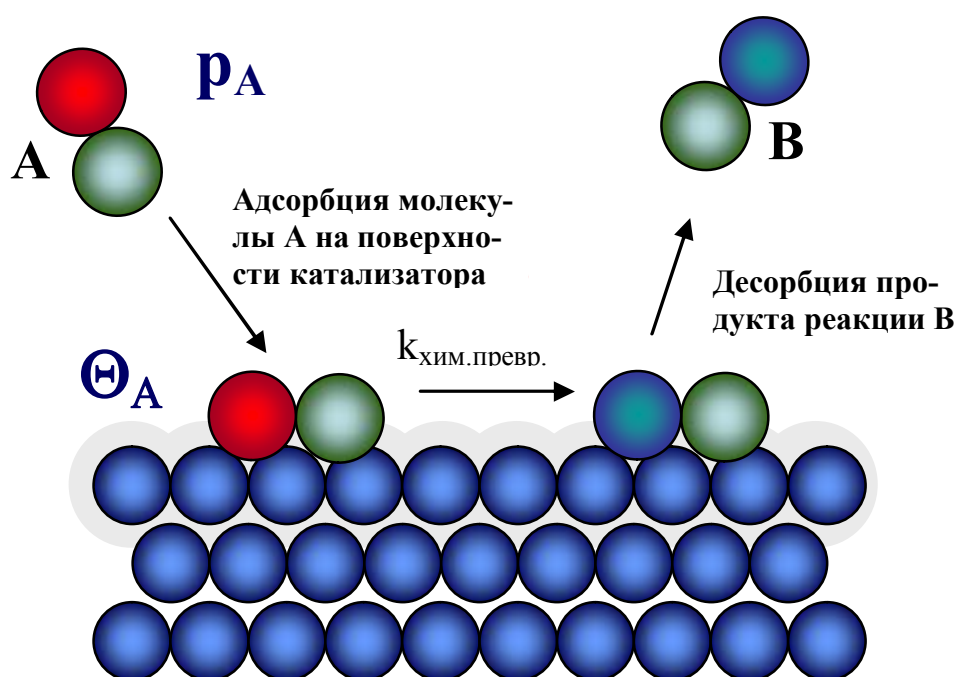


В.В. Буданов, О.В. Лефедова

## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Учебное пособие



ИВАНОВО  
2011

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

В.В. Буданов, О.В. Лефедова

## **ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА**

Учебное пособие

Иваново 2011

УДК 541.1:536 (07)

Буданов, В.В. Химическая кинетика: учебное пособие / В.В. Буданов, О.В. Лефедова; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. - Иваново, 2011. - 177 с. – ISBN 978-5-9616-0412-2.

Цель учебного пособия – дать представления о теоретических проблемах и современном состоянии основных направлений физической химии. Курс "Химическая кинетика" является логическим продолжением ранее изданного пособия "Термодинамика химических реакций" (В.В. Буданов, Иван. гос. хим.-технол. ун-т. - Иваново, 2002. - 204 с.)

В настоящем пособии рассмотрены основные проблемы раздела "Химическая кинетика" и их приложение к решению практических задач – расчетам скоростей химических реакций и выяснению их механизмов.

Учебное пособие отражает содержание лекций, соответствующих ФГОСам и учебным программам, по направлениям "Химия" и "Химическая технология и биотехнология". В пособии использованы материалы собственных разработок, оригинальных статей и монографий.

Пособие предназначено для самостоятельного изучения физической химии студентам и аспирантам химических и химико-технологических специальностей.

Табл.1. Ил. 39. Библиогр.: 34 назв.

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

#### **Рецензенты:**

доктор химических наук М.В. Ключев (Ивановский государственный университет);

доктор технических наук А.П. Ильин (Ивановский государственный химико-технологический университет)

ISBN 978-5-9616-0412-2

© Буданов В.В., Лефедова О.В., 2011

© Ивановский государственный химико-технологический университет, 2011

## Оглавление

<b>Введение</b> .....	5
<b>Глава I. Основы формальной химической кинетики</b> .....	7
1. Общие положения.....	7
2. Кинетический закон действующих масс и его применение.....	13
3. Кинетика односторонних реакций. Методы определения порядка реакции.....	16
4. Принцип независимости и его применение. Двусторонние моно- молекулярные, параллельные, последовательные реакции.....	24
5. Общие приемы разработки кинетических моделей сложных реакций. Прямая и обратная кинетическая задача. Методы квазистационарных и квазиравновесных концентраций.....	33
<b>Глава II. Теории элементарного акта</b> .....	43
1. Теория Аррениуса.....	43
2. Теория активных соударений.....	46
3. Теория активированного комплекса. Исходные положения. Статистический аспект теории.....	57
4. Термодинамический аспект теории активированного комплекса. Энтропия активации. Компенсационный эффект.....	66
5. Взаимосвязь теорий активных соударений и активированного комплекса.....	70
6. Причины и источники активации. Квантово-химические «правила запрета».....	74
<b>Глава III. Кинетика реакций в жидких средах</b> .....	77
1. Особенности кинетики жидкофазных реакций. Клеточный эффект. Сольватация. Электростатические взаимодействия.....	77
2. Описание кинетики жидкофазных реакций с помощью теорий элементарных актов и физических моделей межчастичных взаимодействий.....	83
3. Применение корреляционных уравнений.....	95

<b>Глава IV. Сопряженные и цепные реакции.....</b>	<b>98</b>
1. Сопряженные реакции.....	98
2. Кинетика цепных реакций.....	100
<b>Глава V. Каталитические реакции.....</b>	<b>109</b>
1. Особенности каталитических реакций и свойства катализаторов.....	109
2. Механизмы катализа.....	112
3. Кинетика гомогенного катализа. Окислительно-восстановительный катализ. Координационный катализ .....	119
4. Гетерогенный катализ. Основные стадии гетерогенно-каталитического процесса .....	131
5. Кинетика мономолекулярной гетерогенно-каталитической реакции в кинетической и диффузионной области.....	140
6. Каталитическая активность и пути ее прогнозирования.....	148
<b>Глава VI. Гетерогенные реакции.....</b>	<b>152</b>
1. Кинетика реакций в системе твердое тело – жидкость.....	152
2. Кинетика топохимических реакций.....	163
<b>Список литературы.....</b>	<b>174</b>

## Введение

*Химическая кинетика* является одним из важнейших разделов физической химии – *науки об общих количественных закономерностях химических реакций и сопутствующих им физических процессов*. Если первый раздел физической химии – химическая термодинамика – определяет принципиальную возможность протекания химической реакции, то второй ее раздел – химическая кинетика – рассматривает условия, в которых эта возможность превращается в действительность. Химическая кинетика изучает протекание реакций во времени и определяет условия, в которых образование продуктов происходит с достаточной скоростью. Для решения этой задачи необходимы сведения о механизме протекания реакции на атомно-молекулярном уровне, поэтому *химическую кинетику определяют как науку о скоростях и механизмах химических реакций*. Основные положения химической кинетики были сформулированы во второй половине XIX века. Начиная с этого момента, экспериментальный материал о закономерностях протекания реакций во времени непрерывно пополнялся и к настоящему времени его объем достиг колоссальных размеров. Это связано с бурным развитием химической технологии. Открытие и практическое осуществление в технических масштабах новых классов химических реакций вызвало развитие новых разделов химической кинетики. Вслед за классической кинетикой, применяемой для описания реакций, протекающих в газовой фазе при относительно высоких давлениях (более 0,1 атм) и в жидких растворах, когда скорость установления больцмановского распределения частиц по энергиям значительно выше скорости самой химической реакции, появилась неравновесная кинетика, аппарат которой применим в условиях нарушения больцмановского распределения – для разреженных газов и высоких температур.

К настоящему времени оформилось значительное число самостоятельных разделов химической кинетики, посвященных различным типам реакций. Среди них – кинетика гетерогенных, в том числе топохимических и каталитических реакций, неизотермических, а также цепных и радиационно-

химических реакций. Особые классы составляют быстропротекающие реакции, реакции образования полимеров, автоколебательные и электрохимические реакции.

Все вышперечисленное привело к тому, что химическая кинетика в течение последних десятилетий сформировалась как самостоятельная научная дисциплина. Методологическое развитие кинетики, расширение круга исследуемых систем неизбежно привело не только к разнообразию теоретических подходов, но и к расширению экспериментальных методов исследования. В связи с этим в рамках одного учебного пособия практически невозможно рассмотреть все теоретические и прикладные проблемы данной науки.

Тем не менее, несмотря на разнообразие теоретических подходов, можно выделить некую генетическую общность, базирующуюся на классических работах основоположников химической кинетики: Я.Х.Вант–Гоффа, Н.Н.Бекетова, Н.А.Меншуткина, К.Гульдберга и П.Вааге, С.Аррениуса и др.

Химическая кинетика – завершающий раздел курса физической химии, изучаемый студентами всех технологических направлений. Предшествующими разделами, которые уже усвоены студентами, являются: термодинамика химических процессов, статистическая термодинамика, спектроскопия, электрохимия. Некоторые положения этих разделов используются и в данном пособии, но уже без подробной их детализации.

Цель настоящего пособия состоит в элементарном изложении основ химической кинетики для студентов, обучающихся в техническом университете, с учетом уровня их общей физико–химической подготовки. При этом объем материала и содержание рассматриваемых вопросов подобраны таким образом, чтобы подготовить читателя к пониманию содержания последующих специальных глав. Материалы этих глав входят в программы специальных дисциплин, изучаемых на старших курсах: "Селективность и механизмы химических реакций", "Математическое моделирование кинетики", "Химия и технология гетерогенных процессов", "Электрохимическая кинетика", "Кинетика гетерогенных и гетерогенно-каталитических процессов" и пр.

# Глава I. Основы формальной химической кинетики

## 1. Общие положения

Как уже отмечалось, химическая кинетика изучает скорости и механизмы химических реакций. Оба эти понятия тесно связаны друг с другом. Рассмотрим химическую реакцию, которую в общем случае можно представить в следующем виде:



Для того чтобы реакция протекала слева направо, необходимо, чтобы  $v_1$  молекул реагента  $A_1$  и  $v_2$  молекул реагента  $A_2$  оказались в непосредственной близости друг с другом, так как только в этом случае станет возможен разрыв химической связи в исходных реагентах и образование молекул продуктов, то есть произойдет элементарный акт. *Скорость химической реакции* определяется числом элементарных актов, протекающих в единицу времени в единице реакционного пространства. Если реакция протекает в гомогенной системе, то есть внутри одной фазы – газа или жидкости, реакционным пространством является объем ( $V$ ). Если реакция протекает в гетерогенной системе, на границе раздела фаз, то в этом случае реакционным пространством является поверхность раздела фаз ( $S$ ).

Непосредственно определить число элементарных актов не представляется возможным. Поэтому скорость химической реакции обычно выражают через величину, им пропорциональную: количество молей исходных веществ или продуктов ( $n$ ), соответственно исчезнувших или образовавшихся за единицу времени в единице реакционного пространства. Как известно, химическая реакция протекает в соответствии с законом стехиометрии, согласно которому

$$-\frac{dn_1}{v_1} = -\frac{dn_2}{v_2} = \frac{dn_3}{v_3} = \frac{dn_4}{v_4} = \pm \frac{dn_i}{v_i} = d\zeta, \quad (I.2)$$

где  $n_i$  – количество молей исходных реагентов или продуктов реакции,  $v_i$  – стехиометрический коэффициент,  $\zeta$  – число пробегов химической реакции (другое название – химическая переменная).



По УРАС скорость химической реакции выражается как

$$r = \frac{d\zeta}{dt}. \quad (\text{I.2}')$$

Если гомогенная реакция протекает в закрытой системе при постоянном объеме, то ее скорость ( $r$ ) выражается следующим образом:

$$r = \pm \frac{dn_i}{V\nu_i dt}. \quad (\text{I.3})$$

Для гетерогенной реакции в закрытой системе при постоянной поверхности раздела фаз имеем:

$$r = \pm \frac{dn_i}{S\nu_i dt}. \quad (\text{I.4})$$

Величина  $n_i/V = c_i$  есть мольно-объемная концентрация. Поэтому для гомогенных реакций при постоянном объеме реакционной системы:

$$r = \pm \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt}, \quad (\text{I.5})$$

где знак «-» относится к исходным веществам, а знак «+» к продуктам. Величину  $c$  обычно выражают в моль/л,  $t$  – в секундах. Тогда размерность скорости будет моль·л<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>. В зависимости от вида реакции и условий ее протекания применяются различные способы выражения скорости. Так, например, для топохимической реакции, в которой элементарный акт протекает на поверхности твердой фазы при одновременном изменении величины поверхности раздела фаз, скорость реакции удобно выразить через величину изменения степени превращения исходных веществ ( $\alpha$ ):

$$\alpha = \frac{n_0 - n_t}{n_0}, \quad (\text{I.6})$$

$$r = + \frac{d\alpha}{dt} = - \frac{dn_t}{n_0 dt}. \quad (\text{I.7})$$

Если реакция протекает в открытой системе, в которой исходные вещества непрерывно подаются в реактор, а продукты из него выводятся, то есть,

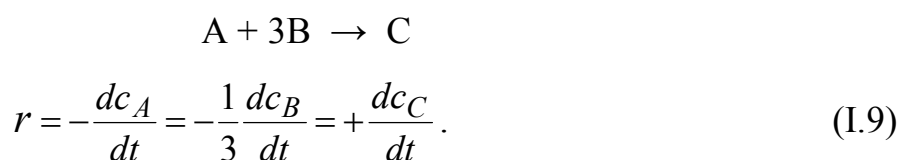
когда реакция осуществляется в потоке, ее скорость можно выразить следующим образом:\*

$$r = -\frac{U}{V}(c_0 - c), \quad (\text{I.8}^*)$$

где  $U$  – объемная скорость подачи раствора исходного реагента, л/с,  $V$  – объем реактора, л,  $c_0$  и  $c$  – соответственно концентрации исходного реагента на входе в реактор и на выходе из него, моль/л.

