – $z_A z_B < 0$, то при увеличении ионной силы константа скорости падает (рис. 4.19 (прямая 2)).

Например: $H_2O_2 + 2H^+ + 2Br^- \rightarrow 2H_2O + Br_2$.

➤ Если одна или обе реагирующие частицы не имеют заряда, т.е. их произведение равно нулю – $z_A z_B = 0$, то константа скорости реакции не зависит от ионной силы раствора (рис. 4.19 (прямая 3)).

Например: $\text{CH}_3\text{Br} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Br}^-$.

Следует отметить, что угол наклона зависимостей, представленных на рис. 4.19. возрастает с ростом абсолютной величины произведения зарядов реагирующих ионов.

Вопросы для самоподготовки по разделу

«Влияние температуры на скорость химической реакции. Теории элементарного акта химического взаимодействия. Применение теоретических представлений для описания реакций в растворах»

1. Зависимость скорости реакции от температуры. Эмпирическое уравнение Вант-Гоффа.
2. Чему равен температурный коэффициент Вант-Гоффа, если при возрастании температуры от 333К до 293 К скорость реакции уменьшилась в 5 раз?
3. Основные допущения теории Аррениуса.
4. Термодинамическое обоснование уравнения Аррениуса. Дифференциальная, интегральная (линейная) и экспоненциальная формы уравнения.
5. Понятие энергии активации (по Аррениусу (E_a), по ТАС, по ТАК).
6. Как изменяется энергия активации элементарной реакции с увеличением температуры?
7. В каких координатах следует построить зависимость для определения энергии активации? Как по нему определить энергию активации?
8. Основные положения теории активных соударений (ТАС) для газофазных реакций.
9. Что понимают под соударением, эффективным диаметром столкновений? Какие соударения молекул называют активными?
10. Основное уравнение ТАС, его вывод и анализ. Связь E_a и $E_{ТАС}$.
11. В чем смысл предэкспоненциального множителя по ТАС?

12. Что учитывает стерический множитель?
13. Какой вывод можно сделать, если стерический множитель $p > 1$ (< 1 , $= 1$)?
14. Какой физический смысл имеет множитель $e^{-E_a/RT}$ в уравнении ТАС?
15. Как меняется доля активных соударений при увеличении температуры?
16. Основные положения теории активированного комплекса (ТАК) для газо-фазных реакций.
17. Изменение потенциальной энергии в ходе реакции. Каково соотношение энергий активации прямой E_1 и обратной E_2 реакции в случае эндотермического (экзотермического) процесса?
18. Дайте определение понятию «координата реакции» или «путь реакции».
19. Что такое активированный комплекс? Чем он отличается от промежуточного соединения?
20. Чему равно число поступательных степеней свободы активированного комплекса? Почему?
21. Основное уравнение ТАК, его вывод и анализ.
22. Термодинамический аспект ТАК. Связь E_a и $E_{ТАК}$.
23. Что учитывает трансмиссионный коэффициент?
24. Энтропийный фактор. Какие реакции относятся к типу «медленных», «нормальных», «быстрых»?
25. Какие экспериментальные данные необходимы для определения энтропии активации реакции? Как ее рассчитать?
26. Применение ТАК к реакциям в растворах. Уравнение Бренстеда-Бьеррума.
27. Изменение энергии активации в присутствии растворителя. Роль сольватации в изменении константы скорости реакции в растворах.
28. Уравнение Бренстеда-Бьеррума для реакций с участием заряженных частиц, его вывод и анализ. В чем суть солевых эффектов?
29. В системе протекает реакция $A^- + B^{2+} \rightarrow \text{прод.}$ Определите, как изменится константа скорости, если ионную силу раствора изменить от 0,03 до 0,3?

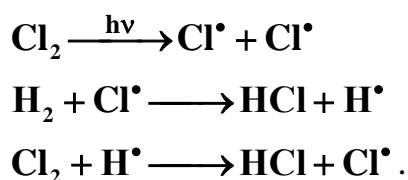
ЛЕКЦИЯ 11

4.7. Кинетика цепных реакций

Среди сложных химических процессов цепные реакции составляют особую группу. Их отличие состоит в следующем: если промежуточные продукты в обычных сложных реакциях образуются и затем исчезают в следующих друг за другом элементарных стадиях, то в цепных реакциях исчезновение промежуточных продуктов сопровождается воспроизведением себе подобных или других частиц с высокой реакционной способностью. Причем этот процесс может продолжаться длительное время.

Цепными реакциями называют химические процессы, протекающие через ряд регулярно повторяющихся элементарных реакций с участием радикалов, свободных атомов или ионов.

Впервые цепные реакции наблюдал Макс Э.А. Боденштейн в 1913 г. Им было обнаружено, что поглощение кванта света в таких реакциях, как, например: $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} 2 \text{HCl}$ или $\text{CO} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} 2 \text{COCl}$, вызывает образование десятков и сотен тысяч молекул продуктов. Стадийный механизм таких процессов были предложен в 1916 г. В. Нернстом:



Как следует из данной схемы, промежуточными частицами в цепных реакциях являются радикалы. В данном случае H^\bullet и Cl^\bullet .

По цепному механизму протекают реакции горения, фотохимическая полимеризация и конденсация, радиоактивный распад. В настоящее время цепные реакции находят широкое применение в технике и технологии, в частности, атомной энергетике и производстве полимерных материалов. Теория цепных реакций разрабатывалась В. Нернстом, М. Боденштейном, С. Хиншельвудом и Н.Н. Семеновым. Любая цепная реакция протекает через элементарные акты зарождения, развития и обрыва цепи.

4.7.1. Основные стадии и характеристики цепных реакций

Зарождение цепи

Зарождение (инициирование) цепи – это элементарный химический акт образования *активных частиц* или *переносчиков цепи*, участвующих в цепной реакции свободных радикалов, атомов, возбужденных молекул или ионов, т.е. частиц со «свободными валентностями».

Инициаторы цепи – вещества, легко распадающиеся на атомы или радикалы, зарождающие цепную реакцию, или способствующие их образованию. К примеру, водный раствор **Fe(II)** и **H₂O₂** (реактив Фентона) широко используется для инициирования возникновения частиц **ОН·**. В реакциях синтеза полимеров в качестве инициаторов используются органические перекисные соединения, например перекись бензоила.

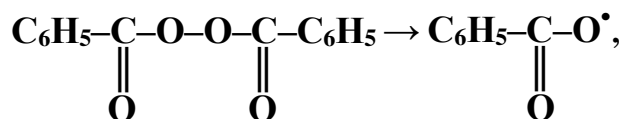
К образованию радикальных или возбужденных частиц могут приводить нижеследующие процессы.

➤ Воздействие квантов света, начиная с видимого излучения до рентгеновской области электромагнитного спектра:



➤ Столкновение молекул с электронами или другими элементарными частицами, воздействием ультразвуковых колебаний и т.д.

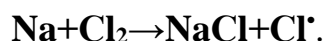
➤ Гомолитический разрыв связей в инициаторах, например расщепление перекисей, в частности перекиси бензоила:



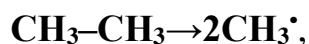
или окислительно-восстановительный процесс, протекающий при использовании реактива Фентона:



➤ Воздействие химически активных веществ в атомарном состоянии. Например, зарождение синтеза хлорида водорода может быть иницировано добавлением паров натрия:



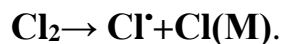
➤ Термический распад молекул. Так, цепную реакцию будут запускать метильные радикалы, образующиеся при крекинге этана.



а при нагревании смеси водорода и кислорода могут протекать реакции:



➤ В результате механического воздействия. Например, при столкновении молекулы газообразного хлора со стенкой сосуда (**M**), может образоваться свободный радикал хлора, а второй атом хлора абсорбируется на поверхности стенки:



Развитие цепи

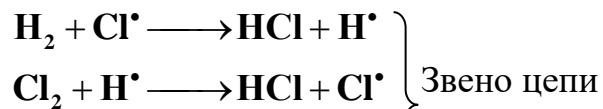
Развитие (продолжение) цепи обусловлено взаимодействием активных частиц с исходными веществами. При этом образуются продукты реакции и воспроизводятся новые активные частицы. Развитие цепи возможно в силу сформированного Н.Н. Семеновым принципа неуничтожимости «свободной валентности». Согласно этому принципу, число неспаренных электронов в продуктах реакции должно быть равно числу неспаренных электронов в частицах исходных веществ. Последовательность элементарных актов развития цепи, приводящая к образованию продуктов реакции и заканчивающаяся на активной исходной частице, составляет *звено цепи*. Развитие цепи характеризуется понятием *длина цепи (l)*, т.е. числом звеньев от момента зарождения цепи до ее обрыва. Длину цепи определяют также как число молекул данного исходного вещества, которые прореагировали в результате одного элементарного акта зарождения цепи. Средняя длина цепи может быть определена по соотношению:

$$l = \frac{\mathbf{r}}{\mathbf{r}_0}$$

где **r** – скорость образования продуктов цепной реакции, **r₀** – скорость зарождения цепи.

Различают неразветвленные и разветвленные цепные реакции.

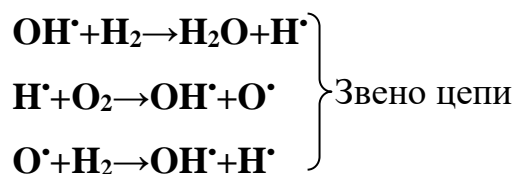
В случае *неразветвленной цепной реакции* в процессе развития цепи число «свободных валентностей» в звене цепи остается постоянным. Рассмотрим неразветвленную цепную реакцию на примере реакции $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} 2\text{HCl}$ в газовой фазе. Иницирующая реакцию активная частица Cl^\bullet могла быть получена в результате какого-либо вышеприведенного процесса зарождения цепи.



В данном случае в каждом из элементарных актов образуется одна активная частица: H^\bullet или Cl^\bullet , т.е. число радикалов в цепи не увеличивается и ее разветвления не наблюдается.

При протекании *разветвленной цепной реакции* развитие цепи происходит с возрастанием числа «свободных валентностей» в звене цепи. Примером такой реакции служит горение водорода с образованием воды: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$.

Ниже приведен вероятный стадийный механизм процесса при иницировании его активной частицей OH^\bullet , которая могла быть получена в результате одного из процессов зарождения цепи, рассмотренных ранее:



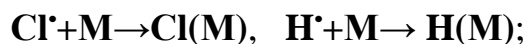
Суммарная реакция в звене: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^\bullet + \text{H}^\bullet$.

Таким образом, в одном из элементарных актов с участием одного радикала образуются две активных частицы: OH^\bullet и O^\bullet , т.е. число радикалов в цепи увеличивается и происходит ее разветвление.

Обрыв цепи

Цепная реакция заканчивается, когда полностью прореагируют частицы со «свободной валентностью» и молекулы исходных веществ. Однако возможна остановка или торможение реакции за счет *обрыва цепи* – процесса, в результате которого активные частицы или исчезают, или дезактивируются. К обрыву цепи могут привести следующие процессы:

➤ столкновение активной частицы со стенкой сосуда (**M**) и ее дезактивации в результате адсорбции на стенке.



➤ тройное соударение частиц. В процессе может участвовать или стенка сосуда, или молекула из газовой системы, которым передается лишняя энергия активных частиц. Например:



Взаимодействие между двумя активными частицами в газовой фазе с образованием валентно насыщенной молекулы (двойное столкновение) приводит к образованию возбужденной молекулы, которая благодаря избыточной энергии распадается на исходные радикалы.

Таким образом, для течения цепных реакций важна форма сосуда. В связи с тем, что в узких длинных трубках велика вероятность обрыва цепи при столкновении активных частиц со стенками, то реакция в таких сосудах может идти значительно медленнее, чем в шарообразных.

Резкое торможение цепной реакции, вплоть до полной остановки, может вызвать введение в реакционную систему *ингибиторов*.

Ингибиторы цепи – вещества, понижающие скорость цепной реакции. Взаимодействуя с активными частицами, они вызывают уничтожение «свободных валентностей». Ингибиторы специфичны для каждой цепной реакции. Например, окисление тормозят дисульфиды, фенолы и ароматические амины, а радикальную полимеризацию ингибируют хиноны и нитросоединения. В качестве ингибиторов могут применяться стабильные радикалы (**NO**[•]) или органические молекулы с ненасыщенными связями, например, аллиловый спирт **CH₂=CH–CH₂OH**.

Резкое торможение реакции в присутствии ингибиторов является одним из наиболее важных признаков цепных реакций. Для проверки цепного механизма протекания реакции часто в качестве ингибитора применяют добавки тетраэтилсвинца, акрилонитрила или метилметакрилата.

4.7.2. Кинетические особенности цепных реакций

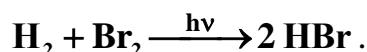
Неразветвленные (простые) реакции

Зависимость скорости неразветвленной цепной реакции от времени описывается следующим уравнением:

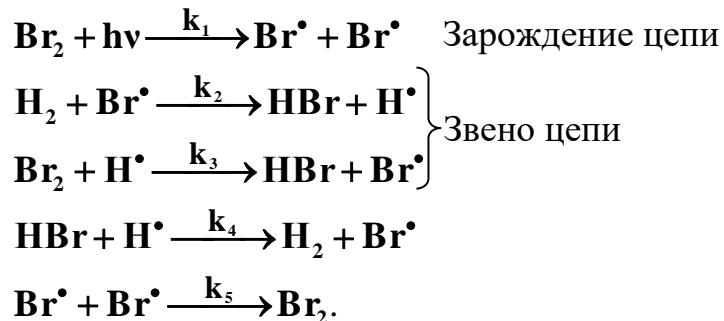
$$r = l n_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{l\tau}} \right) = \frac{n_0}{\beta} \left(1 - e^{-\frac{\beta t}{\tau}} \right), \quad (4.82)$$

где n_0 – число активных частиц, возникающих в реакции зарождения цепи в единице объема за единицу времени (скорость зарождения цепи); $\beta=1/l$ – вероятность обрыва цепи; l – средняя длина цепи; τ – среднее время протекания одного звена цепи; t – время протекания всей реакции.

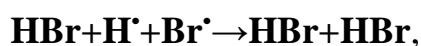
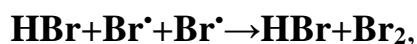
Рассмотрим пример вывода кинетического уравнения, иллюстрирующего зависимость скорости реакции от концентрации реагентов, для образования бромида водорода.



Механизм этой реакции можно представить следующей схемой:



Обрыв цепи происходит в результате столкновения радикалов со стенками сосуда, в котором протекает реакция, или тройного взаимодействия двух радикалов и молекулы газовой фазы. Например:



Кинетика неразветвленных цепных реакций может быть с достаточной точностью описана с помощью метода квазистационарных концентраций. Для этого решают алгебраические уравнения для всех переносчиков цепи. Из них

определяют выражение стационарных концентраций всех активных частиц и затем, используя эти выражения, получают уравнение для скорости образования продукта реакции. Задача упрощается, когда можно пренебречь вкладами скорости инициирования и скорости обрыва цепи, такое упрощение возможно, когда длина цепи достаточно велика.

Выразим скорость изменения концентрации активных частиц Br^\bullet и применим условие квазистационарности:

$$r = \frac{dC_{\text{Br}^\bullet}}{d\tau} = r_1 - r_2 + r_3 + r_4 - r_5 = 0.$$

Аналогично для атома водорода H^\bullet :

$$r = \frac{dC_{\text{H}^\bullet}}{d\tau} = r_2 - r_3 - r_4 = 0.$$

Сравнивая правые части уравнений, получаем:

$$r_1 - r_5 = 0 \text{ или } r_1 = r_5.$$

Запишем кинетические уравнения для первой и пятой стадий по кинетическому закону действующих масс:

$$r_1 = k_1 C_{\text{Br}_2}, \quad r_5 = k_5 C_{\text{Br}^\bullet}^2.$$

Приравняем правые части уравнений и выразим концентрацию Br^\bullet :

$$C_{\text{Br}^\bullet} = \sqrt{\frac{k_1}{k_5} C_{\text{Br}_2}}.$$

Аналогично выражая r_2 , r_3 и r_4 по закону действующих масс получим для концентрации H^\bullet :

$$C_{\text{H}^\bullet} = \frac{k_2 C_{\text{H}_2} C_{\text{Br}^\bullet}}{k_3 C_{\text{Br}_2} + k_4 C_{\text{HBr}}}.$$

Скорость образования HBr описывается уравнением:

$$\frac{dC_{\text{HBr}}}{d\tau} = k_2 C_{\text{H}_2} C_{\text{Br}^\bullet} + k_3 C_{\text{H}^\bullet} C_{\text{Br}_2} - k_4 C_{\text{H}^\bullet} C_{\text{HBr}}.$$

Подставив в данное соотношение выведенные ранее уравнения для концентраций частиц H^\bullet и Br^\bullet , получим:

$$\frac{dC_{\text{HBr}}}{d\tau} = \frac{2k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_5} C_{\text{Br}_2} C_{\text{H}_2}}}{1 + \frac{k_4 C_{\text{HBr}}}{k_3 C_{\text{Br}_2}}}$$

Данное уравнение согласуется с уравнением скорости реакции, полученным по опытной зависимости скорости от текущих концентраций реагентов:

$$\frac{dC_{\text{HBr}}}{d\tau} = \frac{k C_{\text{Br}_2}^{1/2} C_{\text{H}_2}}{1 + k' \frac{C_{\text{HBr}}}{C_{\text{Br}_2}}}$$

В уравнении k и k' – эмпирические константы, которые связаны с константами скоростей отдельных стадий: k_1 , k_2 , k_3 , k_4 и k_5 .

Длину цепи l в реакции образования бромида водорода можно определить по соотношению:

$$l = \frac{r}{r_0} = \frac{2k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_5} C_{\text{Br}_2} C_{\text{H}_2}}}{\left(1 + \frac{k_4 C_{\text{HBr}}}{k_3 C_{\text{Br}_2}}\right) k_1 C_{\text{Br}_2}} = \frac{2k_2 k_3 \sqrt{C_{\text{Br}_2} C_{\text{H}_2}}}{\sqrt{k_1 k_5} (k_3 C_{\text{Br}_2} + k_4 C_{\text{HBr}})}$$

где r – скорость образования HBr , r_0 – скорость зарождения цепи, т.е. скорость образования частиц $\text{Br}\cdot$.

Разветвленные реакции^{3,4}

Горение водорода – первая реакция, на примере которой был изучен механизм цепного разветвленного процесса.



³При составлении данного раздела использовались учебник [1] и учебное пособие [8].

⁴Материал данного раздела не включен в аудиторный лекционный курс и в экзаменационные билеты.

Механизм реакции горения водорода включает 11 стадий, основные из которых приведены выше.

Практика показывает, что цепные реакции часто протекают с самоускорением. В случае, когда скорость разветвления не превышает скорости обрыва цепи, в начале процесса концентрация активных частиц будет оставаться приблизительно постоянной. При достижении определенных, так называемых критических условий (концентрация, температура, давление) возможно лавинообразное нарастание концентрации активных частиц, сопровождающееся цепным взрывом. Вероятность цепного взрыва зависит от соотношения скоростей разветвления и обрыва цепи. При этом возможны условия, в которых реакция протекает с постоянной скоростью.

Указанные особенности протекания разветвленных цепных реакций затрудняют математическое описание их кинетических закономерностей и нередко ограничивают возможность применения метода квазистационарных концентраций. Для решения этой задачи часто прибегают к упрощенным кинетическим моделям. Одна из них вытекает из вероятностной теории цепных реакций.

Разветвление цепи действует в направлении, обратном обрыву, удлиняя цепь. Это приводит к уменьшению вероятности обрыва цепи на величину вероятности ее разветвления (δ) до величины ($\beta - \delta$). Тогда зависимость скорости неразветвленной цепной реакции от времени примет вид:

$$r = \frac{n_0}{\beta - \delta} \left(1 - e^{-\frac{\beta - \delta}{\tau} t} \right), \quad (4.83)$$

где n_0 – число активных частиц, возникающих в реакции зарождения цепи в единице объема за единицу времени (скорость зарождения цепи); β – вероятность обрыва цепи; δ – вероятность разветвления цепи; τ – среднее время протекания одного звена цепи; t – время протекания всей реакции.

Анализ уравнения (4.83) показывает, что при протекании разветвленной цепной реакции возможно возникновение различных ситуаций. В простейшем случае можно допустить отсутствие разветвлений, то есть $\delta=0$. Тогда уравнение (4.83) преобразуется в выражение (4.82), и как показано на рис. 4.20. (кривая 1),

скорость реакции монотонно увеличивается до предела, равного $l n_0 = n_0/\beta$, иначе говоря, при $\tau \rightarrow \infty$ реакция будет протекать в стационарном режиме.

Если разветвление цепи возможно, но вероятность обрыва больше вероятности разветвления ($0 < \delta < \beta$), то переход реакции в стационарный режим возможен, но скорость ее в этом режиме будет больше, чем в предыдущем случае:

$$r = \frac{n_0}{\beta - \delta}.$$

Этому случаю соответствует кривая 2 на рис. 4.20.

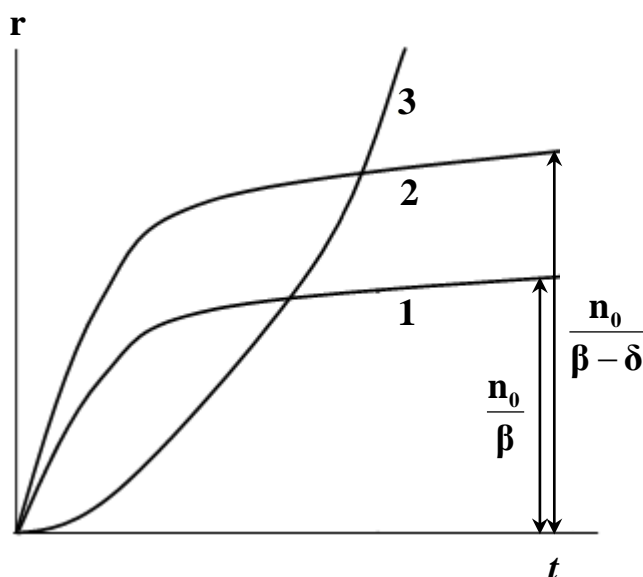


Рис. 4.20. Зависимость скорости цепной реакции от времени: **1** – без разветвления; **2** – вероятность разветвления меньше вероятности обрыва ($\delta < \beta$); **3** – вероятность разветвления больше вероятности обрыва ($\delta > \beta$)

Совсем иная ситуация возникает, если вероятность разветвления цепи окажется больше вероятности обрыва ($\delta > \beta$). Тогда формула примет вид:

$$r = \frac{n_0}{\delta - \beta} \left(e^{\frac{\delta - \beta}{\tau} t} - 1 \right) \approx A e^{\varphi t},$$

где **A** и φ – положительные постоянные.

В этом случае с течением времени происходит экспоненциальный рост скорости, приводящий к цепному взрыву (кривая 3).

Рассмотренные закономерности относятся к протеканию реакции при постоянной температуре. В реальных условиях реакция происходит в замкнутом

пространстве и вследствие экзотермичности процесса сопровождается ростом температуры. Это приводит к еще большему возрастанию скорости и к переходу от цепного к тепловому взрыву. основополагающие работы по созданию теории теплового взрыва были выполнены Я.Б. Зельдовичем, Н.Н. Семеновым и Д.А. Франк-Каменецким. Как показывает опыт и подтверждает теория, вероятность взрыва зависит не только от температуры, но и от давления. Причем взрывной характер реакция приобретает только в определенном интервале давления. Существуют нижний и верхний пределы воспламенения.

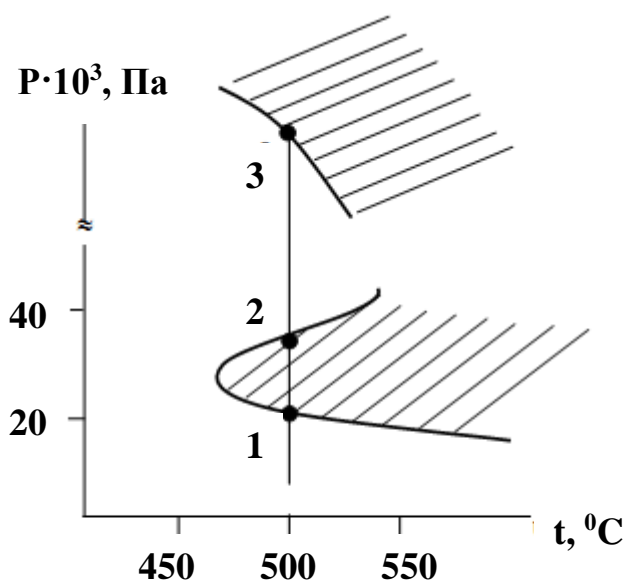


Рис. 4.21. Полуостров самовоспламенения для водородно-кислородной стехиометрической смеси

При относительно низком давлении столкновения между частицами газа настолько редки, что активные частицы (OH^\bullet и H^\bullet) свободно достигают стенок сосуда и дезактивируются (стадии обрыва цепи), что снижает скорость реакции. При высоком давлении возрастает вероятность тройных соударений, которые также приводят к обрыву цепи. Качественная зависимость пределов взрываемости (самовоспламенения) от

температуры и давления показана на рис. 4.21. Точка **1** соответствует нижнему, а точка **2** – верхнему пределу взрываемости при температуре t_1 . Для некоторых реакций возможно существование еще третьего предела взрываемости, который отмечен точкой **3**. Точки, расположенные в заштрихованной зоне, соответствуют области взрыва. Так как давление и температура газа связаны уравнением состояния

$$\frac{P}{RT} = \frac{\sum n}{V},$$

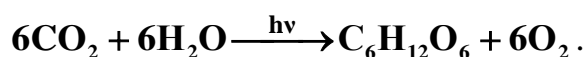
можно заключить, что пределам самовоспламенения соответствуют и предельные суммарные концентрации всех частиц цепной реакции.

Одним из видов цепных являются ядерные цепные реакции. Существует несколько разновидностей ядерных реакций. Некоторые из них происходят на Земле в естественных условиях, например, под действием космических лучей и продуктов естественной радиоактивности, другие протекают в космосе, например, в недрах звезд и Солнца, третьи – используются человеком для выработки электроэнергии, получения новых химических элементов и т.п.

ЛЕКЦИЯ 12

4.8. Кинетика фотохимических реакций⁵

При освещении среды свет может проходить через нее, отражаться, преломляться, рассеиваться или поглощаться средой. При этом многие химические процессы происходят только под воздействием светового излучения, в том числе термодинамически невозможные, когда $\Delta_r G > 0$. Подобные процессы лежат в основе лазерной техники и ряда технологических процессов (хлорирования, окисления, восстановления). Фотохимические процессы широко распространены в природе, например, реакция фотосинтеза, которая протекает под действием солнечной энергии в листьях растений:



Протекание этого процесса с точки термодинамики невозможно, т.к. $\Delta_r G^0_{298} = 2860$ кДж/моль.

Под воздействием на молекулы видимого или ультрафиолетового излучения возрастает энергия движения электронов и совершается их переход с высшей занятой молекулярной орбитали на низшую свободную молекулярную орбиталь. Возникают возбужденные (активированные) молекулы, в которых повышена энергия колебательного движения ядер, что создает возможность протекания процессов, неосуществимых при термическом воздействии.

Общие закономерности фотохимических реакций

Общие закономерности химических процессов, протекающих под воздействием светового излучения, описываются законами фотохимии.

➤ *Первый закон фотохимии* (закон Гротгуса-Дрепера): только поглощаемое средой световое излучение может произвести к химическим изменениям. Это условие необходимое, но недостаточное для того, чтобы осуществлялась фотохимическая реакция. Многие химические системы поглощают световую энергию без каких-либо химических изменений.

⁵Для более глубокого изучения данного раздела рекомендуем обратиться к материалу учебника [1] и учебного пособия [9].

➤ *Второй закон фотохимии* или закон фотохимической эквивалентности Эйнштейна: каждый поглощенный квант света в первичном акте способен активировать только одну молекулу.

➤ Количество химически измененного вещества пропорционально количеству поглощенной световой энергии. Эта количественная зависимость между скоростью фотохимической реакции и количеством поглощенной энергии была установлена Вант-Гоффом.

➤ Количество пропускаемой системой световой энергии может быть определено по *закону Ламберта-Бугера-Бера*:

$$I = I_0 e^{-\varepsilon \lambda C},$$

где I_0 и I – интенсивность света падающего и прошедшего через среду, λ – толщина поглощающего слоя, ε – коэффициент светопоглощения, C – концентрация раствора.

Следовательно, количество поглощенной световой энергии E будет определяться соотношением:

$$E \sim I_0 - I = I_0 (1 - e^{-\varepsilon \lambda C}).$$

При этом количество поглощенных квантов пропорционально количеству фотохимически активированных молекул.

Элементарные акты фотохимической реакции

Всякая фотохимическая реакция является сложным многостадийным процессом. В фотохимической реакции можно выделить две основные стадии.

Первичной стадией элементарной фотохимической реакции является взаимодействие молекулы с квантом электромагнитного излучения, в результате которого молекула переходит в электронное возбужденное состояние, например: $Cl_2 + h\nu \longrightarrow Cl_2^*$. Эта стадия протекает с большими скоростями и завершается приблизительно за $10 \div 15$ с.

Скорость первичной стадии активации $A + h\nu \longrightarrow A^*$ пропорциональна количеству поглощенной световой энергии:

$$r_{\text{акт}} = -\frac{dC_A}{d\tau} = k_\gamma I_0 (1 - e^{-\varepsilon \lambda C}), \quad (4.84)$$

где k_γ – коэффициент пропорциональности, связанный с *полным квантовым выходом* фотохимического процесса (см. далее).

Порядок этой стадии зависит от условий проведения реакции.

➤ Если $\epsilon\lambda C \gg 1$, то $e^{-\epsilon\lambda C} \ll 0$ и $r_{\text{акт}} = k_\gamma I_0 = k'$, следовательно реакция протекает по нулевому порядку, что встречается крайне редко.

➤ Если $\epsilon\lambda C \gg 1$, то $e^{-\epsilon\lambda C} = 1 - \epsilon\lambda C$ и выражение (4.84) преобразуется в кинетическое уравнение для реакции первого порядка.

$$r_{\text{акт}} = k_\gamma I_0 \epsilon\lambda C_A = k'' C_A,$$

где $k'' = k_\gamma I_0 \epsilon\lambda$ – эффективная константа скорости первичной стадии активации.

Такой случай имеет место в большинстве фотохимических реакций, поэтому в последующем для описания кинетики первичной стадии будем использовать данное уравнение.

Во второй стадии фотохимической реакции возбужденная молекула участвует в том или ином химическом или физическом процессе.

➤ Флюоресценция – быстрое испускание света и переход активированной молекулы в исходное состояние $A^* \longrightarrow A + h\nu_f$. При этом частота ν_f и энергия испускаемого излучения меньше, чем поглощенного при активации ($\nu_f \leq \nu$).

➤ Фосфоресценция – испускание света с некоторой задержкой во времени, которое требуется на переход молекулы в другое возбужденное состояние за счет безызлучательных процессов $A^* \longrightarrow A^\ddagger$, и далее $A^\ddagger \longrightarrow A + h\nu_f$. При этом частота ν_f и энергия испускаемого излучения практически не отличаются от поглощаемого при активации ($\nu_f \approx \nu$).

➤ Дезактивация активированной молекулы в результате соударения с другими молекулами или стенкой сосуда $A^* + M \longrightarrow A + M$.

➤ Изомеризация или внутримолекулярное превращение активированной молекулы. Так реакция между изомерами $A \longrightarrow A'$ при фотохимической активации протекает через стадии $A \longrightarrow A^*$ и $A^* \longrightarrow A'$.

➤ Реакция распада (диссоциации) активированной молекулы $A^* \longrightarrow B + D$.

➤ Фотосенсибилизация. Активированные молекулы не участвуют в химической реакции, а при взаимодействии переводят возбужденное состояние молекулы одного из реагентов, неспособных к фотохимической активации. Например, в реакции $\mathbf{B + D \longrightarrow F + E}$ сначала протекает стадия $\mathbf{A^* + B \longrightarrow A + B^*}$, а затем – $\mathbf{B^* + D \longrightarrow F + E}$.

➤ Взаимодействие активированной молекулы с невозбужденными молекулами другого реагента химической реакции $\mathbf{A^* + B \longrightarrow \text{продукты}}$.

Первичная элементарная фотохимическая реакция может перейти в «темновой», термический процесс, протекающий без поглощения световой энергии, в котором участвуют активированные частицы и присутствующие в системе молекулы, что приводит к развитию цепного процесса и образованию сотни тысяч молекул продуктов реакции.