Уравнение (I.8) легко выводится из условия материального баланса по количеству исходного реагента. Оно справедливо для так называемого стационарного режима, в котором скорость подачи в реактор исходного реагента равна скорости удаления из него продукта реакции.

В дальнейшем изложении ограничимся лишь рассмотрением реакций, протекающих в закрытой гомогенной системе. Скорость реакции в такой системе определяют по экспериментальным значениям текущих концентраций реагентов в различные моменты времени ( $c_t$ ). Графики функции  $c(t)$  называются кинетическими кривыми. Так, для реакции:



Кинетические кривые приведены на рис.1. Значения скорости реакции по кинетическим кривым находят путем дифференцирования функции  $c(t)$  с учетом соотношений (I.5) и (I.9).

Для анализа кинетических закономерностей в большинстве случаев удобно использовать величину скорости реакции по компоненту, которая соответствует нижеприведенному выражению:

$$r_i = \pm \frac{dc_i}{dt}. \quad (\text{I.10})$$

---

\* Уравнение (I.8) выведено для так называемого реактора идеального смещения.

Связь между скоростью реакции по компоненту и общей скоростью, согласно выражениям (I.5) и (I.10), определяется соотношением:

$$r_i = \nu_i r . \quad (I.11)$$

Так, для реакции (I.9):

$$r = r_A = 1/3 r_B = r_C . \quad (I.12)$$

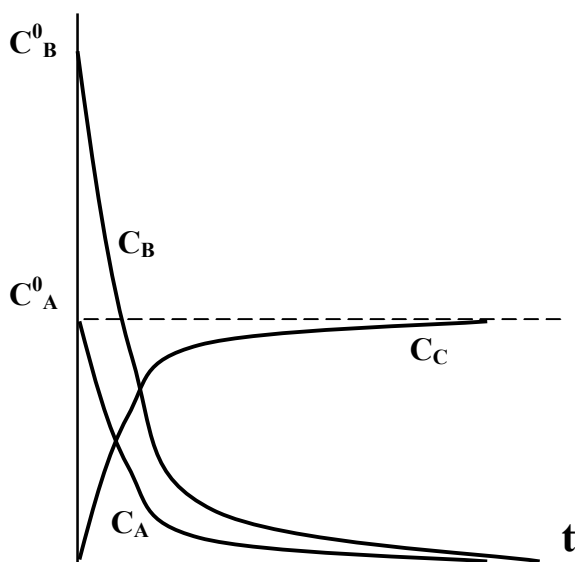


Рис.1. Зависимость текущих концентраций  $C_A$ ,  $C_B$  и  $C_C$  от времени для реакции (1.9)

Если реакция протекает в прямом направлении, то ее скорость всегда величина положительная независимо от того, по какой кинетической кривой (для продуктов или исходных веществ) она определена.

Как следует из рис.1, скорость реакции зависит от времени и текущих концентраций реагентов. Опыт показывает, что на скорость реакции влияют также температура, давление, добавки “посторонних” веществ, состав среды, наличие внешних силовых полей и т.д. Чтобы объяснить влияние этих факторов, необходимо обратиться к понятию механизма реакции.

Химические реакции можно разделить на две не одинаковые по объему группы: простые и сложные. **Простые реакции** проходят через однотипные элементарные акты, причем число молекул реагентов, участвующих в элементарном акте, равно стехиометрическим коэффициентам. Такие реакции являются одностадийными. Примером простой реакции служит образование какой-либо двухатомной молекулы из атомов:



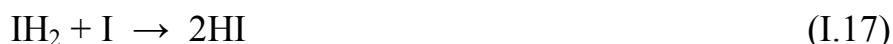
**Сложные реакции** протекают через элементарные акты разных типов и состоят из нескольких последовательных или параллельных стадий (простых реакций). Подавляющее большинство химических реакций являются

сложными. Совокупность элементарных стадий (простых реакций), алгебраическая сумма которых составляет стехиометрическое уравнение сложной реакции, называют стехиометрическим *механизмом реакции*.

Так, например, доказано (Дж. Салливэн, 1967 г.), что реакция:



протекает по следующему стехиометрическому механизму:



Нетрудно видеть, что уравнение (I.14) можно представить как результат сложения вышеуказанных реакций: (I.15) + (I.16) + (I.17). Синонимом термина «*стехиометрический механизм*» является термин «*маршрут реакции*». В результате протекания сложной реакции образуются и исчезают промежуточные соединения – интермедиаты (от латинского *inter* – между, *medias* – средний).

В течение каждой простой реакции или элементарной стадии сложной реакции происходят процессы разрушения химических связей в молекулах исходных реагентов и постепенное формирование химических связей в молекулах продуктов. Эти процессы составляют так называемый *интимный механизм* химической реакции.

Следует отметить, что всякая классификация условна и между понятиями стехиометрический и интимный механизм не существует четкой границы. Ниже будет показано, что каждый элементарный акт протекает через образование так называемого *переходного состояния*, некоего подобия промежуточного соединения, энергетические и геометрические параметры которого постоянно изменяются. Для выводов кинетических уравнений часто переходное состояние условно отождествляется с промежуточным соединением или интермедиатом, то есть с частицей относительно стабильной во времени и пространстве.

Задача химической кинетики состоит в математическом описании зависимости скорости реакции от различных факторов и, прежде всего, от концентрации реагентов, времени и температуры. Такая зависимость описывается *кинетическим уравнением*. Кинетическое уравнение можно получить, не обращаясь к рассмотрению механизма реакции. Например, изменение текущей концентрации исходного реагента во времени при постоянной температуре можно формально выразить степенным рядом:

$$c = c_0 + at + bt^2 + ct^3 + \dots \quad (I.18)$$

Однако такое описание будет неполным и недостаточным для определения способов управления сложной химической реакцией и оптимизации условий ее протекания.

Более полным и научно обоснованным является вывод кинетического уравнения на базе представлений о стехиометрическом и интимном механизмах.

В кинетических исследованиях решаются две основные задачи: прямая и обратная.

**Прямая кинетическая задача** заключается в расчете скорости реакции и текущих концентраций реагентов по известному кинетическому уравнению. Такая задача обычно решается в технологических исследованиях, преследующих цель определения условий оптимизации процесса, то есть достижения максимальной производительности за минимальный промежуток времени.

**Обратная задача** ставится и решается в кинетических исследованиях. Она состоит в разработке так называемой кинетической модели (кинетического уравнения) реакции на базе ее механизма и кинетических кривых, отражающих изменение концентрации исходных реагентов и промежуточных продуктов. Более подробно этот вопрос будет рассмотрен в последующих разделах.

## 2. Кинетический закон действующих масс и его применение

В 1867 г. шведские физико–химики К. Гульдберг и П. Вааге предложили уравнение зависимости скорости простой одностадийной реакции от текущих концентраций реагентов, которое для реакции типа:



выражается следующим образом:

$$r = k c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2}, \quad (\text{I.20})$$

где  $c_1$  и  $c_2$  – текущие концентрации,  $\nu_1$  и  $\nu_2$  – стехиометрические коэффициенты.

Несколько ранее, в 1862 г. этот закон в менее общей форме был сформулирован профессором харьковского университета Н.Н. Бекетовым. Формулируя этот закон, авторы исходили из предположения, что для образования продуктов необходимо, чтобы в элементарном акте произошло одновременное столкновение молекул исходных реагентов в числах, равных их стехиометрическим коэффициентам. Уравнение (I.20) было обосновано Пфаундлером (1867 г.), исходя из положений молекулярно-кинетической теории газов и теории вероятности, в частности, из теоремы о вероятности сложного события. Для того чтобы химическое взаимодействие произошло, необходимо одновременное попадание хаотически движущихся молекул в элементарный объем пространства. Вероятность такого события ( $P$ ) прямо пропорциональна концентрациям реагентов. Поэтому

$$r = kP = k p_1 p_2, \quad (\text{I.21})$$

где  $P$  – вероятность сложного события,  $p_1$  и  $p_2$  – вероятности попадания молекул  $A_1$  и  $A_2$  в элементарный объем, величины вероятностей  $p_1$  и  $p_2$  пропорциональны концентрациям веществ  $A_1$  и  $A_2$ , т.е.:

$$p_1 = k_1 c_A^{\nu_1}, \quad p_2 = k_2 c_A^{\nu_2}. \quad (\text{I.22})$$

После подстановки (I.22) в (I.21) имеем (I.20).

Число молекул, участвующих в элементарном акте ( $\nu_1 + \nu_2$ ), называют **молекулярностью реакции**. Таким образом, молекулярность равна сумме стехиометрических коэффициентов. Различают реакции:

мономолекулярные:



бимолекулярные:



тримолекулярные:



Более высокая молекулярность практически не наблюдается, т.к. вероятность одновременного столкновения более чем трех молекул ничтожно мала.

Коэффициент пропорциональности  $k$ , стоящий в уравнении (I.20), называется **константой скорости**. Последняя численно равна скорости реакции, когда величины текущих концентраций реагентов равны 1 моль·л<sup>-1</sup>.

Из уравнения (I.20) следует, что размерность константы скорости:

$$|k| = \frac{|r|}{|c|^{(\nu_1 + \nu_2)}}. \quad (I.26)$$

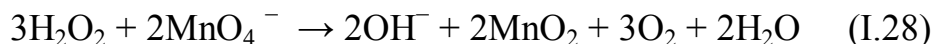
Таким образом, для мономолекулярной реакции размерность  $k - \text{с}^{-1}$ , для бимолекулярной – моль<sup>-1</sup>·л·с<sup>-1</sup>, для тримолекулярной – моль<sup>-2</sup>·л<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup> и т.д.

Опыт показывает, что степенная форма связи между скоростью реакции и концентрациями реагентов соблюдается и для сложных реакций. Однако в последнем случае показатель степени при концентрациях реагентов не будет совпадать со стехиометрическими коэффициентами:

$$r = k \cdot c_A^{n_1} \cdot c_B^{n_2}. \quad (I.27)$$

Здесь величина  $n = n_1 + n_2$ , по предложению Оствальда, называется **общим порядком**, а величины  $n_1$  и  $n_2$  – **частными порядками** реакции по каждому из реагентов.

Для простых реакций порядок и молекулярность совпадают, для сложных реакций такого совпадения не наблюдается. Причина несовпадения очевидна. Во-первых, сумма стехиометрических коэффициентов для сложных реакций, как правило, больше трех. Например, для реакции:



$\nu_1 + \nu_2 = 5$ , а вероятность одновременного столкновения 5 молекул практически равна нулю. Во-вторых, сложные реакции протекают через цепочку простых параллельных и последовательных стадий, что обуславливает более сложный вид кинетического уравнения, чем (I.20). Несмотря на это, нередко вид кинетического уравнения сложных реакций формально совпадает с видом уравнения для простых реакций. Такое совпадение возможно, когда общий порядок реакции  $n = 1$ ,  $n = 2$  или  $n = 3$ . Существуют сложные реакции первого, второго,  $n$ -го порядка (где  $n$  – целое или дробное число), нулевого порядка. Для простой реакции вид кинетического уравнения определяется порядком или молекулярностью реакции. В случае сложной реакции вид кинетического уравнения определяется порядком, а ее механизм – молекулярностью отдельных стадий.

Следует различать кинетические уравнения в дифференциальной  $r = f(t)$  и интегральной форме  $c = f(t)$ . Основные дифференциальные кинетические уравнения одностадийных реакций приведены в таблице.

Таблица

Общий вид кинетических уравнений для различных групп реакций

Вид уравнения	Вид реакции	
	сложная	простая
$r = kc$	Первого порядка	Мономолекулярная
$r = kc_Ac_B$	Второго порядка	Бимолекулярная
$r = kc^2$	Второго порядка	Бимолекулярная
$r = kc^3$	Третьего порядка	Тримолекулярная
$r = kc^n \quad (n > 1)$	$n$ – го порядка	Нет
$r = kc^{1/n}$	Дробного порядка	Нет
$r = k \quad (n = 0)$	Нулевого порядка	Нет



### 3. Кинетика односторонних реакций. Методы определения порядка реакции

В таблице 1 приведены кинетические уравнения реакций различных порядков в дифференциальной форме. Чтобы получить из них уравнения в интегральной форме применяют различные методы: метод детерминанта, преобразования Лапласа и т.д. [1]. Для простейших случаев наиболее удобно интегрирование дифференциальных уравнений методом разделения переменных. Рассмотрим реакцию первого порядка:



Примером таких реакций служит радиоактивный распад, диссоциация двухатомных молекул на атомы:



разложение ацетальдегида:



дитионит-иона:



и др.

Более подробное изучение этих и подобных реакций показывает, что многие из них относятся к классу сложных, многостадийных. Однако, несмотря на это, модель мономолекулярной одностадийной реакции оказалась вполне пригодной для их описания. Более того, данная модель пригодна также и для описания кинетики многих других сложных реакций в начальный период их протекания, когда глубина превращения исходного вещества в продукты сравнительно невелика.

#### *Кинетика простых реакций. Мономолекулярные реакции*

Скорость одностадийной мономолекулярной реакции в замкнутой системе выражается уравнением:

$$-\frac{dc}{dt} = kc \quad (I.33)$$

После разделения переменных имеем

$$-\int_{c_0}^c \frac{dc}{c} = \int_0^t k dt$$

откуда

$$\ln \frac{c_0}{c} = kt \quad (I.34)$$

или

$$\ln c = \ln c_0 - kt. \quad (I.35)$$

В экспоненциальной форме:

$$c = c_0 e^{-kt}. \quad (I.36)$$

Уравнение (I.35) называют полулогарифмической анаморфозой кинетической кривой  $c(t)$ . Если количество продукта, образовавшегося к моменту времени  $t$ , обозначить через  $x$  моль/л, то уравнение (I.36) можно записать в следующем виде:

$$x = c_0 (1 - e^{-kt}). \quad (I.37)$$

Графики функций  $c(t)$  и  $x(t)$  представлены на рис.2.