Кинетика фотохимической реакции

Если обозначить скорость активации через $\mathbf{r_{акт} = k''C_A}$, скорость всех стадий, в которых активированные молекулы переходят в исходное основное состояние (флюоресценция, фосфоресценция, дезактивация) – $\mathbf{r_{дез} = k_{дез}C_A^*}$, а скорость всех возможных мономолекулярных актов их химического превращения (изомеризация, распад) – $\mathbf{r_{хим} = k_{хим}C_A^*}$, то скорость изменения концентрации активированных молекул $\mathbf{C_A^*}$ в системе будет равна:

$$-\frac{dC_A^*}{d\tau} = r_{акт} - r_{дез} - r = k''C_A - k_{дез}C_A^* - k_{хим}C_A^* = k''C_A - (k_{дез} + k)C_A^*,$$

где $\mathbf{k'' = k_{\gamma} I_0 \epsilon \lambda}$; $\mathbf{k_{дез}}$ – сумма констант стадий перехода активированной молекулы в основное состояние; $\mathbf{k_{хим}}$ – сумма констант мономолекулярного превращения активированной молекулы.

Учитывая, что концентрация активированных молекул мала, воспользовавшись методом стационарных концентраций, полагая, что $-\frac{dC_A^*}{d\tau} = 0$, можем выразить $\mathbf{C_A^*}$:

$$C_A^* = \frac{k''C_A}{k_{\text{дез}} + k_{\text{хим}}} = \frac{k_{\gamma}I_0\varepsilon\lambda C_A}{k_{\text{дез}} + k_{\text{хим}}}$$

Тогда скорость фотохимической реакции будет равна:

$$r_{\text{хим}} = k_{\text{хим}} C_A^* = \frac{k_{\text{хим}} k''C_A}{k_{\text{дез}} + k_{\text{хим}}} = \frac{k_{\text{хим}} k_{\gamma} I_0 \varepsilon \lambda C_A}{k_{\text{дез}} + k_{\text{хим}}}$$

Если возбужденная молекула участвует в бимолекулярной стадии с другой молекулой В (фотосенсибилизация, химическая реакция), то кинетическое уравнение запишется в виде:

$$r_{\text{хим}} = \frac{k_{\text{хим}} k''C_A C_B}{k_{\text{дез}} + k_{\text{хим}} C_B} = \frac{k_{\text{хим}} k_{\gamma} I_0 \varepsilon \lambda C_A C_B}{k_{\text{дез}} + k_{\text{хим}} C_B}$$

Важными характеристиками фотохимической реакции являются квантовый выход первичной стадии γ_1 и полный квантовый выход фотохимического процесса γ . Квантовый выход первичной фотохимической реакции – отношение числа химически прореагировавших возбужденных в первичной фотохимической реакции молекул (Δn_A^*) к числу поглощенных квантов (n_{hv}). Видимо γ_1 не может быть больше единицы. Полный квантовый выход фотохимического процесса γ – отношение числа образовавшихся в результате процесса молекул к числу поглощенных квантов. Полный квантовый выход фотохимического процесса может быть меньше и много больше единицы. Так, в результате взаимодействия H_2 с Cl_2 полный квантовый выход достигает 10^5 молекул HCl на один поглощенный квант. Обычно в реакциях, протекающих в растворах, $\gamma < 1$. Например, для фотохимической реакции разложения щавелевой кислоты в водном растворе $\gamma = 4 \cdot 10^{-3}$. Низкие значения квантовых выходов реакций в растворах обуславливаются высокими скоростями дезактивации возбужденных молекул и рекомбинацией радикальных частиц, образовавшихся при распаде молекул.

Запишем выражение для квантового выхода первичной мономолекулярной фотохимической реакции.

$$\gamma_1 = \frac{\Delta n_A^*}{n_{\text{hv}}} = \frac{k_{\text{хим}}}{k_{\text{дез}} + k_{\text{хим}}}$$

В случае взаимодействия возбужденной молекулы с другой молекулой квантовый выход γ_1 можно определить по формуле:

$$\gamma_1 = \frac{k_{\text{хим}} C_B}{k_{\text{дез}} + k_{\text{хим}} C_B}.$$

Вопросы для самоподготовки по разделу

«Кинетика цепных реакций. Кинетика фотохимических реакций»

1. Какие реакции называют цепными?
2. Какие цепные реакции относятся к типу «неразветвленных»?
3. Какие цепные реакции относятся к типу «разветвленных»?
4. Какие реакции относятся к стадиям зарождения, развития, обрыва цепи?
5. Что такое звено цепи?
6. Что такое длина цепи?
7. Кинетика неразветвленной цепной реакции.
8. Какие реакции называют фотохимическими?
9. Формулировка первого закона фотохимии
10. Закон химической эквивалентности.
11. Какое положение отражает связь между скоростью фотохимической реакции и количеством поглощенной энергии?
12. Формулировка закона квантовой (фотохимической) эквивалентности Эйнштейна.
13. В чем суть закон Ламберта-Бугера-Бера? Как он используется при описании кинетики фотохимических реакций?
14. Стадия фотохимической активации.
15. В каких вторичных реакциях превращения может участвовать молекула, возбужденная при поглощении света?
16. Кинетика фотохимических реакций.
17. Что такое квантовый выход (для первичной реакции и полный)?
18. Как можно определить длину цепи при протекании неразветвленной цепной реакции?

4.9. Катализ

Явление *катализа* состоит в изменении скорости реакции, вызываемом особыми веществами – катализаторами. *Катализаторы* – вещества, принимающие участие в химической реакции, но состав и количество которых после реакции остаются неизменными. Однако на практике часто наблюдается снижение активности и расходование катализатора, что связано с протеканием реакций, в которых он может выступать в качестве химического реагента, а также с физическими изменениями его свойств: слипание, измельчение, спекание.

Каталитические реакции распространены в природе и находят широкое промышленное применение. В частности, большинство биохимических процессов в организме человека и животных протекает с участием ферментов, которые являются природными катализаторами. Каталитические процессы лежат в основе технологии промышленного синтеза аммиака, серной кислоты, продуктов переработки нефти, полимерных материалов, лекарственных средств и др.

Каталитический процесс может протекать как в объеме фазы раствора или газа, так и в межфазном пространстве, на поверхности твердого катализатора. Поэтому принято выделять *гомогенный катализ*, когда катализатор и реагенты находятся в одной фазе, и *гетерогенный катализ*, когда катализатор находится в твердой фазе, реагенты – или в жидкой, или в газовой фазе. Кроме того, под влиянием катализатора скорость реакции может возрасть – *положительный катализ* или снижаться – *отрицательный катализ*. По типу каталитического действия также выделяют *окислительно-восстановительный*, *кислотно-основный* и *ферментативный катализ*.

Основные особенности каталитических процессов

- Катализатор оказывает воздействие на скорость только термодинамически возможного процесса, для которого $\Delta G_{p,t} < 0$ или $\Delta A_{v,t} < 0$.
- Катализатор не смещает равновесия, т.е. не изменяет величину константы равновесия для обратимых реакций, т.е. $K_C \neq f(m_{kt})$. Влияние катализатора за-

ключается только в уменьшении времени достижения равновесного состояния за счет повышения в равной степени констант скорости как прямой, так и обратной реакций. Таким образом, $k_{пр} < k_{пр}^{kt}$ и $k_{обр} < k_{обр}^{kt}$, и выполняется условие:

$$\frac{k_{пр}}{k_{обр}} = \frac{k_{пр}^{kt}}{k_{обр}^{kt}} = K_C.$$

➤ *Специфичность* действия катализаторов заключается в том, что реакции определенного типа катализируются веществами определенным составом и свойствами. В частности, кислотно-основные реакции будут катализироваться веществами, обладающими кислотными или основными свойствами, окислительно-восстановительные процессы – веществами, способными легко менять степень окисления и т.п.

Специфичность каталитического действия обусловлена специфичностью связей возникающих между катализатором и реагентом – ковалентных, водородных или донорно-акцепторных. В процесс образования этих связей вовлекаются особые группы атомов катализатора, называемые *активными центрами*. В гомогенном катализе активным центром принято считать каждую отдельную молекулу катализатора, а в гетерогенном – совокупность определенных поверхностных атомов или ионов кристаллической решетки. Активные центры биохимических катализаторов (ферментов) имеют еще более сложное строение, позволяющее им действовать по механизму «ключ-замок».

Таким образом, специфичность определяется химическим составом, природой и структурой активных центров катализатора. Так, например, многие переходные металлы (**Pt, Cu, Ni, Fe** и т.д.) являются катализаторами для процессов гидрирования, оксид алюминия катализирует реакции гидратации, пепсин катализирует гидролиз белков в кислой среде желудка и т.д.

➤ Катализаторы вступают в реакцию в количествах, значительно меньших, чем требуется по стехиометрии. Это обусловлено цикличностью действия катализатора. Обычно каталитический цикл включает стадию образования промежуточного соединения между активным центром катализатора и молекулой реагента и стадию его распада с образованием продуктов реакции и свободного

центра. Число таких каталитических циклов превращения, совершающихся за единицу времени на одном активном центре катализатора, называют *числом оборотов катализатора*. Расчет числа оборотов (n_{kt}) достоверен лишь для гомогенных катализаторов и может быть проведен по соотношению:

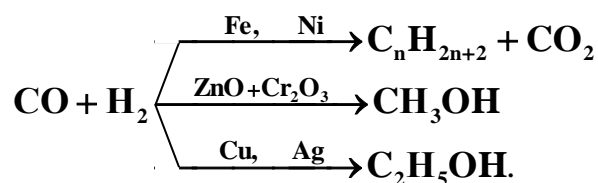
$$n_{kt} = \frac{r}{C_{kt}}, \quad (4.85)$$

где C_{kt} – концентрация катализатора, r – скорость реакции.

Для кислотно-основных катализаторов число оборотов при комнатной температуре составляет $10^{-7} \div 10^{-2} \text{ с}^{-1}$, а для ферментов $10^2 \div 10^5 \text{ с}^{-1}$.

Число оборотов катализатора определяет *активность* катализатора. Согласно уравнению (4.85), для гомогенного катализа активностью фактически является удельная скорость реакции. В случае гетерогенного катализа активность характеризуют скоростью реакции, отнесенной к единице площади поверхности катализатора. Скорость реакции зависит от многих факторов, поэтому для сравнения активности различных катализаторов процессы проводят в строго одинаковых условиях. На практике активность часто определяют как отношение скоростей каталитического и некаталитического процесса.

➤ *Селективность* или *избирательность* является важным свойством катализаторов. Селективность катализатора заключается в его способности увеличивать скорость в определенном направлении протекания процесса. Например, при взаимодействии монооксида углерода с водородом селективное действие разнообразных катализаторов позволяет получать различные продукты.



Наибольшей селективностью обладают некоторые гомогенные катализаторы и особенно ферменты.

Различают интегральную и дифференциальную селективность. *Интегральная* селективность – доля реагента, превратившегося в целевой продукт, или отношение выхода целевого продукта к сумме выходов всех продуктов ка-

талитического процесса. *Дифференциальная* селективность – отношение скорости образования целевого продукта к сумме скоростей всех стадий сложного каталитического процесса.

➤ Активность и селективность катализаторов можно изменять введением в их состав незначительных количеств добавок – *модификаторов*. Вещества, не обладающие каталитическими свойствами, добавление которых к катализатору приводит к повышению его активности, называются *промоторами*. Например, добавки титана или молибдена способствуют повышению активности и изменению селективности никелевых катализаторов в реакциях гидрогенизации ароматических нитросоединений. Вещества, присутствие которых приводит к резкому снижению активности катализатора, называются *ингибиторами* или *каталитическими ядами*. Для многих гомогенных и гетерогенных катализаторов соединения мышьяка, серы, ртути, CO , PH_3 , HCN являются каталитическими ядами.

Причины изменения скорости в присутствии катализаторов

Влияние катализатора на скорость химической реакции можно объяснить только с позиций теории активированного комплекса. Катализатор, как вещество, участвующее в реакции, войдет в структуру активированного комплекса, что приведет к изменению активационных параметров процесса – теплового эффекта и изменения энтропии при образовании 1 моль активированного комплекса. Очевидно, что при расчете величин $\Delta H^{\ddagger kt}$ и $\Delta S^{\ddagger kt}$ по следствию из закона Гесса необходимо учитывать теплоту образования и энтропию катализатора. Данный факт, а также изменение структуры активированного комплекса в присутствии катализатора, согласно уравнению (4.69) в свою очередь будут способствовать изменению константы скорости. В разделе 4.5.4 было показано, что $E_a \approx \Delta H^{\ddagger}$, поэтому зависимость скорости реакции от присутствия катализатора в первую очередь следует связывать с изменением энергии активации.

Анализ экспериментальных данных, представленных в табл. 4.4, показывает, что введение катализатора приводит к снижению энергии активации E_a и

в соответствии с уравнением (4.71) способствует увеличению константы скорости реакции. Например, при использовании каталазы снижение энергии активации примерно в 4 раза способствует увеличению константы скорости в 10^8 раз.

Таблица 4.4

Энергия активации разложения пероксида водорода
в присутствии различных катализаторов

Тип катализа	Катализатор	E_a , кДж/моль
–	–	75,6
Гомогенный	Раствор Fe^{3+}	54,6
Гетерогенный	Pt чернь	47,0
Ферментативный	Каталаза	20,0

Уменьшение энергии активации является определяющей, но не единственной причиной ускорения реакций в присутствии катализатора. Об этом свидетельствуют данные табл. 4.5.

Таблица 4.5

Энергия активации гидролиза аденозинтрифосфорной кислоты
в присутствии различных катализаторов

Тип катализа	Катализатор	E_a , кДж/моль	k_0 , c^{-1}	k , c^{-1}
Гомогенный	Раствор H_3O^+	84,8	$2,4 \cdot 10^9$	$3,3 \cdot 10^{-6}$
Ферментативный	Миозин	84	$1,6 \cdot 10^{22}$	$2,4 \cdot 10^7$

При равенстве энергии активации с разными катализаторами скорость реакции в ферментативном катализе увеличилась в 10^8 раз очевидно за счет аналогичного изменения предэкспоненциального множителя, а следовательно, в соответствии с уравнением (4.72), за счет повышения энтропии активации ΔS^\ddagger . Таким образом, катализатор способен влиять как на энергию, так и на энтропию активации. По величине ΔS^\ddagger_{kt} , как по фактору изменения беспорядка в системе при образовании активированного комплекса, можно судить о его структуре и о механизме каталитического процесса.

При протекании химического акта энергия активации всегда меньше энергии, необходимой для разрыва связей в исходных молекулах, поскольку эти затраты компенсируются энергией, которая высвобождается при образова-

нии новых связей. Когда разрыв старых и образование новых связей происходит одновременно, т.е. синхронно, то степень компенсации энергии максимальна. Но такое осуществление химического акта не всегда возможно, т.к. существуют квантово-механические запреты. С подобной точки зрения роль катализатора можно объяснить нижеследующими факторами.

➤ Катализатор ослабляет связи в исходных молекулах и делает реагенты более реакционноспособными. Становится возможным протекание реакции через стадии, в которых отсутствуют квантово-механические запреты.

➤ В присутствии катализатора увеличивается степень компенсации энергии, поскольку процесс дробится на ряд более простых стадий с высокой степенью компенсации.

➤ Катализатор способствует достижению благоприятной ориентации реакционноспособных центров относительно друг друга.

4.9.1. Гомогенно-каталитические процессы

Механизмы и энергетические профили гомогенного катализа

Запишем каталитическую реакцию в общем виде: $A + B \xrightarrow{kt} C + D$. При этом количество как исходных реагентов, так и конечных продуктов может быть не равно двум. Механизм каталитического процесса представляет собой совокупность последовательных, параллельных и сопряженных стадий. Большое разнообразие схем каталитических реакций можно свести к двум основным механизмам.

➤ *Слитный или синхронный механизм.*

Исходные реагенты взаимодействуют с катализатором (kt) и образуют один активированный комплекс $[A...B...kt]^\ddagger$ (в последующем обозначен как $[AK]^\ddagger$), который затем разрушается с образованием продукта реакции и высвобождением катализатора (рис. 4.22, а). В отсутствие катализатора реакция имеет энергию активации E_a , а в его присутствии – E_a^{kt} . Снижение энергии активации обусловлено образованием активированного комплекса между исходным веществом и катализатором.

Этот механизм описывается общей схемой:



Это характерно для большинства реакций с участием органических веществ. Например, схему катализируемой I_2 реакции можно представить в виде:

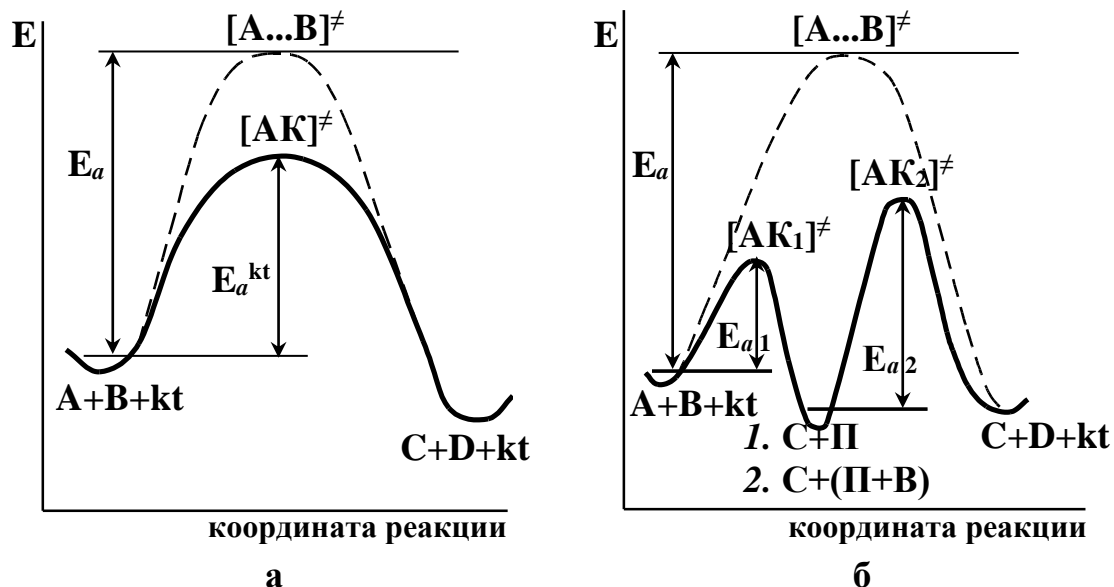


Рис. 4.22. Энергетические профили реакций без катализатора (пунктир) и с катализатором (сплошная линия) для синхронного (а) и стадийного механизма (б)

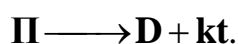
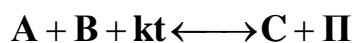
Кинетические закономерности гомогенно-каталитических процессов в случае слитного механизма можно описать с помощью закона действующих масс. Так, для реакции $A + B + kt \longrightarrow C + D + kt$ кинетическое уравнение запишется в виде: $r = kC_A C_B C_{kt}$, из которого следует, что скорость реакции зависит от концентрации катализатора, что отражает *основной закон катализа* – $r = f(C_{kt})$.

➤ *Асинхронный или стадийный механизм.*

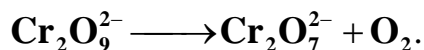
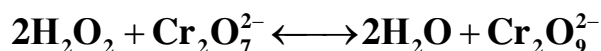
В данном случае процесс протекает в несколько стадий. В первой стадии исходные реагенты взаимодействуют с катализатором, и через активированный комплекс $[AK_1]^\ddagger$ образуется реакционноспособный промежуточный продукт (Π) и, возможно, один из конечных продуктов реакции. Во второй стадии из Π через активированный комплекс $[AK_2]^\ddagger$ образуются второй продукт реакции и

высвобождается катализатор. Рассмотрим примеры возможных стадийных механизмов. Отметим, что стадии образования активированных комплексов в последующих схемах не показаны.

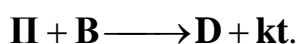
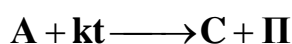
1. Интермедиат **П** образуется из исходных реагентов и катализатора в обратимой стадии. При этом распад **П** на исходные реагенты со скоростью $\mathbf{r}_{\text{расп}}$ происходит значительно быстрее, чем образование из него активированного комплекса $[\mathbf{AK}_2]^\ddagger$ со скоростью $\mathbf{r}^\ddagger_{\text{обр}}$, т.е. $\mathbf{r}_{\text{расп}} \gg \mathbf{r}^\ddagger_{\text{обр}}$. Во второй стадии **П** разлагается до другого продукта реакции и исходного катализатора. Такой интермедиат называют *промежуточным продуктом Аррениуса*. Этому механизму отвечает следующая схема:



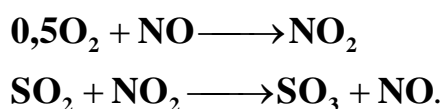
Примером такого процесса является разложение пероксида в присутствии бихромат ионов при температуре более 323 К: $2\mathbf{H}_2\mathbf{O}_2 \xrightarrow{\mathbf{Cr}_2\mathbf{O}_7^{2-}} 2\mathbf{H}_2\mathbf{O} + \mathbf{O}_2$.



2. Распад интермедиата **П** на исходные реагенты происходит значительно медленнее, чем образование из него активированного комплекса $[\mathbf{AK}_2]^\ddagger$, т.е. $\mathbf{r}_{\text{расп}} \ll \mathbf{r}^\ddagger_{\text{обр}}$. Тогда первую стадию, в которой один из исходных реагентов взаимодействует с катализатором и через активированный комплекс $[\mathbf{AK}_1]^\ddagger$ образуются интермедиат и один из конечных продуктов реакции, можно считать необратимой. Во второй стадии **П** реагирует с другим исходным соединением с образованием второго продукта реакции и исходного катализатора. В этом случае интермедиат называют *промежуточным продуктом Вант-Гоффа*. Этот механизм можно описать схемой:



По такому механизму происходит окисление диоксида серы, катализируемому **NO**: $\mathbf{SO}_2 + 0,5\mathbf{O}_2 \xrightarrow{\mathbf{NO}} \mathbf{SO}_3$.



Энергетический профиль стадийного механизма приведен на рис. 4.22, б. Каталитический процесс будет возможен лишь в том случае, когда энергии активации стадий образования (E_{a1}) и расходования (E_{a2}) промежуточного соединения будут меньше энергии активации некаталитической реакции (E_a). То есть реакция идет по пути с наименьшим активационным барьером, и катализатор открывает новый менее энергоемкий маршрут протекания процесса. Следовательно, рост скорости реакции в присутствии катализатора обусловлен теми же причинами, что и в синхронном механизме. Однако следует отметить, что если при синхронном механизме кинетические параметры (k , ΔS^\ddagger и E_a) описывают процесс образования одного активированного комплекса, то при стадийном катализе эти величины, соответствующие процессу в целом, будут определяться кинетическими параметрами отдельных стадий.

Для стадийного механизма кинетические закономерности рассмотрены в следующем разделе «Окислительно-восстановительный катализ».

Как было отмечено ранее, гомогенный катализ в зависимости от типа каталитического действия можно разделить на три основных типа: окислительно-восстановительный, кислотно-основной и ферментативный.

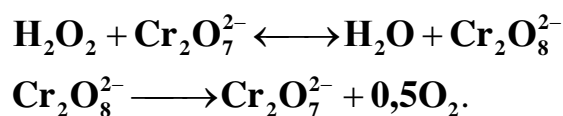
Окислительно-восстановительный катализ

К гомогенно-каталитическим окислительно-восстановительным реакциям относятся: разложение пероксида водорода или гидропероксидов органических соединений, гидрирование органических соединений и их карбоксилирование молекулярным кислородом. Катализаторами процесса служат вещества, способные легко менять степень окисления, в частности комплексные ионы переходных металлов: меди, кобальта, железа, молибдена. Суть действия катализатора в окислительно-восстановительных реакциях заключается в ускорении переноса электрона от одного реагента к другому, что сопровождается переносом атомов или групп атомов. Поэтому окислительно-восстановительный катализ

протекает по стадийному механизму.

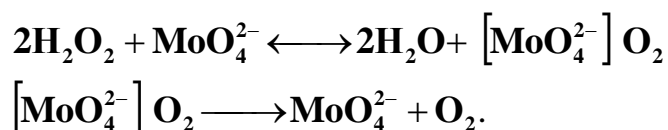
Классическим примером данного типа катализа служит разложение пероксида водорода $2\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$. Без катализатора процесс протекает по радикально-цепному механизму. В присутствии таких катализаторов, как $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MoO_4^{2-} , Fe^{3+} , Cu^{2+} реализуется с образованием промежуточного соединения по двустадийному механизму (I).

Например, при использовании $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ при температуре не выше комнатной можно выделить следующие стадии:



При температуре более 323 К в реакцию вступает два моль H_2O_2 , а в качестве промежуточного соединения получается $\text{Cr}_2\text{O}_9^{2-}$. Стадийность в этом случае рассмотрена ранее (стр. 57).

В присутствии MoO_4^{2-} реализуется следующая последовательность:

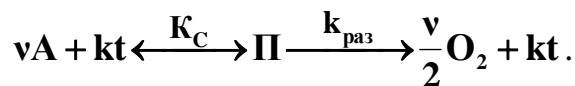


Таким образом, в реакцию с катализатором может вступать или один, или два моль исходного реагента.

На основе разложения пероксида водорода Е.Н. Шпитальским были сформулированы основные положения *теории промежуточных соединений в гомогенном катализе*.

- Катализатор и исходный реагент образуют реакционноспособное неустойчивое промежуточное соединение.
- Образование промежуточного соединения происходит в обратимой стадии, равновесие в которой устанавливается быстро.
- Промежуточное соединение относительно медленно распадается на продукт реакции и катализатор.
- Общая скорость процесса определяется скоростью разложения промежуточного соединения и пропорциональна его концентрации.

Обозначив пероксид водорода как A , и учитывая, что одним из продуктов является вода, а реакция протекает в водной среде, процесс представим схемой:



Для обратимой стадии выразим константу равновесию по закону действующих масс с учетом изменения концентрации катализатора:

$$C_{kt} = C_{0kt} - C_{\Pi}$$

$$K_C = \frac{C_{\Pi}}{C_{kt} C_A^v} = \frac{C_{\Pi}}{(C_{0kt} - C_{\Pi}) C_A^v},$$

где C_{0kt} – начальная концентрация катализатора.

Выразим концентрацию промежуточного соединения:

$$C_{\Pi} = \frac{K_C C_A^v}{1 + K_C C_A^v} C_{0kt}.$$

Скорость разложения пероксида водорода определяется скоростью разложения промежуточного соединения. Тогда выражение для скорости процесса с учетом концентрации Π запишем в виде:

$$r = -\frac{1}{v} \frac{dC_A}{d\tau} = k_{\text{раз}} C_{\Pi} = k_{\text{раз}} C_{0kt} \frac{K_C C_A^v}{1 + K_C C_A^v}.$$

Проанализируем полученное уравнение.

➤ Скорость реакции пропорциональна концентрации катализатора, что подтверждает основной закон катализа.

➤ При $K_C C_A^v \gg 1$, когда C_A велика (например в начале реакции) и K_C велика (например при низких температурах), анализируемое выражение преобразуется в уравнение реакции нулевого порядка, т.е. $r = f(C_A)$:

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = v k_{\text{раз}} C_{0kt} = k'_{\text{ф}}.$$

В этом случае практически весь катализатор связан в промежуточное соединение.

➤ При $K_C C_A^v \ll 1$, когда C_A мала (например ближе к концу реакции) или K_C мала (например при высоких температурах), анализируемое выражение примет

ВИД:

$$-\frac{dC_A}{dt} = \nu k_{\text{раз}} C_{0\text{kt}} K_C C_A^\nu = k''_{\text{эф}} C_A^\nu,$$

где $k''_{\text{эф}} = \nu k_{\text{раз}} C_{0\text{kt}} K_C$.

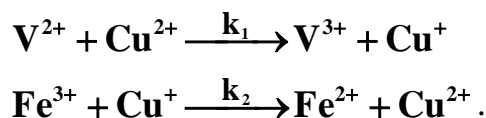
При этом концентрация промежуточного соединения невелика.

Поскольку с катализатором может взаимодействовать или один или два моль исходного реагента, т.е. $\nu = 1; 2$, то в соответствии с последним кинетическим уравнением реакция разложения пероксида водорода может подчиняться или первому, или второму порядку.

➤ При условии $K_C C_A^\nu \approx 1$ зависимость $r=f(C_A)$ носит сложный характер, и порядок реакции может быть дробным.

Таким образом, в связи с уменьшением концентрации H_2O_2 порядок может меняться в ходе реакции от нулевого до второго. Зависимость порядка реакции от температуры определяется изменением константы равновесия образования промежуточного соединения. Поскольку разложение пероксида водорода экзотермический процесс ($\Delta_r H < 0$), то с ростом температуры K_C снижается, что согласно проведенному анализу, приведет к реализации второго порядка.

В качестве еще одного примера можно привести окислительно-восстановительную реакцию $\text{V}^{2+} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{V}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$, катализируемую ионами Cu^{2+} , с образованием промежуточного продукта Cu^+ .



Выразим концентрацию интермедиата, применив условие квазистационарности Боденштейна, с учетом материального баланса для катализатора

$$C_{\text{Cu}^{2+}} = C_{0\text{Cu}^{2+}} - C_{\text{Cu}^+}.$$

$$0 = k_1 C_{\text{V}^{2+}} C_{\text{Cu}^{2+}} - k_2 C_{\text{Fe}^{3+}} C_{\text{Cu}^+} = k_1 C_{\text{V}^{2+}} (C_{0\text{Cu}^{2+}} - C_{\text{Cu}^+}) - k_2 C_{\text{Fe}^{3+}} C_{\text{Cu}^+} \text{ и}$$

$$C_{\text{Cu}^+} = \frac{k_1 C_{\text{V}^{2+}} C_{0\text{Cu}^{2+}}}{k_1 C_{\text{V}^{2+}} + k_2 C_{\text{Fe}^{3+}}}.$$

Поскольку скорости первой и второй стадии в квазистационарном режиме

одинаковы, то кинетическое уравнение можно записать через скорость образования продукта реакции Fe^{2+} :

$$r = \frac{dC_{\text{Fe}^{2+}}}{d\tau} = k_2 C_{\text{Fe}^{3+}} C_{\text{Cu}^+} = \frac{k_1 k_2 C_{\text{Cu}^{2+}} C_{\text{V}^{2+}} C_{\text{Fe}^{3+}}}{k_1 C_{\text{V}^{2+}} + k_2 C_{\text{Fe}^{3+}}}.$$

В случае, когда $C_{\text{V}^{2+}} \ll C_{\text{Fe}^{3+}}$, уравнение преобразуется к виду:

$$r = \frac{dC_{\text{Fe}^{2+}}}{d\tau} = \frac{k_1 k_2 C_{\text{Cu}^{2+}} C_{\text{V}^{2+}} C_{\text{Fe}^{3+}}}{k_2 C_{\text{Fe}^{3+}}} = k_1 C_{\text{Cu}^{2+}} C_{\text{V}^{2+}},$$

и порядок реакции по V^{2+} будет первым.

В случае, когда $C_{\text{V}^{2+}} \gg C_{\text{Fe}^{3+}}$, получим

$$r = \frac{dC_{\text{Fe}^{2+}}}{d\tau} = \frac{k_1 k_2 C_{\text{Cu}^{2+}} C_{\text{V}^{2+}} C_{\text{Fe}^{3+}}}{k_1 C_{\text{V}^{2+}}} = k_2 C_{\text{Cu}^{2+}} C_{\text{Fe}^{3+}},$$

и порядок реакции по V^{2+} будет нулевым.

Следует отметить, что в обоих случаях скорость реакции прямо пропорциональна концентрации катализатора Cu^{2+} , что подтверждает основной закон гомогенного катализа.

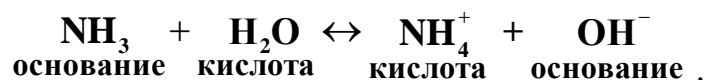
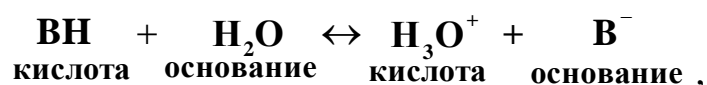
ЛЕКЦИЯ 14

Кисотно-основный катализ

Согласно Й.Н. Бренстеду, кислота – это вещество, способное отдавать H^+ (донор протонов), а основание – вещество способное присоединять H^+ (акцептор протонов).



Следует отметить, что вода в различных реакциях может выступать в качестве как кислоты, так и основания.



Г.Н. Льюисом определение кислот и оснований дано с несколько иных позиций. По классификации Льюиса кислота – это акцептор неподеленной пары электронов, а основание – донор электронной пары при образовании устойчивой электронной оболочки. Поэтому по Льюису кислотой может быть вещество, не содержащее протонов. К льюисовским кислотам относятся: AlCl_3 , SnCl_4 , BF_3 , а к основаниям – $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, NH_3 и т.д. Следует отметить, что основания по Льюису являются основаниями и по Бренстеду, а к классу кислот в соответствии со способностью присоединять электронную пару относятся существенно большее количество соединений.