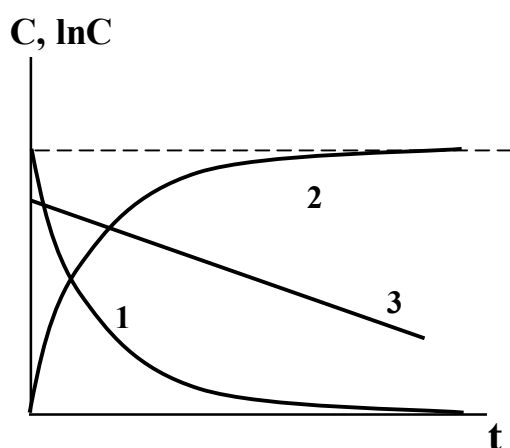


Рис.2. Кинетические кривые для исходного вещества (1) и продукта (2) односторонней реакции, функции  $C(t)$  и  $\ln C(t)$  (3)

Подстановка значений  $c$  или  $x$  в уравнения (I.34) ÷ (I.37) позволяет определить численное значение константы скорости реакции  $k$ ,  $s^{-1}$ . Проверку соответствия опытных данных уравнениям кинетики мономолекулярной реакции можно произвести путем компьютерной обработки линейной зависимости в координатах  $\ln c - t$  методом МНК. Это дает возможность по тангенсу угла наклона прямой к оси абсцисс (см.рис.2) оп-

ределить значение константы скорости и вычислить погрешность данной величины.

Важной характеристикой мономолекулярной реакции является *время или период полупревращения* ( $\tau_{1/2}$ ). Это время, в течение которого концентрация исходного реагента уменьшится в 2 раза. Из уравнения (I.34) следует, что

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}. \quad (\text{I.38})$$

Другой важной характеристикой является *характеристическое время* ( $\tau$ ), в течение которого текущая концентрация убывает в  $e$  раз. Согласно (I.34)

$$\tau = \frac{1}{k}. \quad (\text{I.39})$$

Можно показать, что характеристическое время равно среднему времени жизни частиц в мономолекулярной реакции:

$$\tau = \frac{\sum_{t=0}^{t=\infty} t_i}{N_0}, \quad (\text{I.40})$$

где  $t_i$  – время жизни одной частицы,  $N_0$  – число частиц в начальный момент времени.

Для вывода выражения (I.40) запишем кинетическое уравнение (I.33) в следующем виде:

$$-\frac{dN}{dt} = kN_0 e^{-kt}, \quad (\text{I.41})$$

где, согласно (I.36),  $N_0 e^{-kt} = N$ .

Разделим начальное число молекул на группы, в каждой из которых находится  $dN$  молекул. Допустим, что продолжительность жизни каждой из молекул внутри одной группы одинакова и равна  $t$ . Эти допущения дают возможность заменить числитель в выражении (I.40) интегралом:

$$\tau = \frac{\int_0^{\infty} t dN}{N_0}. \quad (\text{I.42})$$

После подстановки в (I.42) величины  $dN$  из уравнения (I.41) имеем

$$\tau = \frac{\int_0^{\infty} ktN_0 e^{-kt} dt}{N_0}. \quad (\text{I.43})$$

Интегрирование (I.43) дает (I.39):

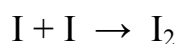
$$\tau = \frac{1}{k}.$$

### ***Кинетика бимолекулярных реакций***

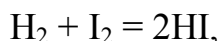
Рассмотрим кинетику реакций второго порядка. Данные реакции протекают по схеме:



К числу реакций второго порядка относятся простые односторонние реакции, например:



и многие сложные многостадийные реакции, например:



стадийный механизм которой приведен выше (см. с.11). В последнем случае кинетическая модель реакции будет формальной.

Проинтегрируем дифференциальное уравнение скорости реакции для случая, когда концентрации реагентов будут одинаковы  $C_A = C_B = C$ :

$$\begin{aligned} -\frac{dc}{dt} &= kc^2, \\ -\int_{c_0}^c \frac{dc}{c^2} &= \int_0^t kdt, \\ \frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} &= kt. \end{aligned} \quad (\text{I.44})$$

Время полупревращения для такой реакции при  $C = 0,5C_0$  равно:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{c_0 \cdot k}. \quad (\text{I.45})$$

Сравнение выражений (I.45) и (I.38) показывает, что если для мономолекулярной реакции  $\tau_{1/2}$  не зависит от начальной концентрации реагента, то для бимолекулярной реакции  $\tau_{1/2}$  обратно пропорционально этой величине. Уравнение (I.44) является линейной анаморфозой кинетической кривой – в

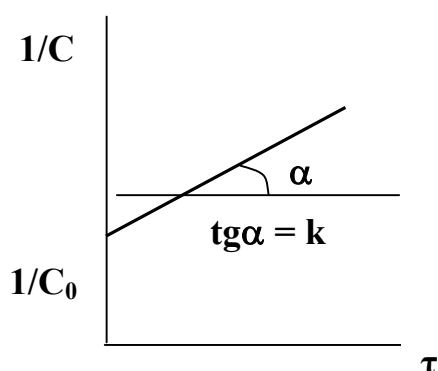


Рис.3. Линейная анаморфоза кинетической кривой для реакции второго порядка

координатах:  $1/c - t$  получается линейная зависимость. Тангенс угла наклона прямой будет равен константе скорости реакции (см. рис.3).

Если концентрации реагентов в начальный момент не совпадают, то для интегрирования дифференциальное уравнение скорости удобно представить в следующем виде:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - x), \quad (I.46)$$

где  $a$  и  $b$  – начальные концентрации исходных реагентов;  $x$  – концентрация образовавшегося продукта.

Интегрирование этого уравнения в пределах от  $t = 0$  до  $t$  и от  $x = 0$  до  $x$  дает следующее выражение:

$$kt = \frac{1}{a - b} \ln \frac{(a - x)b}{a(b - x)}. \quad (I.47)$$

Рассмотрим реакцию  $n$ -го порядка. Ее скорость выражается уравнением:

$$-\frac{dc}{dt} = kc^n. \quad (I.48)$$

Интегрируя это уравнение в пределах от  $t = 0$  до  $t$  и от  $c = c_0$  до  $c$ , получим следующее выражение:

$$kt = \frac{1}{n - 1} \left( \frac{1}{c^{n-1}} - \frac{1}{c_0^{n-1}} \right).$$

Это уравнение применимо ко всем реакциям за исключением реакций первого порядка.

### **Определение порядка реакции**

**Порядок реакции** есть эмпирическая величина, не имеющая физического смысла, поскольку выражение скорости сложной реакции уравнением вида (I.27) является формальным. Тем не менее, для решения практических задач, то есть для получения рабочих уравнений, пригодных для описания скорости процессов, определение порядка реакции по опытным данным является процедурой важной и необходимой.

Существует много способов определения порядка реакции. Они описаны в специальной литературе. Остановимся только на некоторых из них, наиболее употребляемых в практике кинетических исследований.

Возможны два подхода к определению порядка реакции. Если необходимо определить общий порядок реакции  $n = n_1 + n_2$ , то проводят опыт, в котором реагенты смешиваются в стехиометрических количествах.

Для практической реализации такого приема, впрочем, как и всякого другого, необходимо подобрать такие условия (концентрации реагентов, температура и др.), в которых реакция протекает со скоростью, приемлемой для ее измерения, что не всегда удается реализовать на практике. Более удобен способ определения частных порядков реакции (т.е. порядков по компонентам). Такой способ был предложен Оствальдом и назван **методом избытка** или **изоляции**. В этом способе порядок реакции искусственно понижается за счет того, что один из реагентов берется в большом избытке. Например,  $c_B \gg c_A$ . Тогда уравнение (I.27) можно представить в такой форме:

$$r = k' C_A^{n_1}, \quad (\text{I.49})$$

где  $k' = k C_B^{n_2}$  – величина постоянная. Далее применяют следующие способы обработки данных.

1. **Метод подстановки.** В этом методе экспериментальные значения текущих концентраций подставляют в различные интегральные кинетические уравнения, по которым затем вычисляют константу скорости. Если рассчитанные значения константы скорости сохраняются постоянными в пределах ошибок опыта, то порядок реакции будет соответствовать выбранному уравнению.

2. **Графический метод.** Как показано выше, опытные значения текущих концентраций исходных реагентов, можно представить линейными анаморфозами кинетических кривых. Так, для реакции первого порядка линейная зависимость соблюдается в координатах  $\ln c - t$ , второго порядка  $-1/c - t$ , для третьего  $-1/c^2 - t$ , для  $n$ -го порядка  $-1/c^{n-1} - t$ . Гипотезу о линейности соответствующей зависимости проверяют методом МНК, вычисляя коэффициент корреляции. В данном методе попутно с определением порядка можно рассчитать константу скорости реакции.

3. **Метод Оствальда – Нойесса – Раковского.** Сущность метода состоит в определении времени, в течение которого прореагирует какая-то определенная часть от исходной концентрации реагента. Обычно эта часть составляет 50%. В данном случае определяют время половинного превращения  $\tau_{1/2}$  в зависимости от начальной концентрации реагента. Подстановка величины  $c = 0,5c_0$  в интегральное уравнение кинетики реакции  $n$ -го порядка (I.48) позволяет получить следующее выражение:

$$t_{1/2} = \left[ \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)} \right] \frac{1}{c_0^{n-1}}$$

или в логарифмической форме:

$$\ln t_{1/2} = \ln \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)} - (n-1) \ln c_0. \quad (\text{I.50})$$

Порядок реакции обычно остается величиной постоянной на протяжении всей кинетической кривой. Поэтому уравнение (I.50) можно представить в линейной форме:

$$\ln t_{1/2} = A - (n - 1) \ln c_0, \quad (\text{I.51})$$

где  $A$  – величина постоянная.

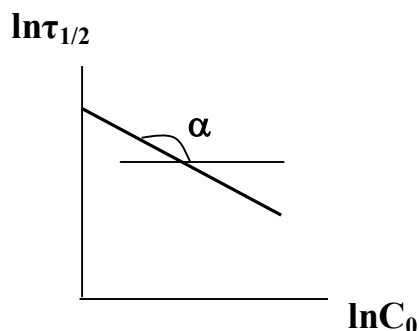


Рис.4. График функции  $\ln \tau_{1/2}$  от  $\ln C_0$

Порядок реакции определяют по тангенсу угла наклона прямой линии к оси абсцисс (рис.4). Величину  $n$  в уравнении (I.51) можно определить путем компьютерной обработки опытных данных, представленных в координатах  $\ln \tau_{1/2} - \ln c_0$ , без построения графика.

Порядок реакции можно также вычислить по двум значениям  $\tau_{1/2}$  и соответственно по двум значениям  $c_0$ , то есть по двум точкам на прямой в координатах  $\ln \tau_{1/2} - \ln c_0$ :

$$n = 1 + \frac{\ln t''_{1/2} - \ln t'_{1/2}}{\ln c'_0 - \ln c''_0}. \quad (\text{I.52})$$

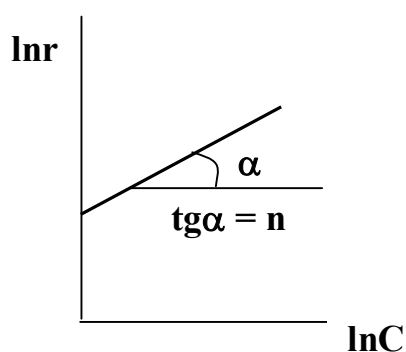


Рис.5. График функции  $\ln r$  от  $\ln C$

Естественно, такой расчет будет менее точным, чем вычисление  $n$  по всему массиву опытных данных.

4. **Метод Вант–Гоффа.** Логарифмируя дифференциальное уравнение скорости (I.48), получаем

$$\ln r = \ln k + n \ln c. \quad (\text{I.53})$$

Уравнение (I.53) представляет собой линейную зависимость в координатах  $\ln r - \ln c$ . Порядок реакции  $n$  здесь определяют непосредственно по тангенсу угла наклона прямой к оси абсцисс (рис.5):

$$n = \text{tg} \alpha.$$



В данном методе нет необходимости в интегрировании кинетического уравнения, поэтому его часто называют дифференциальным методом Вант–Гоффа. Следует отметить, что метод Вант–Гоффа применим ко всем односторонним реакциям, включая реакции первого, нулевого и дробного порядка.

Возможность быстрой компьютерной обработки позволяет использовать весь массив значений текущих концентраций на всем протяжении кинетической кривой и обеспечивает более точное определение порядка реакции. С этой точки зрения наиболее привлекательными являются метод подстановки и графические методы: Оствальда–Нойесса–Раковского и Вант–Гоффа.

#### **4. Принцип независимости и его применение. Двусторонние мономолекулярные, параллельные, последовательные реакции**

Второй постулат химической кинетики позволяет дать математическое описание протекания во времени сложных или многостадийных реакций. Как правило, в таких реакциях один и тот же реагент участвует не в одной, а в нескольких стадиях. Согласно *принципу независимости*, каждая стадия сложной реакции протекает независимо от других и описывается кинетическим законом действующих масс. Поэтому если в системе протекает несколько простых реакций (стадий) с участием одного и того же вещества, то общее изменение концентрации этого вещества будет равно алгебраической сумме изменений его концентрации в отдельных стадиях. Причем скорость каждой стадии выражается кинетическим законом действующих масс – *принцип соответствия*. Таким образом, скорость сложной реакции по  $i$ -му компоненту выражается следующим уравнением:

$$\frac{dc_i}{dt} = \sum_1^s v_{is} r_{is}, \quad (I.54)$$

где  $s$  - номер стадии;  $i$  - номер вещества;  $r_{is}$  - скорость отдельной стадии по  $i$ -му компоненту;  $v_{is}$  - стехиометрический коэффициент  $i$ -го компонента в данной отдельной стадии.