Реакционную способность веществ, участвующих в бимолекулярных реакциях, характеризуют, используя понятия электрофильность и нуклеофильность. В общем случае реагент, способный присоединять электронную пару (акцептор электронов), называется *электрофилом*, а реагент, способный отдавать электронную пару (донор электронов) – *нуклеофилом*. Чем более выражены электрофильные свойства одного из реагентов и нуклеофильные другого, тем выше будет скорость реакции. Так перенос протона от кислоты к реагенту существенно увеличивает электрофильные свойства последнего, а отщепление

протона основанием усиливает нуклеофильные свойства реагента.

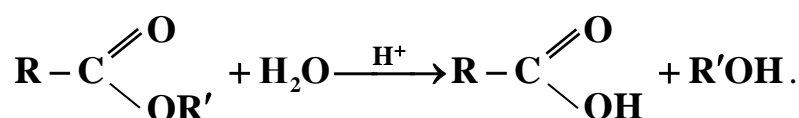
Таким образом, роль кислот и оснований заключается в изменении электрофильно-нуклеофильных свойств исходных реагентов при формировании донорно-акцепторной связи с катализатором. В образующихся за счет этого промежуточных соединениях возникают реакционные центры с повышенной или пониженной электронной плотностью, что существенно облегчает его последующее взаимодействие со вторым реагентом.

В соответствии с природой катализатора различают несколько типов катализа кислотами и основаниями.

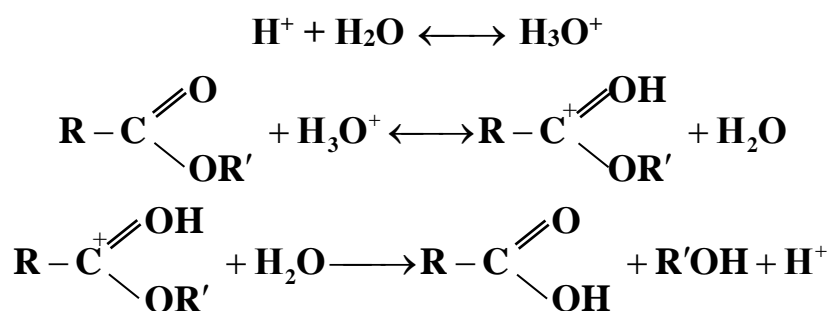
Кислотный катализ		
Специфический	Общий	Электрофильный
Катализатор – H ⁺ (H ₃ O ⁺)	Катализатор – кислоты Бренстеда	Катализатор – кислоты Льюиса
Основной катализ		
Специфический	Общий	Нуклеофильный
Катализатор – OH ⁻	Катализатор – основания Бренстеда	Катализатор – основания Льюиса
Общий кислотно-основной катализ		
В реакции участвуют одновременно кислота и основание по Бренстеду		
Электрофильно-нуклеофильный катализ		
В реакции участвуют одновременно кислота и основание по Льюису		

Кинетика гомогенного кислотного катализа

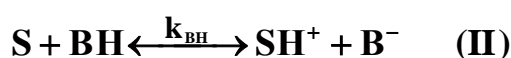
Примером кислотного катализа может служить гидролиз сложных эфиров в водном растворе в присутствии минеральных кислот.



Процесс включает две стадии. Первая – присоединение протона к карбонильному кислороду за счет донорно-акцепторного взаимодействия с образованием промежуточного карбоний-катиона, а вторая – его превращение в продукт реакции с высвобождением протона. С учетом образования иона гидроксония представим механизм процесса:



В гомогенном катализе часто исходное соединение называют субстратом (**S**). В общем виде кислотный катализ для реакции типа $\text{S} \rightarrow \text{P}$ можно представить следующей схемой:



Рассмотрим возможные различные варианты протекания процесса в зависимости от того, какой стадией лимитируется процесс.

➤ Допустим, лимитирующей является третья стадия разложения промежуточного протонированного субстрата (SH^+) до продукта реакции (**P**), тогда скорость всей реакции определяется скоростью этой стадии:

$$r = k_{\text{рас}} C_{\text{SH}^+}. \quad (4.86)$$

В двух первых стадиях устанавливается равновесие, характеризуемое термодинамическими константами, выраженными через активности реагентов:

$$\mathbf{K}_I = \frac{a_{\text{BH}}}{a_{\text{B}^-} a_{\text{H}^+}} \quad \text{и} \quad \mathbf{K}_{II} = \frac{a_{\text{SH}^+} a_{\text{B}^-}}{a_{\text{BH}} a_{\text{S}}}.$$

Произведение этих констант равновесия равно

$$\mathbf{K}_I \mathbf{K}_{II} = \frac{a_{\text{BH}}}{a_{\text{B}^-} a_{\text{H}^+}} \frac{a_{\text{SH}^+} a_{\text{B}^-}}{a_{\text{BH}} a_{\text{S}}} = \frac{a_{\text{SH}^+}}{a_{\text{S}} a_{\text{H}^+}} = \mathbf{K}_S. \quad (4.87)$$

Таким образом, $\mathbf{K}_S = \mathbf{K}_I \mathbf{K}_{II}$. Очевидно, что величина \mathbf{K}_S соответствует реакции протонизации субстрата $\text{S} + \text{H}^+ \xrightleftharpoons{\mathbf{K}_S} \text{SH}^+$.

Выразим из уравнения (4.87) активность SH^+ , а затем его концентрацию с учетом связи активности компонента с концентрацией и коэффициентом активности ($a = C\gamma$).

$$a_{\text{SH}^+} = \gamma_{\text{SH}^+} C_{\text{SH}^+} = K_S a_{\text{H}^+} a_S = K_S a_{\text{H}^+} \gamma_S C_S$$

$$\text{и } C_{\text{SH}^+} = K_S a_{\text{H}^+} \frac{\gamma_S}{\gamma_{\text{SH}^+}} C_S = K_S h_0 C_S. \quad (4.88)$$

Подставив уравнение (4.88) в выражение (4.86) для скорости реакции, получим:

$$r = k_{\text{раз}} K_S h_0 C_S = k_{\text{эф}} C_S, \quad (4.89)$$

где $k_{\text{эф}} = k_{\text{раз}} K_S h_0$ – эффективная константа скорости, $h_0 = a_{\text{H}^+} \frac{\gamma_S}{\gamma_{\text{SH}^+}}$ – кислотность среды.

Экспериментальные данные показывают, что отношение коэффициентов активности слабо зависит от природы субстрата, поэтому кислотность можно считать характеристикой способности среды передавать протон реагенту. Величину $\text{H}_0 = -\lg h_0$ называют функцией кислотности Гаммета. В разбавленных растворах отношение $\gamma_i = 1$, следовательно, $h_0 = a_{\text{H}^+}$ и $\text{H}_0 = \text{pH}$.

Из кинетического уравнения (4.89) следует, что порядок реакции по субстрату равен 1, а ее скорость пропорциональна активности ионов водорода.

Проанализируем величину эффективной константы скорости:

$$k_{\text{эф}} = k_{\text{раз}} K_S h_0 = k_{\text{H}^+} h_0.$$

Или в логарифмической форме:

$$\lg k_{\text{эф}} = \lg k_{\text{H}^+} + \lg h_0 = \lg k_{\text{H}^+} - \text{H}_0.$$

Для разбавленных растворов:

$$k_{\text{эф}} = k_{\text{H}^+} a_{\text{H}^+} \text{ и } \lg k_{\text{эф}} = \lg k_{\text{H}^+} + \lg a_{\text{H}^+} = \lg k_{\text{H}^+} - \text{pH}.$$

Следовательно, константа скорости и скорость реакции увеличиваются с ростом активности ионов водорода или с уменьшением pH раствора, т.е. $r = f(C_{\text{H}^+})$. Такая закономерность соответствует механизму специфического кислотного катализа. На рис. 4.23 представлены зависимости эффективной константы скорости от функции кислотности Гамета и от pH при катализе ионами H^+ . Данная зависимость $\lg k_{\text{эф}} = f(\text{H}_0)$ наблюдается при разложении муравьиной кислоты в водных растворах серной кислоты.

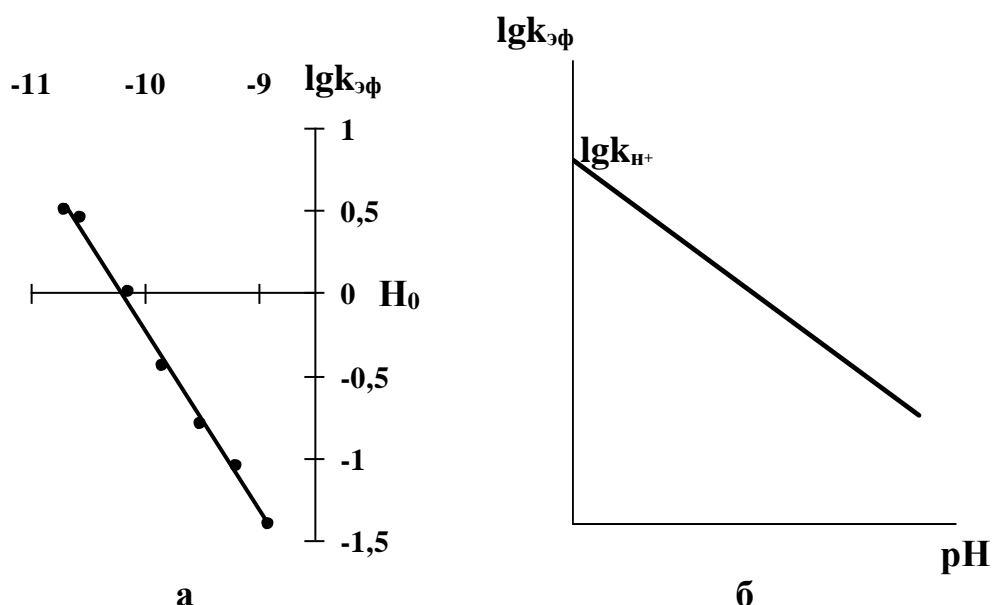


Рис. 4.23. Зависимости логарифма эффективной константы скорости от функции кислотности Гаммета при разложении муравьиной кислоты (а) и от pH (б) в случае специфического кислотного катализа

➤ Допустим, что лимитирующей является прямая реакция во второй обратимой стадии, и скорость реакции определяется скоростью образования промежуточного продукта (протонированного субстрата SH^+).

$$r = k_{\text{вн}} C_{\text{вн}} C_{\text{S}} = k'_{\text{эф}} C_{\text{S}},$$

где $k'_{\text{эф}} = k_{\text{вн}} C_{\text{вн}}$.

Следовательно, реакция имеет первый порядок по субстрату. Очевидно, что скорость пропорциональна концентрации кислоты, т.е. $r = f(C_{\text{вн}})$, и реакция протекает по механизму общего кислотного катализа.

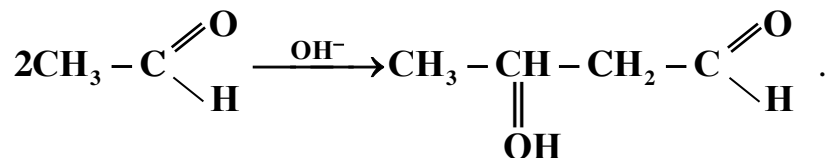
Отметим, что эффективная константа скорости $k'_{\text{эф}}$ зависит от концентрации кислоты $C_{\text{вн}}$, которая в свою очередь определяется термодинамической константой K_i реакции ионизации кислоты: $\text{ВН} \longleftrightarrow \text{В}^- + \text{Н}^+$. Очевидно, что K_i обратна величине K_1 , описывающей первую обратимую стадию в общей схеме кислотного катализа. Следовательно, эффективная константа скорости $k'_{\text{эф}}$ зависит от природы кислоты. При этом в ряду однотипных кислот – катализаторов существует связь между $\lg K_i$ и $\lg k'_{\text{эф}}$ известная под названием уравнения Бренстеда-Поляни:

$$\lg k'_{\text{эф}} = a + b \lg K_i,$$

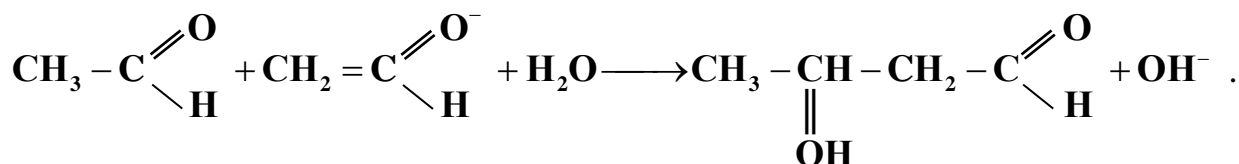
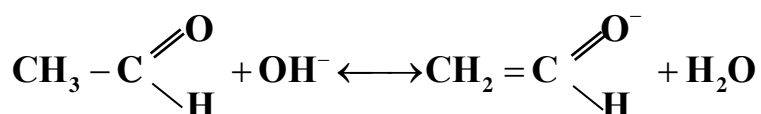
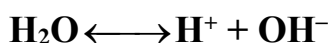
где a и b – постоянные для ряда катализаторов.

Кинетика гомогенного основного катализа

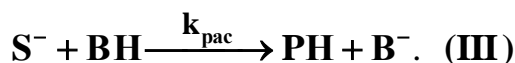
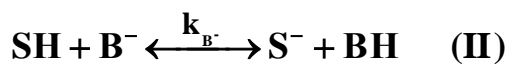
В качестве примера основного катализа рассмотрим альдольную конденсацию в присутствии OH^- ионов. Общее стехиометрическое уравнение процесса имеет вид:



Процесс включает следующие стадии:



В общем виде основной катализ для реакции типа $\text{SH} \rightarrow \text{PH}$ можно представить следующей схемой:



Рассмотрим возможные различные варианты протекания процесса в зависимости от того, какой стадией лимитируется процесс. Отметим, что вторая обратимая стадия отвечает депротонизации субстрата.

➤ Допустим, лимитирующей является третья стадия превращения промежуточного депротонизированного субстрата (S^-) до продукта реакции (PH), тогда скорость всей реакции определяется скоростью этой стадии:

$$r = k_{\text{pac}} C_{\text{S}^-} C_{\text{BH}} .$$

Равновесие, которое устанавливается в двух первых стадиях, описывается термодинамическим законом действующих масс через соответствующие константы равновесия:

$$K_I = \frac{a_{B^-} a_{H^+}}{a_{BH}} \quad \text{и} \quad K_{II} = \frac{a_{BH} a_{S^-}}{a_{SH} a_{B^-}} .$$

Для того чтобы выразить концентрацию промежуточного соединения S^- , найдем произведение этих констант равновесия:

$$K_I K_{II} = \frac{a_{B^-} a_{H^+}}{a_{BH}} \frac{a_{BH} a_{S^-}}{a_{SH} a_{B^-}} = \frac{a_{H^+} a_{S^-}}{a_{SH}} .$$

Тогда с учетом связи активности с концентрацией и коэффициентом активности получим формулу, из которой выразим искомую величину:

$$C_{S^-} \gamma_{S^-} = \frac{K_I K_{II} C_{SH} \gamma_{SH}}{a_{H^+}} \quad \text{и} \quad C_{S^-} = K_I \frac{\gamma_{SH}}{\gamma_{S^-}} K_{II} \frac{1}{a_{H^+}} C_{SH} .$$

Следовательно, кинетическое уравнение примет вид:

$$r = k_{\text{рас}} K_I \frac{\gamma_{SH}}{\gamma_{S^-}} K_{II} \frac{1}{a_{H^+}} C_{SH} C_{BH} = k_{\text{рас}} K_I \frac{\gamma_{SH}}{\gamma_{S^-} \gamma_{BH}} \frac{K_{II} a_{BH}}{a_{H^+}} C_{SH} .$$

Очевидно, что в данном выражении дробь, включающая константу K_{II} , соответствует величине a_{B^-} . Окончательно запишем:

$$r = k_{\text{рас}} K_I \frac{\gamma_{SH}}{\gamma_{S^-} \gamma_{BH}} a_{B^-} C_{SH} = k_{\text{эф}} C_{SH} ,$$

где $k_{\text{эф}} = k_{\text{рас}} K_I \frac{\gamma_{SH}}{\gamma_{S^-} \gamma_{BH}} a_{B^-}$ – эффективная константа скорости реакции основного катализа.

Как следует из полученного выражения, реакция подчиняется первому порядку по реагенту, а ее скорость пропорциональна активности ионов основания. В разбавленных растворах коэффициенты активности равны единице, и величину $k_{\text{эф}}$ можно представить следующим образом:

$$k_{\text{эф}} = k_{\text{рас}} K_I a_{B^-} = k_{B^-} a_{B^-} ,$$

где $k_{B^-} = k_{\text{рас}} K_I$.

В случае, если катализатором служат OH^- ионы, можно записать:

$$k_{\text{эф}} = k_{\text{OH}^-} a_{\text{OH}^-} \quad \text{или} \quad k_{\text{эф}} = k_{\text{OH}^-} \frac{K_W}{a_{H^+}} ,$$

где $K_W = a_{H^+} a_{\text{OH}^-}$ – ионное произведение воды.

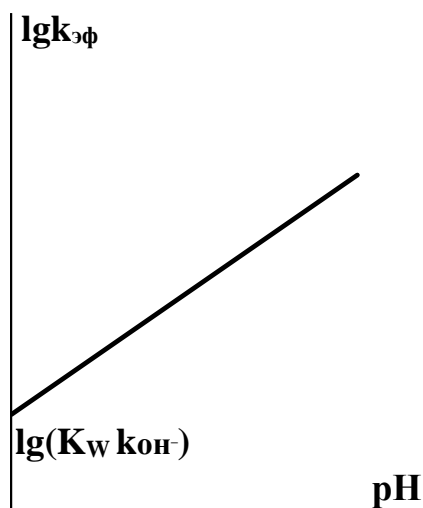


Рис. 4.24. Зависимость эффективной константы скорости от рН в случае специфического основного катализа

Прологарифмировав выражение для $k_{эф}$, получим зависимость эффективной константы от рН раствора:

$$\lg k_{эф} = \lg(K_W k_{ОН^-}) - \lg a_{H^+} = \lg(K_W k_{ОН^-}) + \text{pH}.$$

Таким образом, скорость реакции возрастает с ростом концентрации ионов OH^- (т.е. со снижением концентрации ионов H^+) или с ростом рН раствора, следовательно имеет место специфический основной катализ. На рис. 4.24 представлены зависимости эффективной константы скорости от рН при катализе гидроксид-ионами.

➤ Допустим, что лимитирующей является прямая реакция во второй обратимой стадии, и скорость реакции определяется скоростью образования промежуточного продукта (S^-).

$$r = k_{B^-} C_{B^-} C_{SH} = k'_{эф} C_{SH},$$

где $k'_{эф} = k_{B^-} C_{B^-}$.

Следовательно, реакция имеет первый порядок по субстрату. Очевидно, что скорость пропорциональна общей концентрации основания, т.е. $r = f(C_{B^-})$, значит имеет место общий основной катализ.

Необходимо отметить, что если реакция может катализироваться как кислотой, так и основанием, то будет иметь место общий кислотно-основный катализ. При этом вода, являясь и кислотой, и основанием, может выступать в качестве катализатора. В этом случае эффективная константа скорости будет определяться активностью соответствующих катализирующих частиц и константами скоростей отдельных стадий.

$$k_{эф} = k_{H_2O} a_{H_2O} + k_{ОН^-} a_{ОН^-} + k_{H^+} a_{H^+} + k_{BH} a_{BH} + k_{B^-} a_{B^-}.$$

ЛЕКЦИЯ 15

4.9.2. Ферментативный катализ

Ферменты или *энзимы*⁶ – биокатализаторы реакций, обеспечивающих жизнедеятельность различных организмов. Имеется много типов ферментов, катализирующих различные классы реакций. Они отличаются как по химическому составу и структуре, так и по функциональным особенностям. Тем не менее, имеются общие, характерные для всех ферментов признаки. Во-первых, все ферменты это – белки, иногда модифицированные, но все же белки. Во-вторых, в молекуле любого фермента функционирует сходным образом построенный активный центр. В-третьих, каталитическое действие всех ферментов в 10^4 - 10^{13} раз превышает активность обычных гомогенных катализаторов в аналогичных реакциях. Кроме того, они обладают очень высокой селективностью. Способность фермента осуществлять катализ реакций с участием данного субстрата называется *субстратной специфичностью*.

Строение ферментов

Ферменты обладают сложным строением.

➤ *Первичная структура* фермента определяется числом, последовательностью и химическим составом остатков аминокислот, связанных в молекуле белка пептидными (амидными) связями. Молекулярная масса белков обычно лежит в пределах $5 \cdot 10^3 \div 1 \cdot 10^6$ г/моль. Первичная структура ферментов определяет структуры высших порядков.

➤ *Вторичная структура* фермента определяется укладкой локальных участков пептидной цепи в пространстве. Вследствие взаимодействия **-NH-** и **-CO-** групп аминокислот за счет водородных связей формируется вторичная структура белка, и макромолекула фермента сворачивается в спираль или в ее составе образуются складчатые структуры. Следует отметить, что не вся поли-

⁶Фермент от латинского «fermentum» – закваска; энзим от греческого «en» – в и «zyme» – закваска, то есть то, что в закваске. Первый термин чаще встречается в немецкой и русской литературе, а второй – в английской.

пептидная цепь входит в состав спиралей или структур. Поэтому отдельные участки достаточно подвижны относительно друг друга.

➤ *Третичная структура* формируется при определенной пространственной укладке структурных участков белковой молекулы с образованием *глобулы* фермента. Глобула представляет собой неправильный эллипсоид, средний размер которого составляет $30\div 50 \text{ \AA}$. При образовании третичной структуры происходят существенные изменения в конформации белковой молекулы. Полипептидные цепи укладываются так, чтобы на внешней стороне глобулы находились функциональные группы, хорошо сольватируемые молекулами воды. неполярные части молекулы белка находятся внутри глобулы. Поэтому область глобулы вокруг и внутри полости обладает высокой гидрофобностью. Это придает глобуле фермента особую стабильность в водной среде. При укладке структурных элементов на поверхности глобулы образуется некоторое углубление: «полость» или «щель» – активный центр фермента.

➤ *Четвертичная структура* формируется у некоторых ферментов за счет объединения нескольких пептидных цепей в единую систему, например в виде тетраэдра. В ряде случаев образуются целые мультиферментные комплексы, состоящие из одинаковых или различных белковых молекул.

Выше было отмечено, что на поверхности глобулы возникают углубления, «полости» или «щели», составляющие *активный центр фермента*, который содержит функциональные группы различных аминокислот: **-ОН**, **-СООН**, **-NH₂** или углеводородные радикалы. Активный центр может менять свою структуру как под воздействием температуры, так и под действием молекулы реагента. В активном центре фермента обычно выделяют *адсорбционный центр* и, собственно, *каталитический центр*. В состав каталитических центров могут входить несколько кислотных и основных групп или ионы металлов, а в состав адсорбционных – полярные или неполярные группы.

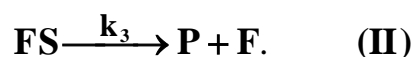
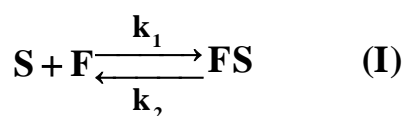
Первой стадией каталитического процесса является связывание молекулы субстрата адсорбционным центром фермента с образованием *фермент-субстратного комплекса* или *комплекса Михаэлиса*. Связывание происходит за счет

донорно-акцепторного, электростатического или дисперсионного взаимодействия или в результате возникновения водородных связей. Молекула субстрата взаимодействует как минимум с двумя или с большим числом функциональных групп адсорбционного центра. Многоточечное связывание ориентирует молекулы субстрата относительно каталитического центра фермента и облегчает образование активированного комплекса и его стабилизацию.

Энергия взаимодействия субстрат-фермент не рассеивается в окружающей среде, а распределяется по связям белковой молекулы фермента, вызывая в ней конформационные изменения. Конформация белковой молекулы сопровождается смещением каталитических центров фермента и более тесным сближением их с реакционными центрами субстрата. При последующем распаде активированного комплекса с образованием продуктов реакции энергия, аккумулированная в молекуле фермента, расходуется на разрыв связей в исходной молекуле субстрата. Указанные выше факторы приводят к существенному снижению энергетического барьера реакции. Образование фермент-субстратного комплекса должно было бы сопровождаться значительным уменьшением энтропии, так как при этом уменьшается число степеней свободы поступательного и вращательного движения молекул субстрата. Это могло бы привести к затруднению протекания каталитического процесса. Однако образование активированного комплекса способствует усилению гидрофобности поверхности глобулы. Это сопровождается сильной десольватацией фермента и увеличением энтропии, что частично или полностью компенсирует снижение энтропии за счет связывания субстрата адсорбционным центром.

Кинетика ферментативных реакций

Механизм ферментативного катализа для процесса $S \xrightarrow{F} P$ может быть представлен следующей общей схемой, включающей две стадии.



Первая стадия (I) – обратимая стадия образования фермент-субстратного комплекса (FS). Равновесие в этой стадии устанавливается быстро. Поскольку $C_F \ll C_S$, то $C_{FS} \ll C_S$. Данные факты дают основание считать, что в процессе достигается квазистационарный режим по FS.

$$\frac{dC_{FS}}{dt} = k_1 C_S C_F - k_2 C_{FS} - k_3 C_{FS} = 0.$$

Концентрацию комплекса Михаэлиса выразим, учитывая это условие и материальный баланс по ферменту ($C_F = C_{0F} - C_{FS}$):

$$C_{FS} = \frac{k_1 C_S C_{0F}}{k_1 C_S + (k_2 + k_3)},$$

где C_F^0 – начальная концентрация фермента.

Выразим скорость реакции как скорость образования конечного продукта P, т.е. как скорость распада промежуточного комплекса FS в необратимой стадии (II):

$$r = \frac{dC_P}{dt} = k_3 C_{FS} = \frac{k_1 k_3 C_S}{k_1 C_S + (k_2 + k_3)} C_{0F}.$$

Разделим числитель и знаменатель выражения на k_1 и обозначим константу Михаэлиса $K_M = \frac{k_2 + k_3}{k_1}$.

$$r = \frac{k_3 C_S}{C_S + K_M} C_{0F}. \quad (4.90)$$

Получено уравнение Михаэлиса-Ментен, которое описывает зависимость скорости реакции от концентрации фермента и субстрата. Проанализируем данное уравнение и величину K_M .

➤ Наблюдается первый порядок реакции по ферменту, т.е. скорость прямо пропорциональна его концентрации и соблюдается основной закон катализа.

При высокой концентрации субстрата (например, в начале реакции) выполняется условие $C_S \gg K_M$, и уравнение (4.90) запишется как $r = k_3 C_{0F}$. Следовательно, реализуется нулевой порядок по субстрату. При этом весь фермент

входит в состав промежуточного фермент-субстратного комплекса и достигается максимальная скорость реакции.

➤ При низкой концентрации субстрата (например, в конце реакции) выполняется условие $C_S \ll K_M$, и уравнение (4.90) преобразуется к виду:

$$r = \frac{k_3}{K_M} C_{0F} C_S = k_{\phi} C_S, \text{ где } k_{\phi} = \frac{k_3}{K_M} C_{0F}.$$

Следовательно, порядок по субстрату будет первый.

➤ При условии, когда $k_3 \ll k_2$, т.е. лимитирующей является стадия разложения комплекса Михаэлиса до продукта реакции, получим соотношение:

$$K_M = \frac{k_2}{k_1} = K_{FS},$$

где $K_{FS} = \frac{C_S C_F}{C_{FS}}$ – константа равновесия распада комплекса $FS \xrightleftharpoons[k_1]{k_2} S + F$.

Обычно в ферментативном катализе $K_{FS} > K_M$.

Для определения параметров уравнения k_3 и K_M (4.90) его приводят к ли-

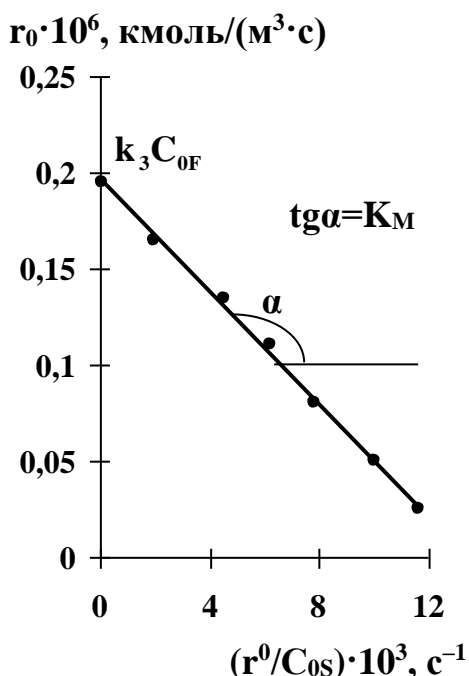


Рис. 4.25. Зависимость в линейных координатах уравнения Михаэлиса-Ментен для гидролиза АТФ, катализируемого миозином

нейному виду и получают экспериментальную зависимость начальной скорости реакции r_0 от начальной концентрации субстрата C_{0S} при одинаковой начальной концентрации фермента C_{0F} .

Используются три линейные анаморфозы уравнения Михаэлиса-Ментен:

$$\frac{1}{r_0} = \frac{K_M}{k_3 C_{0F}} \frac{1}{C_{0S}} + \frac{1}{k_3 C_{0F}},$$

$$\frac{C_{0S}}{r_0} = \frac{1}{k_3 C_{0F}} C_{0S} + \frac{K_M}{k_3 C_{0F}},$$

$$r_0 = k_3 C_{0F} - K_M \frac{r_0}{C_{0S}}. \quad (4.91)$$

Например, в соответствии с уравнением (4.91) искомые параметры опре-

деляют по графику зависимости в координатах $r_0 = f(r_0/C_{0S})$, в соответствии с рис. 4.25. Величину константы скорости k_3 часто приравнивают к активности фермента или числу оборотов катализатора.

4.9.3. Гетерогенный катализ

Гетерогенный катализ широко применяется в химической технологии. Около 80 % всех химических производств базируются на использовании каталитических процессов.

Особенности гетерогенно-каталитических процессов

- Катализатор и реагенты находятся в разных фазах. Исходные вещества находятся в жидкой или газовой фазе, катализатор – в твердой фазе.
- В присутствии гетерогенного катализатора энергия активации и константа скорости реакции увеличиваются более значительно, чем в присутствии гомогенного.
- Процесс протекает не во всем объеме реакционной системы, а на *активных центрах* поверхности твердого катализатора.
- Процесс является более сложным, чем гомогенный катализ, поскольку включает большее число стадий.
- Скорость стадий гетерогенно-каталитических реакций зависит от *удельной поверхности* катализатора.

Гетерогенно-каталитические реакции проводятся в различных вариантах. Например, реакционная смесь может пропускаться (прокачиваться) под давлением через слой неподвижного катализатора с диаметром частиц не менее 5 мм. В другом варианте суспензия катализатора с диаметром частиц не более 10 мкм перемешивается совместно с жидким раствором реагентов или поддерживается во взвешенном состоянии в «кипящем слое», движущимся снизу вверх потоком газа или жидкости.

Гетерогенные катализаторы представляют собой твердые пористые тела с пористой высокоразвитой внутренней поверхностью, которая в данном случае является реакционным пространством. Поэтому скорость реакции, отнесенная к

единице массы или к единице внутренней поверхности катализатора, характеризующая удельную каталитическую активность, в системе СИ имеет размерность [моль/(с·кг)] или [моль/(с·м²)].

Важной характеристикой гетерогенных катализаторов является их удельная поверхность ($S_{уд}$), равная суммарной поверхности пор, приходящейся на единицу массы (иногда на единицу объема) катализатора.

$$S_{уд} = \frac{S_{пор}}{m_{kt}} \quad \text{или} \quad S_{уд} = \frac{S_{пор}}{V_{kt}}.$$

Большая удельная поверхность твердого гетерогенного катализатора обеспечивается его развитой пористой структурой. Для промышленных катализаторов внутренняя поверхность пор составляет $5 \div 500 \text{ м}^2/\text{г}$, в то время как внешняя поверхность частиц (*гранул*) не превышает $0.01 \div 1 \text{ м}^2/\text{г}$. Гетерогенные катализаторы с большой удельной поверхностью получают путем обработки металлических сплавов химическими реагентами, путем химического и золь-гель синтеза, диспергированием, нанесением каталитически активного металла на инертный носитель с развитой пористой структурой и др.

Активность и селективность гетерогенного катализатора определяется также химическим составом поверхностного слоя гранул и наличием на поверхности определенных структурных элементов кристаллической решетки и функциональных групп атомов, которые получили название *активных центров*.

Гетерогенно-каталитические реакции можно разделить на две основные группы: окислительно-восстановительный и кислотно-основной (координационный) катализ, в том числе, металлокомплексный катализ. Рассмотрим примеры веществ, которые применяются в качестве гетерогенных катализаторов.

➤ Переходные металлы I группы (**Cu, Ag**) и VIII группы (**Fe, Ni, Co, Pt, Pd**) периодической системы. Они применяются в процессах гидрирования, окисления, синтеза аммиака из азота и водорода, окисления аммиака в производстве азотной кислоты.