Следует отметить, что принцип независимости соблюдается не всегда, так как возможно взаимовлияние реакций, проявляющееся, например, в сопряженных и автокаталитических реакциях. Однако в большинстве случаев принцип независимости подтверждается опытом, и его применение плодотворно, поскольку он позволяет получить кинетическое уравнение сложной реакции на основе данных о ее стадийном механизме.

Рассмотрим применение принципа независимости на примере ряда наиболее часто встречающихся сложных реакций.

### *Двусторонняя мономолекулярная реакция*

Примером двусторонней или обратимой реакции является образование тиомочевины из роданида аммония:



или в общем виде:



где  $k_1$  и  $k_{-1}$  - соответственно константы скорости реакции в прямом и обратном направлениях.

Согласно принципу независимости (I.54)

$$r_B = r_1 - r_{-1}. \quad (\text{I.57})$$

Обозначим начальную концентрацию вещества А через  $a$ , концентрацию продукта, образовавшегося к моменту времени  $t$ , через  $x$ . Тогда, согласно (I.57), имеем:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_{-1}x. \quad (\text{I.58})$$

Для интегрирования представим уравнение (I.58) в следующем виде:

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_{-1}) \left( \frac{k_1 a}{k_1 + k_{-1}} - x \right). \quad (\text{I.59})$$

На рис.6 изображены кинетические кривые для концентраций исходного реагента ( $a - x$ ) и продукта реакции ( $x$ ). Кривые показывают, что при  $t \rightarrow \infty$  в системе устанавливается термодинамическое равновесие, когда  $dx/dt = 0$ , а концентрации исходного вещества и продукта соответственно равны ( $a - x_\infty$ ) и ( $x_\infty$ ). При этом в любой момент времени будет соблюдаться материальный баланс, а именно:  $(a - x) + x = a$ .

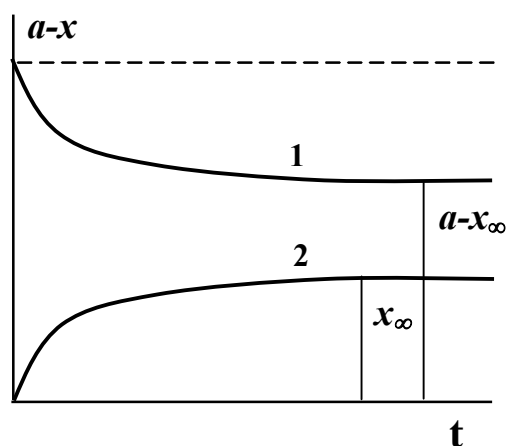


Рис.6. Кинетические кривые для исходного вещества (1) и продукта (2) в двусторонней мономолекулярной реакции

Из уравнения (I.59) следует, что в момент равновесия:

$$\frac{k_1 a}{k_1 - k_{-1}} = x_\infty. \quad (\text{I.60})$$

Причем из равенства скоростей реакции в прямом и обратном направлении в момент равновесия:  $k_1(a - x_\infty) = k_{-1}x_\infty$ , вытекает, что

$$K_c = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{x_\infty}{a - x_\infty}. \quad (\text{I.61})$$

Записав уравнение (I.59) в виде:

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_{-1})(x_\infty - x)$$

и проинтегрировав его в пределах от  $t = 0$  до  $t$  и соответственно от 0 до  $x$ , получаем

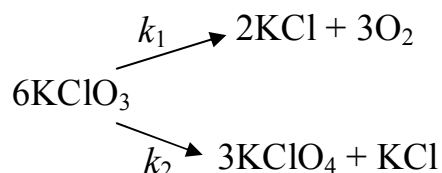
$$\ln \frac{x_\infty}{x_\infty - x} = (k_1 + k_{-1}) \cdot t. \quad (\text{I.62})$$

Доказательством соответствия кинетического уравнения (I.61) опытным данным будет соблюдение прямой пропорциональной зависимости между величинами  $\ln \frac{x_\infty}{x_\infty - x}$  и  $t$ . По тангенсу угла наклона прямой к оси абсцисс можно определить сумму констант  $(k_1 + k_{-1})$ . Чтобы вычислить  $k_1$  и  $k_{-1}$ ,

по отдельности, необходимо совместно решить уравнение (I.62) и уравнение термодинамического закона действующих масс (I.61).

### *Параллельные реакции*

Рассмотрим простейший случай двухстадийной односторонней мономолекулярной реакции. Примером такой реакции служит термическое разложение хлората калия, происходящее по схеме:



Для вывода кинетического уравнения рассмотрим более простую схему, которую запишем в общем виде:



Согласно принципу независимости  $r_A = r_1 + r_2$ ,

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_1c_A + k_2c_A. \tag{I.64}$$

Интегрируем это уравнение в пределах от  $t = 0$  до  $t$  и соответственно от  $c_{A_0}$  до  $c_A$ :

$$\ln \frac{c_0}{c} = (k_1 + k_2)t. \tag{I.65}$$

Нетрудно видеть, что уравнение (I.65) близко к уравнению мономолекулярной одностадийной реакции. Линейная анаморфоза уравнения (I.65) позволяет по наклону прямой к оси абсцисс определить сумму констант  $k_1 + k_2$ . Чтобы вычислить  $k_1$  и  $k_2$  по отдельности, выразим скорости первой и второй стадии по концентрации продуктов:

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1c_A, \tag{I.66}$$

$$\frac{dc_c}{dt} = k_2 c_A. \quad (I.67)$$

Отсюда

$$\frac{dc_B}{dc_c} = \frac{k_1}{k_2},$$

$$\int_0^{c_B} k_2 dc_B = \int_0^{c_c} k_1 dc_c.$$

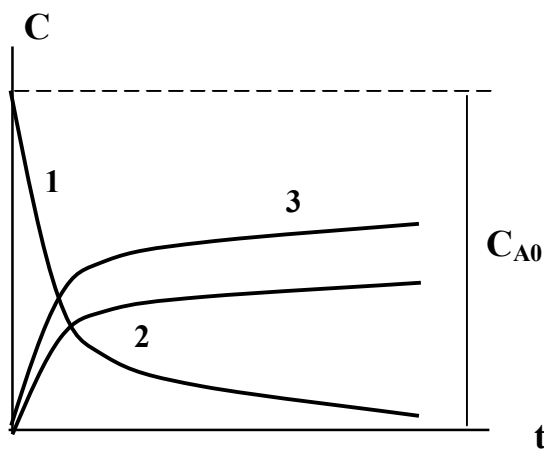
После интегрирования получаем

$$\frac{c_B}{c_c} = \frac{k_1}{k_2}. \quad (I.68)$$

Совместное решение уравнений (I.65) и (I.68) позволяет найти константы обеих стадий:  $k_1$  и  $k_2$ . Экспоненциальная форма уравнения (I.65):

$$c_A = c_{A_0} e^{-(k_1+k_2)t} \quad (I.69)$$

позволяет рассчитать текущую концентрацию вещества А. Подстановка (I.69) в (I.66) и (I.67) и их интегрирование в пределах от 0 до  $t$  и от 0 до  $c_B$  или  $c_c$



дает выражения для текущих концентраций  $c_B$  и  $c_c$ :

$$c_B = \frac{k_1 c_{A_0}}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1+k_2)t}), \quad (I.70)$$

$$c_c = \frac{k_2 c_{A_0}}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1+k_2)t}). \quad (I.71)$$

Рис.7. Кинетические кривые для исходного вещества А (1) и продуктов В (2) и С (3) параллельной двухстадийной реакции

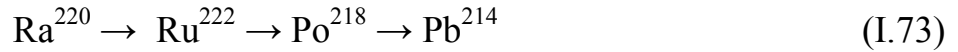
Кинетические кривые для всех участников реакции показаны на рис.7. В ходе реакции всегда

должен соблюдаться материальный баланс. В любой момент времени

$$c_A + c_B + c_C = c_{A_0}. \quad (I.72)$$

### Последовательные реакции

Последовательные (консекютивныe) реакции протекают через цепочку следующих друг за другом элементарных стадий. В качестве примера можно привести радиоактивный распад:



Рассмотрим кинетику простейшей двухстадийной мономолекулярной реакции:



Обозначим текущие концентрации реагентов  $c_A$ ,  $c_B$  и  $c_C$ . Согласно принципу независимости скорость реакции по компоненту  $B$  равна:

$$r_B = r_A - r_C,$$

то есть

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B, \quad (\text{I.75})$$

где

$$c_A = c_{A_0} e^{-k_1 t}. \quad (\text{I.76})$$

После подстановки (I.76) в (I.75) имеем

$$\frac{dc_B}{dt} + k_2 c_B = k_1 c_{A_0} e^{-k_1 t}. \quad (\text{I.77})$$

Умножим обе части равенства (I.77) на  $e^{+k_2 t}$  и учтем, что

$$\frac{dc_B}{dt} e^{+k_2 t} + k_2 c_B e^{+k_2 t} = \frac{d}{dt} (c_B e^{+k_2 t}).$$

В результате получим

$$\begin{aligned} \int_0^t dc_B e^{+k_2 t} &= k_1 c_{A_0} \int_0^t e^{(k_2 - k_1)t} dt, \\ c_B e^{k_2 t} &= k_1 c_{A_0} (e^{(k_2 - k_1)t} - 1), \end{aligned}$$

$$c_B = \frac{k_1 c_{A_0}}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}). \quad (I.78)$$

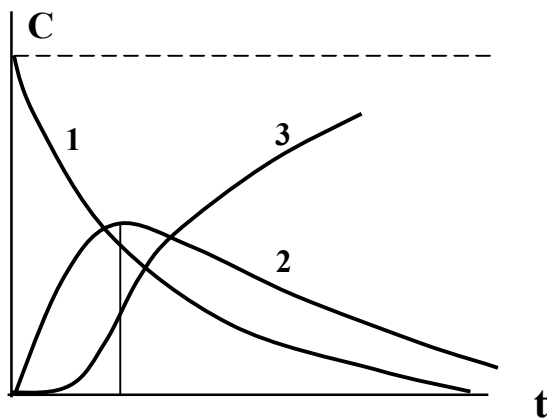
Подставим значения  $c_A$  (I.76) и  $c_B$  (I.78) в уравнение материального баланса:

$$c_A + c_B + c_C = c_{A_0}$$

и выразим из него величину  $c_C$ :

$$c_C = \frac{c_{A_0}}{k_1 - k_2} [k_2 (1 - e^{-k_1 t}) - k_1 (1 - e^{-k_2 t})]. \quad (I.79)$$

На рис.8 показаны кинетические кривые, соответствующие уравнениям



(I.76), (I.78) и (I.79). Как видно из рисунка, кривая концентрации промежуточного продукта проходит через максимум, а в начале и конце реакции  $c_B = 0$ . Кривая для конечного продукта имеет точку перегиба. Причем абсциссы точки

Рис.8. Кинетические кривые для участников последовательной двухстадийной реакции  $c_A$ (1),  $c_B$ (2),  $c_C$  (3)

перегиба на кривой  $c_C$  и максимума на кривой  $c_B$  совпадают. Приравняв

нулю первую производную от функции  $c_B$  (I.78) или вторую производную от функции  $c_C$  (I.79), можно показать, что время, соответствующее максимуму на кривой  $c_B$  и перегибу на кривой  $c_C$ , выражается формулой

$$t_{max} = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1}. \quad (I.80)$$

Кривые на рис.8 относятся к случаю, когда константы скоростей обеих стадий  $k_1$  и  $k_2$  являются величинами одного порядка.

Если  $k_1 \ll k_2$ , уравнения (I.78) и (I.79) принимают следующий вид:

$$c_B \approx \frac{k_1}{k_2} c_{A_0} e^{-k_1 t},$$

$$c_C \cong c_{A_0} (1 - e^{-k_1 t}), \quad (I.81)$$

концентрация промежуточного продукта  $c_B$  будет малой величиной и в пределе приближается к нулю, а кривая накопления конечного продукта  $c_C$  будет практически совпадать с кривой накопления продукта в одностадийной мономолекулярной реакции (I.37). Кинетические кривые, соответствующие данному соотношению констант, изображены на рис.9. Расчеты показывают, что скорость реакции по компоненту В  $r_B$  близка к нулю.

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B \approx 0; \quad k_1 c_A \approx k_2 c_B.$$

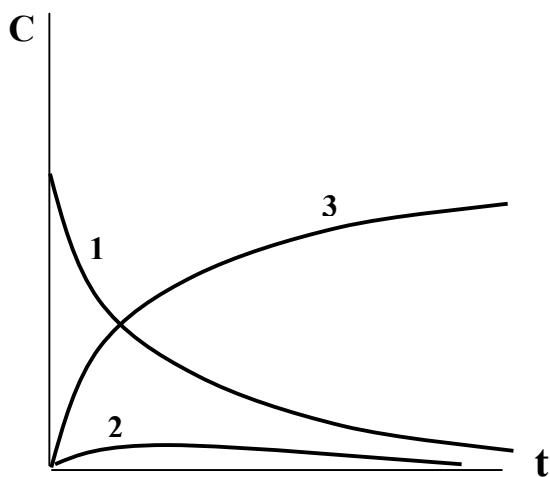


Рис.9. Кинетические кривые для участников последовательной двухстадийной реакции  $c_A$  (1),  $c_B$  (2),  $c_C$  (3), когда  $k_2 \gg k_1$

Это возможно, когда скорость образования промежуточного продукта практически равна скорости его исчезновения. **Режим** протекания последовательной реакции, в котором реализуется такое соотношение скоростей, называют **квазистационарным**. **Стадия** последовательной реакции, имеющая наименьшую величину константы скорости, называется **лимитирующей**. Эта стадия определяет скорость образования конечного

продукта реакции – вещества С в квазистационарном режиме. В данном случае это первая стадия.

Анализируя кинетику последовательных реакций, удобно использовать аналогию с процессом протекания жидкости через систему трубопроводов различного сечения. Трубопровод с минимальной площадью сечения имеет самое высокое гидравлическое сопротивление, его пропускная способность определяет производительность всей системы в целом. Аналогом гидравлического сопротивления является величина  $1/k$ , которую можно назвать кинетическим сопротивлением.



Рассмотрим условие, когда  $k_1 \gg k_2$ . В этом случае  $c_A = c_{A_0} e^{-k_1 t}$  будет величиной, стремящейся к нулю уже в самом начале реакции, то есть первая стадия реакции пройдет очень быстро. Из (I.78) видно, что при таком соотношении констант

$$c_B \approx c_{A_0} e^{-k_2 t}.$$

Это значит, что вслед за быстрым исчезновением исходного вещества практически мгновенно образуется промежуточный продукт, который затем превращается в конечный продукт по кинетическому закону одностадийной мономолекулярной реакции. Из (I.79) следует, что в данном случае

$$c_c \approx c_{A_0} (1 - e^{-k_2 t}). \quad (\text{I.82})$$

Конечный продукт также образуется по закону одностадийной мономолекулярной реакции (I.37). Кинетические кривые, соответствующие соотношению констант  $k_1 \gg k_2$ , приведены на рис.10.

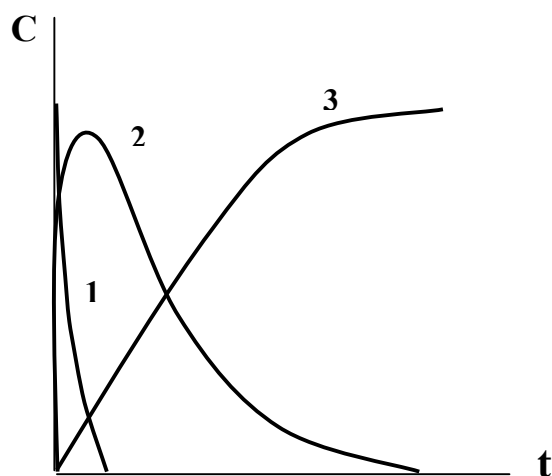


Рис.10. Кинетические кривые для участников последовательной двухстадийной реакции  $S_A$  (1),  $S_B$  (2),  $S_C$  (3), когда  $k_1 \gg k_2$

Если константы скоростей последовательных стадий  $k_1$  и  $k_2$  будут величинами одного порядка, в начале кинетической кривой  $c_c$  появляется участок, отличающийся замедленным образованием продукта реакции (рис.8). Время, соответствующее этому участку, называется *индукционным периодом*. Время индукционного периода ( $t_{инд}$ ) можно рассчитать по уравнению (I.79), предположив, что, например, в течение  $t_{инд}$

реагирует не более 5% от исходного количества вещества:  $\frac{c_A}{c_c} = 0,05$ . Тогда

согласно (I.79)  $t_{инд}$  можно вычислить по формуле:

$$0,05 = \frac{k_2(1 - e^{-k_1 t_{инд}}) - k_1(1 - e^{-k_2 t_{инд}})}{k_2 - k_1} \quad (I.83)$$

Их анализа кинетических закономерностей мономолекулярной двухстадийной реакции вытекают три важных вывода:

- 1) последовательная реакция может протекать в квазистационарном режиме.
- 2) если реакция протекает в **квазистационарном режиме**, то одна из стадий (чаще всего первая) имеет минимальное значение константы скорости и является лимитирующей.
- 3) в сложных реакциях возможно существование индукционного периода.

Эти особенности характерны и для всех других, более сложных последовательных реакций.

## 5. Общие приемы разработки кинетических моделей сложных реакций

### Прямая и обратная кинетическая задача

#### Методы квазистационарных и квазиравновесных концентраций

Анализ огромного экспериментального материала, накопленного к настоящему времени, показывает, что большинство химических превращений протекает последовательно. Для поиска путей эффективного управления протеканием химической реакции во времени необходимо установление ее стехиометрического механизма. Решение этой задачи основано на анализе экспериментальных данных (кинетических кривых) и литературного материала о кинетике и механизме подобных реакций. Не последнюю роль в этом играет интуиция исследователя, позволяющая сделать предположения о природе активных промежуточных веществ (интермедиатов), а также о числе и последовательности элементарных стадий. Обычно предполагается не один, а несколько альтернативных механизмов, каждый из которых с той или иной долей вероятности описывает кинетику реакции. В связи с этим уместно привести высказывание Р. Нихольма: *«Кинетика также относится к механизму, как факты к вымыслу»*.

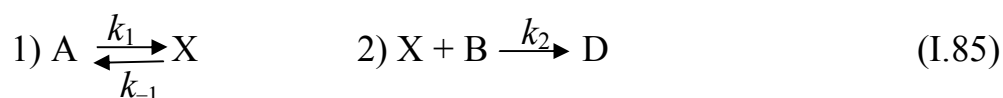
Следующий шаг состоит в идентификации (определении природы) интермедиатов, для чего привлекаются химико-аналитические и разнообразные физические методы исследования (спектральные, электрохимические и др.).

Важным подспорьем в установлении стехиометрического механизма является применение «метода анатомирования» сложной реакции - изучение концентрационных и температурных зависимостей скоростей отдельных элементарных стадий, что дает возможность определить их константы скоростей. Однако следует заметить, что такое исследование далеко не всегда возможно.

Третий этап кинетического исследования состоит в математическом моделировании кинетики реакции. С этой целью составляют систему дифференциальных уравнений, выражающих скорость изменения концентраций всех участников реакции, включая исходные вещества, промежуточные и конечные продукты. Система уравнений базируется на кинетическом законе действующих масс и принципе независимости. Рассматривая кинетическую модель, следует иметь в виду, что нередко «простые» стадии сложных реакций при их более детальном изучении оказываются сложными. Поэтому любая модель описывает кинетику реакции с определенной долей вероятности. В качестве примера рассмотрим относительно простую многостадийную реакцию:



которой соответствует следующий стехиометрический механизм:



Этому механизму соответствует следующая система дифференциальных уравнений:

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_1 c_A + k_{-1} c_x ; \quad (I.86)$$

$$\frac{dc_x}{dt} = k_1 c_A - k_{-1} c_x - k_2 c_x c_B ; \quad (I.87)$$

$$\frac{dc_D}{dt} = k_2 c_X c_B. \quad (I.88)$$

Получить аналитические выражения зависимости концентраций промежуточного (X) и конечного (D) продуктов от времени, решая систему уравнений (I.86) – (I.88), невозможно, так как для этого надо проинтегрировать уравнение (I.87), в котором переменные  $c_X$  и  $c_B$  не разделяются. Данную систему решают с помощью численных методов интегрирования путем компьютерной обработки массива экспериментальных значений текущих концентраций всех реагентов:  $c_A(t)$ ,  $c_X(t)$ ,  $c_B(t)$  и  $c_D(t)$ . С этой целью обычно применяются методы Гира, Эйлера или Рунге – Кутта. Расчеты дают значения констант скоростей всех элементарных стадий:  $k_1$ ,  $k_{-1}$  и  $k_2$  и аппроксимационные выражения для текущих концентраций реагентов. Проверку адекватности кинетической модели можно осуществить путем сравнения рассчитанных значений текущих концентраций с экспериментальными, сопоставляя соответствующие кинетические кривые (опытные и расчетные) или используя нелинейный метод наименьших квадратов. В последнем случае производят минимизацию функционала  $Q$ :

$$Q = \sum_{i=1}^m \sum_{t=0}^t (c_i^{\text{э}} - c_i^{\text{рас}})^2, \quad (I.89)$$

где  $m$  - номер стадии сложной реакции;  $t$  - время;  $c_i^{\text{э}}$  и  $c_i^{\text{рас}}$  - соответственно экспериментальные и расчетные значения текущих концентраций  $i$ -го компонента.

Таким путем решается обратная кинетическая задача. Прямая кинетическая задача состоит в расчете текущих концентраций, если известны константы скоростей элементарных стадий. Более подробно математическое моделирование кинетики сложных реакций будет рассмотрено в последующих главах книги.

В настоящее время компьютерные методы обработки кинетических данных находят все более широкое применение, что связано с развитием компьютерной техники и вычислительной математики. Тем не менее, не по-

теряли своего значения приближенные методы математического моделирования: это методы квазистационарных (КСК) и квазиравновесных (КРК) концентраций. Методы применяются в исследованиях последовательных и последовательно-параллельных реакций, которые среди сложных реакций составляют большинство. Оба названных метода эффективны, когда интермедиаты являются неустойчивыми продуктами, имеют высокую реакционную способность, в силу чего их текущие концентрации будут малыми величинами. Нередко концентрации интермедиатов с помощью химико-аналитических и физических методов определить не удастся. Как будет показано ниже, методы КСК и КРК дают возможность выразить текущие концентрации интермедиатов через концентрации исходных веществ. При этом система дифференциальных уравнений заменяется системой алгебраических уравнений. Все вышесказанное определяет неоспоримую ценность методов и их широкое применение.

**Метод квазистационарных концентраций** был в начале XX века предложен М. Боденштейном и в дальнейшем развит Н.Н.Семеновым. Метод квазиравновесных концентраций можно рассматривать как частный случай метода квазистационарных концентраций, поскольку в обоих методах выводы основаны на условии постоянства во времени концентрации промежуточного продукта.

Рассмотрим методы КСК и КРК на примере простейшей последовательной реакции\*.



Схеме (I.90) соответствуют следующие дифференциальные уравнения:

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_1c_A + k_{-1}c_B; \quad (I.91)$$

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1c_A - k_{-1}c_B - k_2c_B; \quad (I.92)$$

---

\* Для схемы (I.90) возможно также точное решение путем интегрирования дифференциальных уравнений скоростей отдельных стадий. [2]

$$\frac{dc_c}{dt} = k_2 c_B. \quad (\text{I.93})$$

В квазистационарном режиме скорость образования промежуточного продукта В практически равна скорости его исчезновения. Строгое решение показывает, что концентрация вещества В незначительно изменяется со временем. Поэтому рассматриваемый режим называется квазистационарным. Из (I.92) вытекает математическое выражение *условия квазистационарности*:

$$k_1 c_A - k_{-1} \bar{c}_B - k_2 \bar{c}_B \approx 0, \quad (\text{I.94})$$

$$\bar{c}_B = \frac{k_1 c_A}{k_{-1} + k_2}. \quad (\text{I.95})$$

Квазистационарная концентрация вещества В рассчитывается по уравнению (I.95) через текущую концентрацию вещества А, которая легко определяется экспериментально.

Подстановка выражения (I.95) в дифференциальные уравнения скорости реакции по компонентам А и С (I.91; I.93) позволяет получить выражения, соответствие которых опытным данным легко проверить. В ходе этой проверки попутно определяются выражения для комбинаций констант скорости отдельных стадий. Так, например, скорость образования продукта реакции С в квазистационарном приближении описывается уравнением:

$$r_c = \frac{dc_c}{dt} = \frac{k_2 k_1}{k_{-1} + k_2} c_A. \quad (\text{I.96})$$

Значения  $r_c$  определяют по экспериментальной кинетической кривой  $c_c = f(t)$ .

В координатах  $r_c - c_A$  должна соблюдаться линейная зависимость, угловой коэффициент которой равен  $\frac{k_2 k_1}{k_{-1} + k_2}$ . В более сложных случаях кинетические уравнения преобразуются к линейному виду. Обычно на этом проверка адекватности кинетической модели заканчивается. Однако в ряде случаев дифференциальные уравнения скорости, записанные в квазистационарном приближении, удастся проинтегрировать. Это позволяет сопоставить расчет-

ные и опытные значения текущих концентраций и получить более подробную информацию о кинетике и механизме реакции.

Подстановка величины  $C_B$  (I.95) в уравнение (I.91) и последующее интегрирование дают возможность определить текущую концентрацию вещества А:

$$\frac{dc_A}{dt} = -\left(k_1 - \frac{k_{-1}k_1}{k_{-1} + k_2}\right)c_A;$$

$$\bar{c}_A = c_{A_0} e^{-k_{\text{эф}}t} \quad (\text{I.97})$$

где

$$k_{\text{эф}} = k_1 - \frac{k_{-1}k_1}{k_{-1} + k_2}. \quad (\text{I.98})$$

Подставляя (I.97) в (I.95), получаем

$$\bar{c}_B = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} c_{A_0} e^{-k_{\text{эф}}t}. \quad (\text{I.99})$$

Наконец, после подстановки (I.99) в (I.93) и интегрирования имеем

$$\bar{c}_C = \frac{k_1 k_2}{(k_{-1} + k_2) k_{\text{эф}}} c_{A_0} \left(1 - e^{-k_{\text{эф}}t}\right). \quad (\text{I.100})$$

Подстановка в (I.100) выражения  $k_{\text{эф}}$  (I.98) и последующие алгебраические преобразования приводят к выражению  $c_C$  в очень простой форме:

$$\bar{c}_C = c_{A_0} \left(1 - e^{-k_{\text{эф}}t}\right). \quad (\text{I.101})$$

Согласно условию материального баланса сумма текущих концентраций реагентов в любой момент времени должна быть равна начальной концентрации вещества А:

$$c_A + c_B + c_C = c_{A_0}. \quad (\text{I.102})$$

Однако суммирование квазистационарных концентраций веществ А, В и С показывает, что условие материального баланса строго соблюдается только в конце реакции, когда  $t \rightarrow \infty$ . Наибольшее отклонение от этого условия на-

блюдается в начальный момент при  $t \rightarrow 0$ . Причина отклонения кроется в принятом нами квазистационарном приближении (I.94).