➤ Оксиды переходных металлов (**MgO, ZnO, Fe₂O₃**) или смеси оксидов (**CuO+CrO₃, Bi₂O₃+MoO₃**). Они применяются в реакциях дегидрирования, в

синтезе метанола из оксида углерода и водорода, в конверсии оксида углерода с водяным паром, при окислении сернистого ангидрида кислородом в производстве серной кислоты.

➤ Оксиды металлов типа Al_2O_3 и SiO_2 , их нейтральные и кислые соли, в том числе алюмосиликаты $[(\text{Al}_2\text{O}_3)_m \cdot (\text{SiO}_2) \cdot (\text{H}_2\text{O})]$, ионообменные смолы, природные и синтетические минералы (каолинит, цеолиты). Они используются в реакциях кислотного катализа: гидролиз, дегидратация и гидратация, изомеризация, полимеризация и др.

➤ Бифункциональные катализаторы, являющиеся комбинацией металла или оксида переходного металла и носителя кислотного типа. Например, смесь ZnO и Al_2O_3 , применяемая для синтеза бутадиена-1,3 из этанола.

Кинетика гетерогенно-каталитических реакций

Особенности гетерогенного катализа обусловлены тем, что в ходе реакции протекает несколько последовательных стадий.

➤ Внешняя диффузия реагентов из объемной фазы к поверхности гранул катализатора.

➤ Внутренняя диффузия реагентов по порам гранул к внутренней поверхности катализатора.

➤ Адсорбция молекул реагентов на активных центрах катализатора, в результате которой образуются поверхностные соединения – промежуточные продукты каталитического процесса.

➤ Химический акт на поверхности катализатора.

➤ Десорбция продуктов с внутренней поверхности поры.

➤ Обратная внутренняя диффузия продуктов реакции по порам гранул к внешней поверхности катализатора.

➤ Внешняя диффузия конечных продуктов реакции от поверхности гранулы в объем фазы.

Очевидно, что энергетический профиль гетерогенно-каталитической реакции является сложной зависимостью. Рассмотрим потенциальную кривую,

представленную на рис. 4.26., с учетом стадий адсорбции – десорбции и хими-

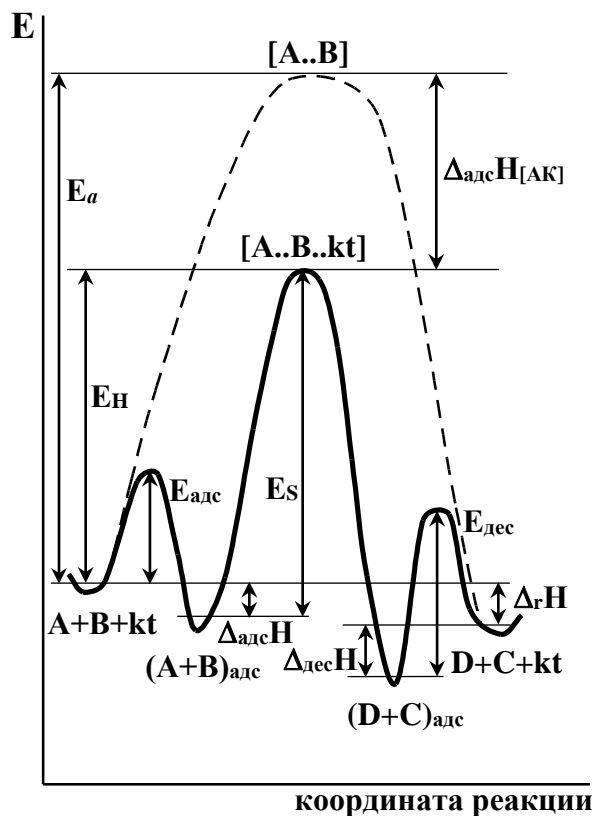


Рис. 4.26. Потенциальная кривая гетерогенно-каталитической реакции с учетом стадий адсорбции, химического акта и десорбции

ческого акта на поверхности для реакции типа $A + B \xrightarrow{kt} D + C$ с тепловым эффектом $\Delta_r H$. Энергия активации некаталитического процесса обозначена как E_a . Стадии адсорбции реагентов A и B и десорбции конечных продуктов D и C сопровождаются тепловыми эффектами $\Delta_{адс} H < 0$ и $\Delta_{дес} H > 0$ и протекают с преодолением соответствующих барьеров, характеризуемых энергиями активации $E_{адс}$ и $E_{дес}$. Величина $\Delta_{адс} H_{[AK]} < 0$ отвечает адсорбции активированного комплекса, за счет которой происходит снижение энергии активации процесса в присутствии катализатора. Различают наблюдаемую (кажущуюся) E_n и истинную энергию активации E_s каталитического процесса. Они отличаются на величину теплоты адсорбции $\Delta_{адс} H$, при этом $E_s > E_n$. Энергия активации E_s относится к химическому акту на *равнодоступной поверхности* катализатора.

Кинетическая модель каталитического процесса должна учитывать все вышеперечисленные стадии, каждая из которых может быть лимитирующей. Разработка такой модели представляет очень сложную задачу. Рассмотрим особенности отдельных стадий гетерогенно-каталитического процесса.

Диффузия реагентов

Это стадия массопереноса веществ из объема жидкой или газовой фазы к поверхности катализатора или продуктов реакции обратно. Протекание диффузии может лимитировать скорость реакции в целом за счет низкой скорости доставки реагентов к внешней и внутренней поверхности гранулы катализатора

(диффузионное торможение). Влияние диффузии относят к макрокинетическим факторам, а закономерности диффузии в условиях химической реакции описывает макрокинетика.

Внешняя диффузия

Рассмотрим массоперенос реагентов из объема фазы к внешней поверхности гранулы катализатора. Если данный процесс происходит с постоянной скоростью, т.е. в стационарных условиях, скорость диффузии $\omega_{\text{диф}}$ описывается первым законом Фика:

$$\omega_{\text{диф}} = \frac{dn}{d\tau} = -DS \frac{dC}{dx}, \quad (4.92)$$

где n – число моль реагента; τ – время; S – площадь поверхности, через которую происходит диффузия; D – коэффициент диффузии; x – расстояние от поверхности катализатора; C – концентрация вещества в объеме фазы; dC/dx – градиент концентрации в направлении диффузии.

При прокачивании или при перемешивании объемной фазы вокруг гранулы катализатора образуется ламинарный слой потока толщиной δ и градиент концентрации в стационарных условиях будет равен:

$$-\frac{dC}{dx} = \frac{C_0 - C}{\delta}, \quad (4.93)$$

где C_0 и C – концентрация вещества в объеме фазы и у поверхности гранулы катализатора.

В гетерогенном процессе скорость внешней диффузии $\omega_{\text{внеш}}$ относят к единице объема катализатора, тогда с учетом (4.92) и (4.93) получим выражение:

$$\omega_{\text{внеш}} = \frac{\omega_{\text{диф}}}{V_{\text{кт}}} = \frac{D4\pi R_{\text{гр}}^2}{4/3\pi R_{\text{гр}}^3} \frac{C_0 - C}{\delta} = \frac{3D}{R_{\text{гр}}\delta} (C_0 - C) = k_{\text{внеш}} (C_0 - C), \quad (4.94)$$

где $k_{\text{внеш}} = \frac{3D}{R_{\text{гр}}\delta}$ – константа скорости внешней диффузии, $R_{\text{гр}}$ – радиус гранулы катализатора.

Приведенные выше соотношения показывают, что величина $k_{\text{внеш}}$ зависит от толщины слоя δ и размера частиц катализатора $R_{\text{гр}}$. Очевидно, что с увеличением интенсивности потока или перемешивания, способствующим уменьше-

нию δ , а также измельчение катализатора приводит к росту константы и скорости внешней диффузии.

Если процесс лимитируется внешней диффузией, то $C \ll C_0$ и выражение (4.94) для скорости внешней диффузии запишется в виде: $\omega_{\text{внеш}} = k_{\text{внеш}} C_0$. Следовательно, в этом случае скорость каталитического процесса пропорциональна концентрации реагента в объеме фазы.

Коэффициент диффузии зависит от температуры согласно уравнению:

$$D = D_0 e^{-\frac{E_D}{RT}},$$

где E_D – энергия активации диффузионного процесса. $E_D = 5 \div 10$ кДж/моль.

Таким образом, с ростом температуры скорость диффузии возрастает. Необходимо отметить, что из-за небольшой величины E_D изменение температуры будет оказывать на скорость диффузии меньшее влияние, чем на скорость химической реакции ($E_a > 40$ кДж/моль).

В случае если внешняя диффузия является лимитирующей стадией процесса, говорят о том, что процесс протекает во *внешнедиффузионной области*. Признаком этого является зависимость скорости реакции от скорости потока реагентов, степени измельчения катализатора. Кроме того, наблюдаемая энергия активации процесса не превышает 10 кДж/моль.

Внутренняя диффузия

Рассмотрим массоперенос реагентов из диффузионного потока внутрь пор к активным центрам, который реализуется за счет разницы концентраций у поверхности C и в объеме пор $C_{\text{п}}$ гранулы катализатора ($C - C_{\text{п}}$) и также описывается первым законом Фика по уравнению, подобному (4.92). Однако поскольку внутренняя диффузия происходит не по всему объему гранулы, а только в объеме пор, то в этом случае вводится *эффективный коэффициент диффузии* (D^*), который связан с D соотношением:

$$D^* = D \frac{\varepsilon}{T},$$

где ε – пористость катализатора (объем пор в единице объема пористой системы), T – фактор извилистости пор. Обычно $\varepsilon/T = (0,1 \div 0,3)$.

Для математического описания внутренней диффузии Я.Б. Зельдовичем была предложена теория равнодоступной поверхности, согласно которой предполагается, что диффузионный поток, проходящий через все поры катализатора, характеризуется постоянной величиной D^* , и можно считать, что $C=C_{II}$. Если скорость реакции на равнодоступной поверхности $r_s = kC^n$ отнести к единице объема катализатора, получим уравнение для скорости каталитического процесса:

$$\omega_s = \frac{r_s}{V_{kt}} = \frac{k}{V_{kt}} C^n = k_s C^n.$$

Поскольку концентрация реагентов снижается от внешней поверхности гранулы к ее центру, то наблюдаемая скорость процесса ω_H будет ниже скорости реакции на равнодоступной поверхности ω_s . Отличие этих скоростей характеризует степень использования поверхности $\eta = \omega_H / \omega_s$. Для равнодоступной поверхности катализатора $\eta = 1$, а $\omega_H = \omega_s = k_s C^n$. На практике $\eta < 1$ и выполняются соотношения:

$$\omega_H = \eta \omega_s = \eta k_s C^n = k_H C^n.$$

Таким образом, можно заключить, что $\eta = k_H / k_s$.

Экспериментально установлено, что $\eta = f(R_{гр}, k_s, D^*)$. Для увеличения степени использования поверхности необходимо измельчать катализатор и повышать коэффициент диффузии за счет увеличения пористости катализатора, т.е. создания катализаторов с более высоко развитой структурой.

В случае если внутренняя диффузия является лимитирующей стадией процесса, говорят о том, что процесс протекает во *внутридиффузионной области*. Ярким признаком этого является независимость скорости реакции от интенсивности потока реагентов. Однако на скорость процесса в данном случае оказывают влияние размер частиц катализатора и степень развитости его структуры.

ЛЕКЦИЯ 16

Адсорбция реагентов на активных центрах⁷

Адсорбция компонентов реакционной смеси на поверхности катализатора из объемной фазы является важнейшей стадией при протекании гетерогенного катализа. *Адсорбция* – процесс самопроизвольного изменения концентрации вещества на границе раздела фаз. Твердое тело, на поверхности которого происходит адсорбция, называется *адсорбентом*, а адсорбирующееся вещество – *адсорбатом*. В данном случае адсорбентом является гетерогенный катализатор, а адсорбатом – реагирующее вещество.

Существуют физическая и химическая адсорбции, которые отличаются природой и энергией межмолекулярного взаимодействия. Главной причиной катализа является химическое взаимодействие между реагентами и катализатором (*хемосорбция*), а физическая адсорбция предшествует этой стадии. Хемосорбция обусловлена возникновением химических связей между активными центрами катализатора и функциональными группами исходных веществ, что приводит к образованию реакционноспособных адсорбционных форм реагентов, аналогичных промежуточным соединениям в гомогенном катализе. Химические связи обладают свойством насыщаемости и малым радиусом действия (порядка нескольких ангстремов), поэтому в результате хемосорбции на поверхности катализатора возникает мономолекулярный слой реагента. Для энергетически однородных поверхностей адсорбента при их мономолекулярном заполнении адсорбатом равновесие между реагентом в объеме фазы и на поверхности описывается уравнением изотермы адсорбции Ленгмюра. Одна из форм уравнения для реакций, протекающих в жидкой или в газовой фазе, имеет вид:

$$\theta = \frac{bC}{1 + bC} \text{ или } \theta = \frac{bP}{1 + bP}, \quad (4.95)$$

где θ – степень заполнения поверхности катализатора; C – концентрация реагента в жидком растворе; P – давление реагента в объеме газовой фазы; b – адсорбционный коэффициент или константа адсорбционного равновесия.

⁷Подробно тема «Адсорбция» рассматривается в курсе «Коллоидная химия».

Если степень заполнения поверхности, или доля занятых молекулами реагентов активных центров поверхности катализатора θ , тогда $(1-\theta)$ – доля свободных активных центров.

Если в газовой фазе или в жидком растворе содержится не один, а несколько компонентов, способных адсорбироваться на поверхности катализатора, например, продукты реакции или разнородные молекулы реагентов, участвующих в бимолекулярной реакции, то протекает *конкурентная адсорбция*. Так, если исходные вещества **A** и **B** способны реагировать друг с другом на поверхности катализатора, адсорбционное равновесие опишется уравнениями:

$$\theta_A = \frac{b_A C_A}{1 + b_A C_A + b_B C_B} \quad \text{и} \quad \theta_B = \frac{b_B C_B}{1 + b_A C_A + b_B C_B}.$$

На практике реализуются более сложные зависимости, поскольку поверхность промышленных катализаторов энергетически неоднородна.

Следует отметить, что стадии адсорбции реагентов и десорбции продуктов реакции протекают с высокими скоростями и не лимитируют гетерогенно-каталитические процессы.

Химический акт на поверхности катализатора

Основой кинетики гетерогенно-каталитических реакций является аналог закона действующих масс в кинетике гомогенных реакций – *закон действующих поверхностей*: скорость реакции, протекающей в поверхностном слое, пропорциональна доли поверхности, занятой реагирующими веществами, в степенях, равных соответствующим стехиометрическим коэффициентам.

Например, для реакции: $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \xrightarrow{kt} \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4$ уравнение закона действующих поверхностей запишется в виде:

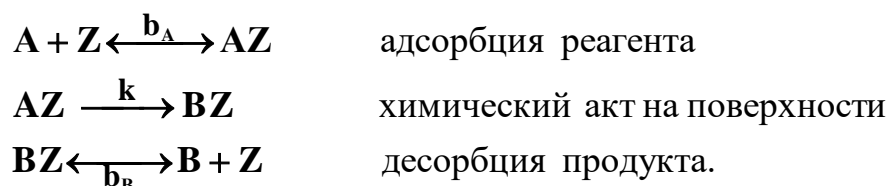
$$r = k \theta_{A_1}^{\nu_1} \theta_{A_2}^{\nu_2}, \quad \text{где} \quad r = \pm \frac{1}{\nu_i S} \frac{dn_i}{d\tau}.$$

При описании кинетики химических гетерогенно-каталитических процессах наиболее широко используют два обобщенных механизма: *адсорбционный механизм Ленгмюра-Хиншельвуд* и *ударный механизм Ридила-Или*.

Адсорбционный механизм Ленгмюра-Хиншельвуда

Механизм Ленгмюра-Хиншельвуда предполагает, что на стадиях адсорбции и десорбции устанавливается равновесие, а химический акт является лимитирующей стадией, т.е. его скорость меньше, чем возможные скорости адсорбции и десорбции. Следовательно, концентрация адсорбированных частиц определяется адсорбционным равновесием, которое описывается изотермой Ленгмюра. Если имеются частицы двух или нескольких типов, например, водород и гидрируемое соединение, то они могут конкурировать между собой при адсорбции на фиксированном числе активных центров.

Рассмотрим механизм Ленгмюра-Хиншельвуда на примере газофазной мономолекулярной реакции $A \xrightarrow{kt} B$, если на активных центрах катализатора (Z) способен адсорбироваться как реагент, так и конечный продукт. Рассмотрим стадии процесса:



Скорость химического акта на поверхности катализатора с участием промежуточного поверхностного соединения AZ выражается законом действующих поверхностей:

$$r = k\theta_{AZ}, \quad (4.96)$$

где k – константа скорости реакции на поверхности катализатора.