На рис.11 показаны кинетические кривые, рассчитанные в квазистационарном приближении и построенные по опытным данным. Для исходного вещества А расчетная и опытная кинетические кривые практически совпадают. Как видно из (I.99), расчетная кинетическая кривая для вещества В (2')

отсекает на оси ординат отрезок, равный  $\frac{k_1}{k_{-1} + k_2} c_{A_0}$ , в то время как в действительности при  $t = 0$   $c_B = 0$ . Квазистационарная кривая (2') будет располагаться тем ближе к экспериментальной (2), чем меньше  $k_1$  и чем больше константы  $k_{-1}$  и  $k_2$ . Наибольшее отклонение расчетных данных от опытных наблюдается в начале процесса до момента достижения точки максимума на кинетической кривой промежуточного продукта В ( $t_m$ ).

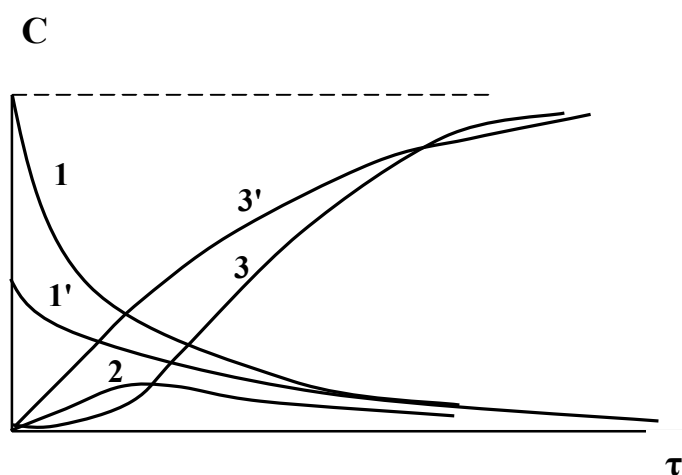


Рис.11. Кинетические кривые для реакции  $A \rightleftharpoons B \rightarrow C$ : 1, 2, 3 – опытные данные, 1', 2', 3' – расчетные данные

Таким образом, квазистационарное приближение приемлемо для описания кинетики реакции в области времени, соответствующей нисходящей ветви экспериментальной кривой  $c_B$ . Необходимым условием возможности квазистационарного приближения является наличие лимитирующей стадии процесса. В данном случае необходимо соблюдение условия  $k_{-1} \ll k_2$ . Обратимость первой стадии не обязательна, как показано ранее на примере односторонней последовательной реакции, но желательна, поскольку такая стадия приводит к снижению стационарной концентрации промежуточного продукта.

Метод квазистационарных концентраций (КСК) оказывается очень продуктивен в ряде сложных реакций, в которых практически в течение все-



го времени процесса поддерживается постоянная концентрация промежуточного продукта. К ним относятся каталитические и цепные реакции. Однако следует отметить, что рассмотренный выше см. (I.97)÷(I.101) интегральный вариант метода КСК весьма эффективен в случае решения прямой кинетической задачи (определение текущих концентраций реагентов, если известны константы скорости элементарных стадий). Для решения обратной кинетической задачи реализация метода КСК в интегральном варианте связана с необходимостью компьютерной обработки данных с целью подбора численных значений констант скоростей элементарных стадий, обеспечивающих близость расчетных и экспериментальных значений текущих концентраций. В связи с этим преимущества метода КСК по сравнению с методом численного интегрирования дифференциальных уравнений скоростей отдельных стадий будут невелики. В то же время погрешность метода КСК будет выше погрешности метода численного интегрирования дифференциальных уравнений.

*Метод квазиравновесных концентраций* в отличие от метода квазистационарных концентраций используется лишь для последовательных реакций, одна из стадий которых является обратимой (двусторонней):  $A \leftrightarrow B \rightarrow C$ . В нашем случае это первая стадия. В отличие от квазистационарного в квазиравновесном приближении концентрация промежуточного продукта (В) по мере расходования исходного вещества А постепенно уменьшается, однако соотношение

$$\frac{c_B}{c_A} = K_c \quad (I.103)$$

остается постоянным. В уравнении (I.103)  $K_c$  есть не что иное как константа равновесия первой стадии реакции. Как показал Я. Вант-Гофф,

$$K_c = \frac{k_1}{k_{-1}}. \quad (I.104)$$

Предполагается, что равновесие стадии I устанавливается быстро, но оно смещено в сторону исходного вещества А. При этом  $k_{-1} \gg k_1$ . Промежуточ-

ное соединение В, как правило, обладает низкой стабильностью, и его термодинамические свойства неизвестны. Поэтому теоретический расчет  $K_c$  невозможен. Важная положительная особенность метода КРК, как и метода КСК, состоит в том, что он позволяет концентрацию неустойчивого промежуточного соединения В выразить через концентрацию исходного вещества, легко определяемую экспериментально. Из (I.103) следует, что

$$\bar{c}_B = K_c c_A. \quad (\text{I.105})$$

С учетом (I.105) скорость реакции по компоненту А выражается так:

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_1 c_A + k_{-1} K_c c_A. \quad (\text{I.106})$$

Поскольку  $k_{-1} K_c = k_1$ , приходим к парадоксальному результату:

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

Аналогичное выражение можно получить и для скорости реакции по компоненту В. Такие результаты не являются неожиданными. Они есть прямое следствие принятого нами допущения о равновесии стадии I. В этом состоянии, как известно, концентрации реагентов остаются постоянными. Однако не следует забывать, что в данном случае речь идет не об изолированной стадии  $A \leftrightarrow B$ , а о системе, в которой происходит «утечка» вещества В, а значит, в соответствии с (I.103) – и вещества А.

В квазиравновесном приближении обычно ограничиваются определением скорости образования конечного продукта:

$$\frac{dc_c}{dt} = k_2 c_B = k_2 K_c c_A. \quad (\text{I.107})$$

Ввиду невозможности разделения переменных, уравнение (I.107) не интегрируется. Однако, несмотря на это, практическая ценность этого уравнения довольно высока. Его можно использовать для проверки гипотезы об адекватности кинетической модели. В случае справедливости последней в координатах  $\frac{dc}{dt} - c_A$  должна соблюдаться прямая пропорциональная зависимость. По

наклону прямой к оси абсцисс легко определяется эффективная константа скорости:

$$k_{эф} = k_2 \cdot K_c. \quad (I.108)$$

Уравнение для скорости образования продукта (I.107) является частным случаем соответствующего уравнения в методе КСК (I.96). Если принять, что в (I.96)  $k_{-1} \gg k_2$ , то из (I.96) вытекает (I.107).

Как будет показано ниже, весьма плодотворно применение метода КРК оказалось при описании кинетики бимолекулярных реакций, протекающих в жидких средах и соответствующих общей схеме:



Для такой схемы квазиравновесная величина  $c_c = K_c \cdot c_A \cdot c_B$ , а скорость образования продукта D равна:

$$\frac{dc_D}{dt} = k_2 \cdot K_c \cdot c_A \cdot c_B. \quad (I.110)$$

Применение метода КРК в сочетании с опытами по идентификации интермедиатов позволило выяснить механизм формально тримолекулярной реакции:



Скорость этой реакции в широком диапазоне концентрации описывается уравнением:

$$\frac{dc_{NO}}{dt} = -k \cdot c_{NO}^2 \cdot c_{O_2}. \quad (I.112)$$

Однако факт аномального снижения скорости реакции с ростом температуры позволил предположить, что реакция протекает по сложному механизму, включающему следующие стадии:



которому соответствует кинетическое уравнение:

$$\frac{dc_{NO}}{dt} = K_c \cdot c_{NO}^2 \cdot k_2 c_{O_2} . \quad (I.115)$$

Стадия (I.113) экзотермична ( $\Delta_r H < 0$ ), поэтому константа равновесия  $K_c$  падает с ростом температуры. Это обстоятельство и объясняет аномальное влияние температуры на скорость данной реакции.

## Глава II. Теории элементарного акта

### 1. Теория Аррениуса

Созданию теории о механизме и скорости элементарных актов предшествовали работы Я. Вант-Гоффа (1884 г.) и Аррениуса (1889 г.), исследовавших зависимость скорости реакции от температуры. Вант-Гофф впервые обнаружил глубокую связь статики и динамики (термодинамики и кинетики) химических реакций, показав, что константа равновесия реакции ( $K_c$ ) связана с константами скоростей в прямом ( $k_1$ ) и обратном ( $k_{-1}$ ) направлениях простым соотношением:

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

Аррениус ввел представление об энергии активации ( $E$ ) – величине, характеризующей энергетический барьер, который необходимо преодолеть, чтобы при столкновении молекул произошло химическое взаимодействие и появились продукты реакции. Анализируя динамику установления равновесия при разных температурах, Вант-Гофф теоретически обосновал, что влияние температуры на равновесие и скорость реакции описывается уравнениями одинакового вида:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \quad \text{и} \quad \frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} , \quad (II.1)$$

где  $\Delta U$  – тепловой эффект реакции;  $E$  – энергия активации,  $K_c$  – константа равновесия,  $k$  – константа скорости.

Интегрирование уравнения (II.1) приводит к известной формуле Аррениуса\*, выражающей зависимость константы скорости от температуры:

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (\text{II.2})$$

где  $k_0$  – предэкспоненциальный множитель (постоянная интегрирования уравнения II.1).

По Аррениусу формула (II.2) может быть получена на основе следующих соображений. В продукты реакции превращаются лишь те молекулы, энергия которых превышает энергию активации  $E$ . Активация обусловлена столкновениями молекул, в результате которых энергия поступательного движения преобразуется в энергию возбуждения молекулы. Элементарный акт можно представить схемой последовательной реакции, рассмотренной в предыдущем разделе:



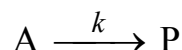
где  $\text{A}^*$  – молекула исходного реагента в возбужденном состоянии. В ходе первой стадии устанавливается квазиравновесное состояние. Вторая стадия – лимитирующая. Причем константа скорости этой стадии  $k_2$  от температуры не зависит, т.к. переход активных молекул  $\text{A}^*$  в продукт  $\text{P}$  не требует преодоления второго энергетического барьера.

Исходя из принципа квазиравновесного приближения (см. выше)

$$\frac{dC_P}{dt} = k_2 K_c C_A, \quad (\text{II.4})$$

где  $K_c = \frac{k_1}{k_{-1}}$  константа равновесия первой стадии.

Формально реакция превращения  $\text{A}$  в  $\text{P}$  является мономолекулярной:



и тогда

---

\* Первоначально уравнение (II.1) было установлено Аррениусом и Дж. Худом экспериментально

$$\frac{dc_p}{dt} = kc_A. \quad (\text{II.5})$$

Приравнявая (II.4) к (II.5), имеем

$$k = k_2 K_c. \quad (\text{II.6})$$

После логарифмирования и дифференцирования уравнения (II.6) по  $T$  получаем

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{d \ln k_2}{dT} + \frac{d \ln K_c}{dT}, \quad (\text{II.7})$$

$\frac{d \ln k_2}{dT} = 0$ , т.к.  $k_2$  – величина постоянная.

Поэтому в соответствии с уравнением (II.1):

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}, \quad (\text{II.8})$$

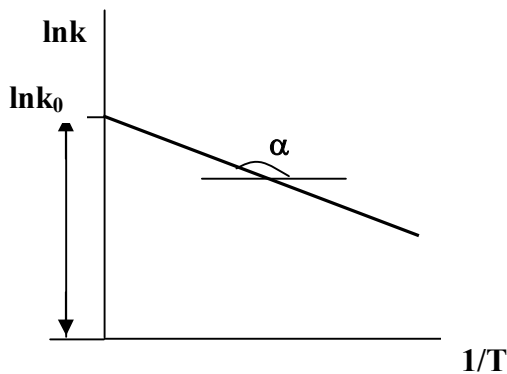
где  $\Delta U$  – тепловой эффект стадии активации, равный энергии активации реакции:  $\Delta U = E$ .

Итак,

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (\text{II.9})$$

откуда  $k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}$ .

Уравнение Аррениуса (II.9) можно представить в логарифмической форме:



$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{RT}. \quad (\text{II.10})$$

В координатах  $\ln k - 1/T$  получается линейная зависимость (рис.12), которая позволяет по опытным значениям константы скорости  $k$  при различных температурах рассчитать предэкспоненциальный множитель  $k_0$  по отрезку на оси

Рис.12. График функции  $\ln k$  от  $1/T$

ординат и энергию активации:

$$E = -Rtg\alpha . \quad (\text{II.11})$$

Таким образом, в рамках теории Аррениуса  $E$  и  $k_0$  остаются эмпирическими постоянными, которые невозможно рассчитать независимым методом по характеристикам молекул реагирующих веществ. Эти возможности стремятся реализовать теории активных соударений и активированного комплекса.

## 2. Теория активных соударений

В работах Г.Льюиса (1918 г.), А. Траутца (1916 г.), Д.В. Алексеева и других ученых, теория Аррениуса была усовершенствована путем применения положений молекулярно-кинетической теории газов и статистической термодинамики. В первоначальном своем виде теория применима к реакциям, протекающим в газовой фазе.

Основные исходные положения теории активных соударений (краткое название ТАС) можно сформулировать следующим образом:

- 1) элементарные акты происходят за счет двойных соударений, включая и мономолекулярные реакции;
- 2) при двойном соударении молекул образование продукта происходит мгновенно;
- 3) к образованию продукта приводит не любое двойное соударение, а только такое, в котором участвуют молекулы, обладающие энергией выше средней (активные молекулы);
- 4) Максвелл–Больцмановское распределение молекул по энергии поступательного движения в ходе реакции не нарушается (то есть скорость установления этого распределения значительно выше скорости реакции).

В теории последовательно решаются две основные задачи:

- 1) определение общего числа двойных соударений в процессе  $A + B \rightarrow C$ ;
- 2) определение числа активных соударений.

При решении первой задачи предполагают, что молекулы являются идеально упругими шарами. Это значит, что кинетическая энергия поступательного движения двух молекул до столкновения равна их поступательной энергии после столкновения. Как известно, движение молекул хаотично. В связи с этим в теории используются не полные значения средней скорости поступательного движения (например, относительно стенок неподвижного сосуда), а векторы составляющей скорости, направленные вдоль линии, соединяющей центры масс соударяющихся молекул А и В, как показано на рис.13, на котором центр масс обозначен точкой О.

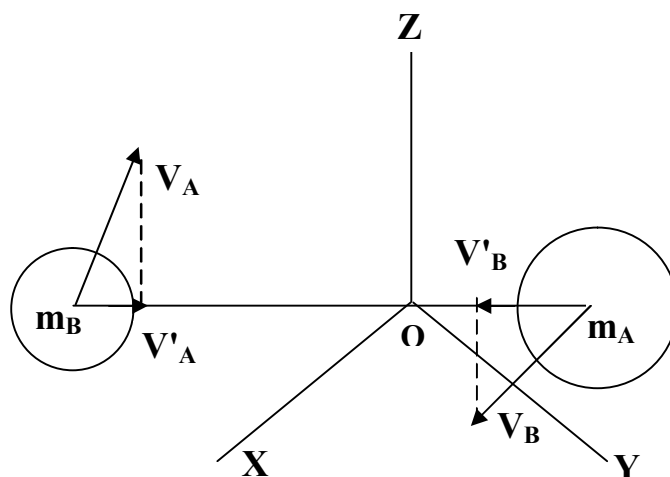


Рис.13. Вектора скоростей молекул А и В в момент столкновений

Поскольку движение относительно, предположим, что одна из сталкивающихся молекул (например А) неподвижна, а другая (В) движется относительно нее со скоростью, равной относительной скорости движения В, отсчитанной от неподвижного центра масс (точка О). Молекулярно-кинетическая теория газов дает следующее выражение средней относительной скорости движения молекул А и В:

$$U = \sqrt{\frac{8RT}{\pi} \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)}, \quad (\text{II.12})$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $M_A$  и  $M_B$  – молекулярные массы молекул.



Подсчитаем общее число соударений молекул В, движущихся со скоростью  $U$  (II.12), с неподвижной молекулой А. В нашем предположении молекула А окружена со всех сторон хаотически движущимися молекулами В. Поэтому необходимо вычислить число ударов, производимых молекулами В, находящимися на поверхности сферы, в центре которой расположена молекула А. Такой расчет довольно сложен. Однако его можно заменить упрощенной моделью, которая дает результат, совпадающий с результатами строгого расчета. Пусть  $r_A$  и  $r_B$  – соответственно радиусы шарообразных молекул А и В,  $d_{AB} = r_A + r_B$  – газокINETический диаметр, равный наименьшему расстоянию между центрами молекул А и В, на которое они должны сблизиться для того, чтобы произошло соударение. ГазокINETический диаметр – величина, зависящая от температуры и вязкости газа. Его можно рассчитать по формуле Сезерленда:

$$d^2 = d_\infty^2 \left( 1 + \frac{c}{T} \right), \quad (\text{II.13})$$

где  $d_\infty$  – газокINETический диаметр при температуре  $T \rightarrow \infty$ ,  $c$  – постоянная Сезерленда, зависящая от вязкости газа. Среднее значение  $d \approx (4 \div 5) 10^{-8}$  см.

Для расчета общего числа соударений представим цилиндр высотой, равной средней относительной скорости  $U$ , и площадью поперечного сечения

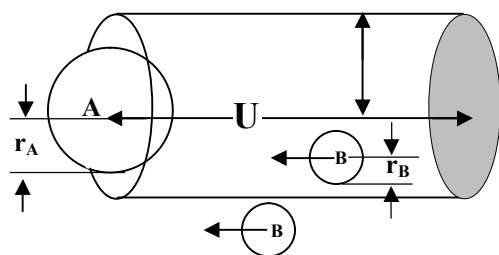


Рис. 14. Схема, поясняющая расчет числа двойных соударений

$S = \pi d^2$  (рис.14). Из рис.14 видно, что все молекулы В, находящиеся внутри объема цилиндра  $\pi d^2 U$ , при своем движении столкнутся с молекулой А. Число таких молекул равно  $\pi d^2 U N_B$ , где  $N_B$  – количество молекул

в единице объема. Поскольку кроме В в единице объема находится  $N_A$  молекул А, то общее число двойных соударений будет равно

$$z = \pi d^2 U N_A N_B. \quad (\text{II.14})$$

Величину  $\pi d^2$  принято называть сечением соударений, а произведение  $z'_O = \pi d^2 U$  называют «нормальным фактором соударений». Из выражений (II.12) и (II.13) следует, что нормальный фактор соударений незначительно зависит от температуры и молекулярной массы сталкивающихся молекул. Так, для  $H_2$   $z'_O = 1,43 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ . После подстановки (II.12) в (II.14) получаем выражение для общего числа двойных соударений, происходящих в единице объема (в данном случае в  $1 \text{ см}^3$ ) за 1 секунду, получившее название уравнения Траутца-Льюиса [6]:

$$z_{\text{общ}} = \pi d^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi} \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)} N_A N_B, \quad (\text{II.15})$$

где

$$z'_O = \pi d^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi} \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)} \quad (\text{II.15}')$$

нормальный фактор соударений.

Здесь значения  $N_A$  и  $N_B$  принято выражать числом молекул в  $1 \text{ см}^3$ ,  $d$  – в см.

Расчет по формуле (II.15) показывает, что в среднем при  $T = 500 \text{ К}$  и  $M = 100$  в  $1 \text{ см}^3$  совершается  $10^{29}$  двойных соударений за 1 с. В то же время, как следует из уравнения Менделеева–Клайперона, в указанных выше условиях в  $1 \text{ см}^3$  содержится  $10^{19}$  молекул. Из этого следует, что если каждое двойное соударение будет приводить к образованию продуктов, то бимолекулярная реакция:



закончится через  $10^{-10}$  с. Однако в действительности время протекания такой реакции будет в  $10^{15}$ – $10^{20}$  раз больше. Для определения реальной скорости реакции необходимо решить вторую задачу – рассчитать число активных соударений. Отметим, что согласно схеме (II.16) в каждом двойном соударении участвует одна молекула А, поэтому число активных соударений должно

быть равно числу активных молекул А, исчезающих за 1 с:  $z_a = N_{акт}$ . Согласно статистике Максвелла-Больцмана, число молекул А, имеющих энергию  $E_i$ , определяется формулой:

$$N_i = \frac{N}{Q} e^{-\frac{E_i}{RT}}, \quad (II.17)$$

где  $Q = \int_0^{\infty} e^{-\frac{E_i}{RT}}$  – сумма по состояниям поступательного движения молекул,  $N$  – общее число молекул А, равное  $z_{общ}$ .

Для подсчета числа активных соударений разобьем молекулы А на группы и примем, что внутри каждой группы энергия молекул постоянна. Элементарный акт возможен лишь в том случае, когда энергия молекул А будет больше какой-то определенной пороговой величины  $E^*$ . Число активных молекул, способных к химическому взаимодействию, можно подсчитать суммируя все группы молекул, в которых энергия будет больше  $E^*$ :

$$Z_{акт} = N_{акт} = \sum_{E^*}^{\infty} N_i, \quad (II.18)$$

где  $N_i$  – число молекул В в  $i$ -й группе.

Если в выражение (II.18) подставить  $N_i$  из (II.17) и заменить суммирование интегрированием, получим

$$z_{акт} = \frac{z_{общ} \int_{E^*}^{\infty} e^{-\frac{E_i}{RT}} dE}{\int_0^{\infty} e^{-\frac{E_i}{RT}} dE}. \quad (II.19)$$

Логарифмируя выражение (II.19), находим

---

\* Замена суммирования интегрированием возможна ввиду близости энергетических уровней поступательного движения.

$$\ln z_a = \ln z_{общ} + \ln \int_{E^*}^{\infty} e^{-\frac{E}{RT}} dE - \ln \int_0^{\infty} e^{-\frac{E}{RT}} dE. \quad (\text{II.20})$$

После дифференцирования (II.20) по  $T$  получаем

$$\frac{d \ln z_a}{dT} = \frac{1}{RT^2} \left( \frac{\int_{E^*}^{\infty} E e^{-\frac{E}{RT}} dE}{\int_{E^*}^{\infty} e^{-\frac{E}{RT}} dE} - \frac{\int_0^{\infty} E e^{-\frac{E}{RT}} dE}{\int_0^{\infty} e^{-\frac{E}{RT}} dE} \right). \quad (\text{II.21})$$

При дифференцировании полагаем, что  $z_{общ}$  практически не зависит от температуры и тогда  $\frac{\partial \ln z_{общ}}{\partial T} = 0$ .

Первый член, находящийся в скобках правой части в уравнении (II.21), есть средняя энергия активных молекул ( $\overline{E^*}$ ), а второй член – средняя энергия всех молекул  $A$ , находящихся в системе ( $\overline{E}$ ). Тогда

$$\frac{d \ln z_a}{dT} = \frac{1}{RT^2} (\overline{E^*} - \overline{E}). \quad (\text{II.22})$$

Разность ( $\overline{E^*} - \overline{E}$ ) есть энергия активации. Таким образом, энергией активации называется минимальная избыточная энергия над средней, которую должны иметь молекулы, чтобы прореагировать при двойном соударении. В выводе уравнения (II.22) предполагается, что величины  $\overline{E^*}$  и  $\overline{E}$  не зависят от температуры. Интегрирование уравнения (II.22) приводит к следующему выражению:

$$z_a = z_{общ} e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (\text{II.23})$$

где  $z_{общ}$  – постоянная интегрирования. Она равна числу соударений при  $E_a = 0$ , то есть общему числу соударений. Подставляя (II.23) в (II.15) получаем

$$z_a = \pi d^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi} \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)} e^{-\frac{E_a}{RT}} N_A N_B, \quad (\text{II.24})$$

здесь  $z_a$  – число молекул А, прореагировавших за 1 с в  $1\text{см}^3$ . Скорость реакции  $r_A$  имеет размерность моль/л·с. Поэтому

$$z_a = r_A \frac{N_{A\epsilon}}{1000} \quad (\text{II.25})$$

( $N_{A\epsilon}$  – число Авогадро).

В кинетических исследованиях, как правило, концентрации реагентов выражают в моль/л. Тогда

$$N_A = \frac{c_A N_{A\epsilon}}{1000}; \quad N_B = \frac{c_B N_{A\epsilon}}{1000}. \quad (\text{II.26})$$

Подстановка (II.25) и (II.26) в (II.24) приводит к следующему уравнению для скорости бимолекулярной реакции ( $r_A = r$ ):

$$r = \pi d^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi} \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)} \frac{N_{A\epsilon}}{1000} e^{-\frac{E_a}{RT}} c_A c_B \quad (\text{II.27})$$

Обозначим

$$\pi d^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi} \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)} \frac{N_{A\epsilon}}{1000} = z_0. \quad (\text{II.28})$$

Как известно, скорость бимолекулярной реакции выражается уравнением:

$$r = k c_A c_B. \quad (\text{II.29})$$

Из сравнения уравнений (II.27) и (II.29) с учетом обозначений (II.28) получаем выражение для константы скорости бимолекулярной реакции:

$$k = z_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (\text{II.30})$$

совпадающее с выражением константы скорости в уравнении Аррениуса (II.2). Таким образом, предэкспоненциальный множитель в уравнении Арре-

ниуса в теории активных соударений получает физическое истолкование. Он зависит от сечения соударений и средней скорости поступательного движения молекул. Согласно уравнениям (II.15) и (II.27)

$$Z_0 = z'_0 \frac{N_{AB}}{1000}. \quad (\text{II.31})$$

Уравнение (II.28) показывает, что множитель  $Z_0$  зависит от  $\sqrt{T}$ . Однако влияние температуры на скорость реакции, обусловленное членом  $e^{-\frac{E_a}{RT}}$ , на несколько порядков сильнее. Поэтому с достаточным приближением можно считать, что в узком температурном интервале  $Z_0$  – величина постоянная, имеющая в среднем порядок  $10^{11}$  лмоль<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>.

В рамках теории Аррениуса энергия активации является эмпирической константой. Однако сопоставляя эмпирическое уравнение Аррениуса (II.2) и уравнение (II.30) и учитывая, согласно (II.28), зависимость  $Z_0$  от  $\sqrt{T}$ , можно показать, что

$$E_a = E'_a + \frac{1}{2}RT, \quad (\text{II.32})$$

где  $E_a$  – величина, найденная из опыта,  $E'_a$  – величина, входящая в уравнение (II.30). Однако учитывая то, что численное значение  $1/2RT$ , как правило, находится в пределах погрешности измерений, можно полагать, что энергия активации есть величина постоянная. Несмотря на довольно грубые допущения, принятые в теории активных соударений, результирующее уравнение теории (II.30) довольно хорошо согласуется с опытными данными. Причем согласование величин наблюдается не только для реакций в газовой фазе, но и для реакций в жидких растворах, к которым положения молекулярно-кинетической теории газов неприменимы\*. Анализ обширного экспериментального материала показал, что по степени соответствия опытных значений

---

\* Более подробно вопрос о применении теории к жидкофазным реакциям будет рассмотрен позднее.