Степень заполнения поверхности θ_{AZ} определяется количеством адсорбированного вещества A и описывается изотермой конкурентной адсорбции:

$$\theta_{AZ} = \theta_A = \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A + b_B P_B}.$$

Подставив данное выражение в закон действующих поверхностей (4.96), получим кинетическое уравнение:

$$r = \frac{k b_A P_A}{1 + b_A P_A + b_B P_B}. \quad (4.97)$$

Рассмотрим различные варианты реализации каталитического процесса в зависимости от адсорбционной способности реагента и продукта реакции и их давления.

➤ В случае сильной адсорбции компонента **A**, когда $b_A P_A \gg (1 + b_B P_B)$, реакция будет подчиняться кинетическому уравнению нулевого порядка: $r = k$. В этом случае скорость реакции достигает максимального значения, так как вся поверхность занята молекулами **A**.

➤ Если **A** и **B** адсорбируются слабо, то $(b_A P_A + b_B P_B) \ll 1$, и кинетическое уравнение (4.97) преобразуется к виду, отвечающему первому порядку по **A**:

$$r = k b_A P_A.$$

➤ Когда давление исходного соединения невысоко, а адсорбция продукта реакции на поверхности катализатора велика, то из (4.97) получим следующее кинетическое уравнение:

$$r = \frac{k b_A P_A}{b_B P_B} = k_{\text{эф}} \frac{P_A}{P_B}.$$

➤ В случае слабой адсорбции продукта реакции выполняется условие, когда в выражении (4.97) $b_B P_B \ll (1 + b_A P_A)$, и получается уравнение:

$$r = \frac{k b_A P_A}{1 + b_A P_A}.$$

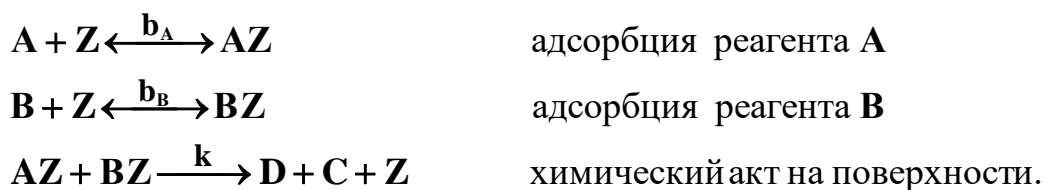
При низком давлении адсорбата **A** в газовой фазе величиной $b_A P_A$ в знаменателе можно пренебречь, и порядок реакции по реагенту будет первым. В этой области порядок реакции будет совпадать с молекулярностью. При больших давлениях **A** пренебречь можно единицей, и порядок по реагенту будет нулевым. В прочих случаях возможен дробный порядок.

Если свободные активные центры на поверхности катализатора отсутствуют, то имеет место конкурентная адсорбция и уравнение, описывающее кинетические особенности процесса, будет достаточно сложным и в данном курсе не рассматривается.

Таким образом, порядок в гетерогенно-каталитических реакциях может

меняться, а величина его будет определяться адсорбционной способностью реагента и продукта реакции, а также их давлением или концентрацией.

В случае бимолекулярной реакции $A + B \xrightarrow{kt} D + C$ в газовой фазе при реализации механизма Ленгмюра-Хиншельвуда, т.е. когда взаимодействуют адсорбированные независимо друг от друга молекулы реагентов, а конечные продукты практически не адсорбируются, наблюдается следующая последовательность стадий:

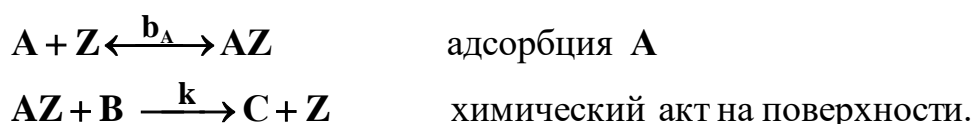


С учетом степени заполнения поверхности и закона действующих поверхностей получим кинетическое уравнение:

$$r = k\theta_{AZ}\theta_{BZ} = \frac{k b_A P_A b_B P_B}{(1 + b_A P_A)(1 + b_B P_B)}$$

Ударный механизм Ридила-Или

Наиболее часто данный механизм реализуется в бимолекулярных реакциях в том случае, когда одна из молекул является достаточно «объемной», в частности молекула органического соединения, а другая имеет небольшие размеры, часто это молекула водорода или кислорода. Такое взаимодействие характерно для реакций гидрогенизации и окисления. При механизме Ридила-Или адсорбированные молекулы одного реагента, например **A**, реагируют с молекулой другого реагента, например **B**, из газовой фазы. Последовательность стадий при низкой адсорбционной способности конечного продукта (**C**) можно представить схемой:



Химический акт на поверхности, т.е. вторая стадия, является лимитирующей стадией, и ее скорость определяет скорость всего каталитического процесса. Тогда скорость процесса с учетом закона действующих поверхностей для

адсорбированного компонента **A** и степени заполнения поверхности согласно (4.95), а также с учетом реагирования **B** из газовой фазы, опишется уравнением:

$$r = k\theta_{AZ}P_B = \frac{k b_A P_A P_B}{(1 + b_A P_A)}$$

Если конечный продукт обладает достаточно высокой адсорбционной способностью и адсорбируется на поверхности катализатора обратимо, то кинетическое уравнение каталитической реакции, протекающей по механизму Ридила-Или, запишется в виде:

$$r = \left(\frac{k b_i P_i P_j}{1 + \sum_i b_i P_i} \right),$$

где символ **i** относится к веществам, адсорбирующимся на поверхности катализатора; символ **j** относится к веществам, реагирующим из газовой фазы.

Рассмотренные примеры свидетельствуют о том, что при протекании гетерогенно-каталитических реакций возможна реализация разнообразных многостадийных механизмов, которые описываются сложными кинетическими уравнениями.

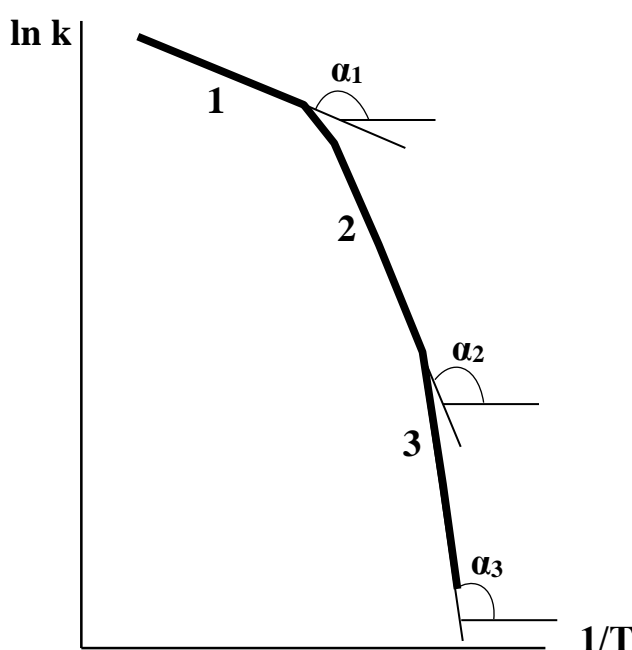
Когда процесс в присутствии гетерогенного катализатора лимитируется химическим актом на поверхности, то говорят о том, что процесс протекает в *кинетической области*. Признаками этого является независимость скорости реакции от интенсивности потока реагентов, от размера частиц катализатора и степени развитости его структуры, а также величина наблюдаемой энергии активации процесса, превышающая 45÷50 кДж/моль. При протекании катализа в *кинетической области* наблюдаемая E_H и истинная энергия активации E_S практически совпадают, а степень использования поверхности $\eta \approx 1$.

Чтобы изучать кинетику непосредственно химической реакции на равнодоступной поверхности, процесс из диффузионных областей протекания необходимо перевести в кинетическую область. Для этого необходимо:

➤ повысить интенсивность перемешивания реакционной смеси или скорость потока реагентов через слой катализатора;

- увеличить удельную поверхность катализатора, т.е. снизить размеры частиц катализатора путем его измельчения;
- увеличить концентрацию или давление исходных реагентов;
- уменьшить температуру.

Следует отметить, что для гетерогенно-каталитических реакций линейная зависимость в координатах уравнения Аррениуса в интегральной форме не соблюдается. Согласно данным рис. 4.27, при высоких температурах реакция протекает с низкой энергией активации ($E_1 = -R \operatorname{tg} \alpha_1$, $E_1 = E_D = 5 \div 10$ кДж/моль), что



отвечает внешнедиффузионной области (участок 1). При этом скорость химической реакции велика и не лимитирует каталитический процесс. Поскольку у химического акта энергия активации E_S в разы больше энергии активации диффузии E_D , то при уменьшении температуры скорость взаимодействия реагентов на поверхности катализатора понижается в значительно большей степени, чем скорость диффузии. Значит, химический акт становится лимитирующей стадией и процесс переходит в кинетическую область (участок 3) с энергией

Рис. 4.27. Температурная зависимость логарифма константы скорости гетерогенно-каталитической реакции

активации $E_3 = -R \operatorname{tg} \alpha_3$, значение которой приближается к энергии активации химической реакции на равнодоступной поверхности ($E_3 \approx E_S = 40 \div 50$ кДж/моль). Средние температуры соответствуют внутридиффузионной области протекания катализа (участок 2) с энергией активации $E_2 = -R \operatorname{tg} \alpha_2$.

Вопросы для самоподготовки по разделу «Катализ»

1. Что такое катализ, катализатор? Основные типы катализа.
2. Что такое селективность (избирательность) катализатора?

3. Что понимают под каталитической активностью?
4. В чём заключается специфичность каталитического действия?
5. В чем роль модификаторов, промоторов, каталитических ядов?
6. Чем объясняется повышение скорости реакции при введении в систему катализатора? Причины изменения энергии и энтропии активации в присутствии катализатора.
7. Механизмы гомогенно-каталитических реакций. Как по потенциальной кривой определить механизм катализа (слитный, стадийный механизмы)?
8. Основные стадии гомогенного окислительно-восстановительного катализа.
9. Основные положения гомогенного катализа Шпитальского.
10. Кинетические закономерности окислительно-восстановительного катализа на примере разложения пероксида водорода в присутствии бихроматов.
11. В чем отличие кислот и оснований по Бренстеду и Льюису?
12. Основные стадии и общие кинетические закономерности гомогенного кислотно-основного катализа (понятия: кислотность, функция кислотности).
13. Какие вещества называют ферментами? В чем особенность их строения?
14. Ферментативный катализ, его особенности и основные стадии.
15. Кинетические закономерности ферментативного катализа.
16. Уравнение Михаэлиса-Ментэн, его вывод и анализ. Как определить константу Михаэлиса?
17. Особенности гетерогенного катализа. Типы гетерогенных катализаторов.
18. Основные стадии гетерогенно-каталитических реакций.
19. Энергетический профиль гетерогенно-каталитических реакций.
20. Кинетика внешней и внутренней диффузии реагентов.
21. Закономерности стадии адсорбции.
22. Кинетика химического акта на поверхности (механизм Ленгмюра-Хиншельвуда, механизм Ридила-Или).
23. Области протекания гетерогенно-каталитической реакции, их признаки.
24. Какая стадия лимитирует гетерогенно-каталитический процесс при протекании его в внешне, внутридиффузионной, кинетической области?

25. При изменении каких условий гетерогенно-каталитического процесса происходит его переход из диффузионной области его протекания в кинетическую и наоборот?

Библиографический список

1. Физическая химия: учебник. Т. 2/ под ред. К.С. Краснова. – М.: Высш. шк., 1995. – 319 с.
2. Стромберг, А.Г. Физическая химия/ А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко; под ред. А.Г. Стромберга. – М.: Высш. шк., 1988. – 496 с.
3. Кудряшов, И.В. Сборник примеров и задач по физической химии/ И.В. Кудряшов, Г.С. Каретников. – М.: Высш. шк., 1991. – 527 с.
4. Практикум по физической химии/ под ред. В.В. Буданова, Н.К.Воробьева. – М.: Химия, 1986. – 352 с.
5. Краткий справочник физико-химических величин/ под ред. А.А. Равделя, Л.М. Пономаревой. – СПб.: Иван Федоров, 2003. – 238 с.
6. Поленов, Ю.В. Кинетика химических реакций: учеб. пособие/ Ю.В. Поленов, Е.В. Егорова; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново: ИГХТУ, 2010. – 68 с.
7. Лефедова О.В., Основные понятия и определения дисциплин «Физическая химия» и «Коллоидная химия»: учеб. пособие/ Лефедова О.В., Немцева М.П., Вашурин А.С.; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2017. – 110 с.
8. Буданов, В.В. Химическая кинетика: учеб. пособие/ В.В. Буданов, О.В. Лефедова; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново: ИГХТУ, 2011. – 177 с.
9. Лефедова, О.В. Химическая кинетика и катализ: учеб. пособие / О.В. Лефедова, Н.Ю. Шаронов, Ю.Е. Романенко; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново: ИГХТУ, 2016. – 167 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
РАЗДЕЛ 4. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ.	5
4.4. Влияние температуры на скорость химической реакции	5
Правило Вант-Гоффа	5
Уравнение Аррениуса. Энергия активации	5
4.5. Теории элементарного акта химического взаимодействия	7
4.5.1. Теория Аррениуса	7
Допущения теории Аррениуса	8
Вывод уравнения Аррениуса.	8
Значимость и недостатки теории Аррениуса.	9
4.5.2. Теория активных соударений.	10
Основные положения ТАС	10
Вывод основного уравнения ТАС.	11
Анализ уравнения ТАС	14
Значимость и недостатки ТАС	15
4.5.3. Теория активированного комплекса	16
Основные положения ТАК	16
Вывод основного уравнения ТАК.	18
4.5.4. Термодинамический аспект теории активированного комплекса	20
Анализ уравнения ТАК	21
Значимость и недостатки ТАК	23
4.6. Применение теоретических представлений для описания реакций в растворах.	25
4.6.1. Применение теории активированного комплекса к реакциям в растворах	26
4.6.2. Уравнение Бренстеда-Бьеррума.	28
4.6.3. Кинетика бимолекулярных реакций в растворах с участием заряженных частиц.	29
Анализ уравнения Бренстеда-Бьеррума.	30
Вопросы для самоподготовки по разделу «Влияние температуры на скорость химической реакции. Теории элементарного акта химического взаимодействия Применение теоретических представлений для описания реакций в растворах».	31
4.7. Кинетика цепных реакций.	33
4.7.1. Основные стадии и характеристики цепных реакций.	34
Зарождение цепи.	34
Развитие цепи	35

Обрыв цепи	36
4.7.2. Кинетические особенности цепных реакций	38
Неразветвленные (простые) реакции.	38
Разветвленные реакции	40
4.8. Кинетика фотохимических реакций.	45
Общие закономерности фотохимических реакций.	45
Элементарные акты фотохимической реакции	46
Кинетика фотохимической реакции.	48
Вопросы для самоподготовки по разделу «Кинетика цепных реакций. Кинетика фотохимических реакций»	50
4.9. Катализ.	51
Основные особенности каталитических процессов	51
Причины изменения скорости в присутствии катализаторов	54
4.9.1. Гомогенно-каталитические процессы.	56
Механизмы и энергетические профили гомогенного катализа.	56
Окислительно-восстановительный катализ.	59
Кислотно-основной катализ.	64
Кинетика гомогенного кислотного катализа	65
Кинетика гомогенного основного катализа.	69
4.9.2. Ферментативный катализ.	72
Строение ферментов.	72
Кинетика ферментативных реакций.	74
4.9.3. Гетерогенный катализ.	77
Особенности гетерогенно-каталитических процессов	77
Кинетика гетерогенно-каталитических реакций.	79
Диффузия реагентов.	80
Внешняя диффузия	81
Внутренняя диффузия	82
Адсорбция реагентов на активных центрах.	84
Химический акт на поверхности катализатора	85
Адсорбционный механизм Ленгмюра-Хиншельвуда.	86
Ударный механизм Ридила-Или.	88
Вопросы для самоподготовки по разделу «Катализ»	90
Библиографический список.	92

Учебное издание

Федорова Анастасия Александровна

Немцева Марина Павловна

Теории элементарного химического акта
Кинетика цепных и фотохимических реакций
Катализ

Курс лекций по физической химии

Учебное пособие

Редактор В.Л. Родичева

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный
химико–технологический университет»

153000, г. Иваново, Шереметевский пр., 7