предэкспоненциального множителя теоретическому, реакции можно разделить на три группы: «нормальные» реакции ( $z_{0_{эксн}} \approx z_{0_{теор}}$ ), «медленные» реакции ( $z_{0_{эксн}} < z_{0_{теор}}$ ), и «быстрые» реакции ( $z_{0_{эксн}} > z_{0_{теор}}$ ). Для объяснения расхождения теории с опытными данными было предложено в (II.30) ввести поправочный множитель  $P$  (стерический фактор), в результате чего основное уравнение теории приняло следующий вид:

$$k = Pz_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{II.33})$$

Для «нормальных» реакций  $P = 1$ , для «медленных»  $P < 1$  и, наконец, для «быстрых»  $P > 1$ . «Медленные» реакции можно объяснить тем, что при их протекании не всякое активное соударение приводит к образованию продуктов, а только такое, в момент которого молекулы ориентированы друг к другу определенным образом, когда при соударении они «соприкасаются» своими функциональными группами. Протекание «быстрых» реакций обусловлено увеличением сечения соударений, что возможно, когда реагирующими частицами являются противоположно заряженные ионы или свободные радикалы. Причиной «быстрых» реакций может быть также «гарпунный эффект». Он имеет, например, место при взаимодействии атомов калия с молекулой  $\text{Br}_2$ , для которого  $P = 4,8$  [3]. Если потенциал ионизации калия будет меньше, чем сродство к электрону молекулы  $\text{Br}_2$ , то атом калия, как бы «выбрасывает» свой электрон на молекулу  $\text{Br}_2$ . Возникающее при этом кулоновское взаимодействие противоположно заряженных частиц приводит к росту сечения соударений ( $P > 1$ ).

Рассматривая причины расхождения теории и эксперимента, нельзя не отметить несовершенство самой теории, в частности, то обстоятельство, что она не раскрывает механизм перехода энергии поступательного движения соударяющихся молекул в энергию их возбуждения (колебательную, вращательную и электронную составляющие) и изменения вследствие этого сечения соударения.

Согласно теории активных соударений необходимым условием элементарного акта является столкновение двух молекул. Такая ситуация наблюдается в большинстве реакций. Однако существуют мономолекулярные реакции (например, разложение сложных молекул, реакции изомеризации), протекание которых, на первый взгляд, не укладывается в рамки теории активных соударений. Объяснение механизма мономолекулярных реакций с позиции теории активных соударений представляло собою задачу, имеющую большое теоретическое и практическое значение. Решению этой задачи посвящены работы многих известных ученых: С. Хиншельвуда, Р. Маркуса, Коссея, Слетера и др. В основе всех этих работ лежит предложенная в 1922г. схема Линдемана. Согласно реакции:



ей соответствует следующий механизм:



где  $A^*$  – частица реагента, обладающая избыточной энергией, равной или больше энергии активации.

Появление возбужденной молекулы  $A^*$  обусловлено двойным соударением с любой частицей: молекулой инертного газа ( $Ne$ ,  $N_2$ ), с продуктом реакции  $P$  или с другой молекулой  $A$ . Применяя к схеме (II.35) – (II.36) метод квазистационарных концентраций получаем

$$r_A = \frac{dc_p}{dt} = \frac{k_1 k_2 c_A^2}{k_{-1} c_A + k_2} \quad (\text{II.37})$$

В схеме предполагается, что дезактивация молекул по обратной реакции (II.35) протекает быстрее, чем их активация ( $k_{-1} \gg k_1$ ), тем не менее малая часть молекул  $A$  в квазистационарном состоянии находится в виде  $A^*$ . Образование продукта  $P$  происходит за счет тех молекул  $A^*$ , которые еще не успе-



ли дезактивироваться. Для реакций в газовой фазе  $c_A$  можно заменить пропорциональной величиной – парциальным давлением –  $P_A$ . Из уравнения (П.37) следует, что при низком давлении  $k_{-1}c_A < k_2$  и реакция протекает по второму порядку:

$$r = k_1 c_A^2 . \quad (\text{П.38})$$

При высоких давлениях

$$r = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} c_A , \quad (\text{П.39})$$

реакция протекает по первому порядку. Причем в данном случае устанавливается квазиравновесное состояние  $\frac{k_1}{k_{-1}} = K_c$ .

Схема Линдемана хорошо согласуется с опытными данными на качественном уровне. Однако выявившееся значительное несовпадение следующих из теории и наблюдаемых значений давлений перехода от первого порядка ко второму, вызвало необходимость усовершенствования теории Линдемана, в частности, необходимость учета взаимопереходов между поступательной и колебательной энергией и ряда других факторов.

Существенно, что создание теории мономолекулярных реакций способствовало развитию неравновесной кинетики. В случае сопоставимости  $k_2$  и  $k_{-1}c_A$  кинетика перестает соответствовать Максвелл–Больцмановскому распределению А по различным энергетическим состояниям. В этих условиях нарушается пропорциональность  $c_A^*$  и  $c_A$ , характерная для равновесной кинетики.

Таким образом, теория активных соударений имеет большое методологическое и прикладное значение. С помощью простой модели двойных соударений удастся описать кинетику многих реакций, протекающих как в газовой фазе, так и в жидких средах. Создание этой теории впервые показало, насколько плодотворно применение положений молекулярной физики к изучению динамики химических превращений. В то же время данная теория не

позволяет осуществить расчет стерического множителя в уравнении Аррениуса. В рамках этой теории остается также открытым вопрос о теоретическом расчете энергии активации. Высокая научная значимость теории активных соударений определяется тем, что она является отправной научной концепцией для разработки более совершенных моделей элементарного акта.

### **3. Теория активированного комплекса. Исходные положения Статистический аспект теории**

Теория имеет также другие названия: «*метод переходного состояния*» и «*теория абсолютных скоростей реакций*». Все названия равнозначны, но каждое из них отражает разные стороны одной и той же проблемы. Теория разработана в 1932–37 годах Г. Эйрингом, Е. Вигнером, Х. Пельцером и, независимо от них М. Эвансом и М. Поляни.

Основная идея теории состоит в том, что при сближении молекул реагентов элементарный акт происходит не мгновенно (в момент столкновения), а постепенно, «растянут» во времени и пространстве. Известно, что молекулы представляют собою систему из заряженных частиц – ядер и движущихся в их поле электронов. По мере сближения реагирующих молекул силовое поле одной молекулы начинает проявлять возмущающее действие на заряженные частицы, входящие в состав другой молекулы, что приводит к разрыхлению (ослаблению) химических связей в исходных реагентах и постепенному формированию новых связей в образующихся продуктах. Этот процесс удобно проследить на простейшем примере взаимодействия атома А и двухатомной молекулы ВС:



Доказано, что взаимодействие с наименьшей затратой энергии осуществляется, если атомы А, В и С расположены на одной прямой линии, соединяющей их центры. По мере приближения атома А к молекуле ВС, которая является ангармоническим осциллятором, потенциальная кривая молекулы будет деформироваться – глубина «потенциальной ямы» станет уменьшаться,

а сама кривая начнет перемещаться вверх по оси ординат, на которой отложена потенциальная энергия ( $U$ ). Эти изменения иллюстрирует рис.15.

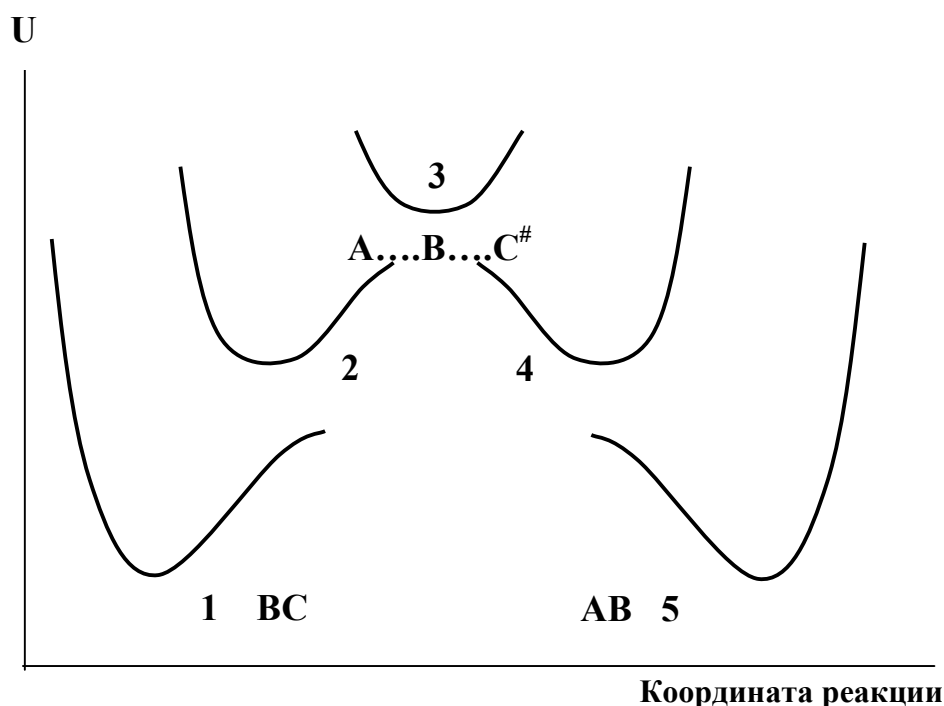


Рис.15. Изменение формы потенциальных кривых молекул **BC** (1, 2) и **AB** (4, 5) в ходе элементарного акта, 3 – потенциальная кривая переходного состояния

В процессе сближения частиц межъядерное расстояние  $BC$  будет увеличиваться, а расстояние  $AB$  – уменьшаться. Когда  $r_{BC}$  станет близко к  $r_{AB}$ , образуется промежуточная конфигурация  $[A..B..C]$ , в которой связь  $BC$  уже ослаблена, но еще полностью не разорвана, а связь  $AB$  уже начала образовываться. Такая конфигурация называется переходным состоянием (другое название – активированный комплекс). Между активированным комплексом и промежуточным соединением (интермедиатом) существует принципиальное различие. Если в первом длины связей  $A..B$  и  $B..C$  непрерывно изменяются, то во втором – длины связей остаются в течение какого-то, пусть незначительного времени, постоянными. В результате этого имеется возможность выделения промежуточного соединения из реакционной системы. Для активированного комплекса такой возможности не существует.

Известно, что энергия молекулы состоит из поступательной ( $E_{\text{пост}}$ ), вращательной ( $E_{\text{вр}}$ ), колебательной ( $E_{\text{кол}}$ ) и электронной ( $E_{\text{эл}}$ ) составляющих, между которыми возможны разнообразные переходы. В рассматриваемой теории предполагается, что при взаимодействии атома А и молекулы ВС соблюдается принцип адиабатности: по мере сближения А и ВС энергия поступательного движения  $E_{\text{пост}}$  переходит в так называемую «потенциальную» энергию системы, которая равна сумме  $E_{\text{кол}} + E_{\text{вр}} + E_{\text{эл}} = U_{\text{внутр}}$ , причем величина  $E_{\text{пост}} + U_{\text{внутр}}$  остается постоянной. Потенциальная энергия является функцией межатомных расстояний.

$$U=f(r_{AB}, r_{BC}). \quad (\text{II.41})$$

Эту функцию можно изобразить поверхностью потенциальной энергии в системе трех декартовых координат:  $U$ ,  $r_{AB}$  и  $r_{BC}$ .

Форма потенциальной поверхности схематично изображена на рис.16.

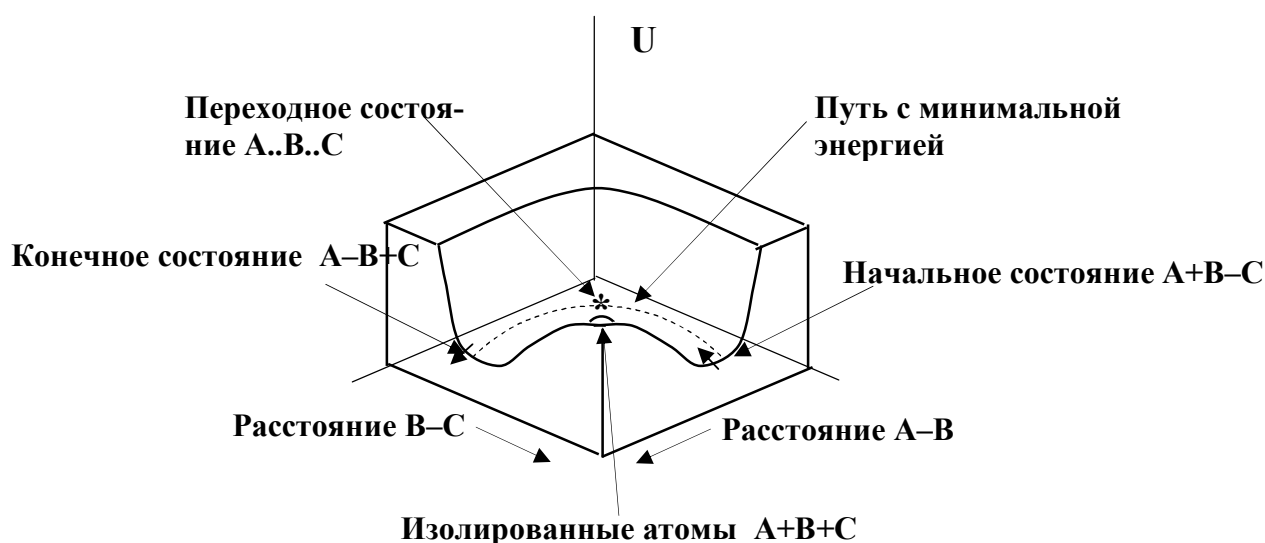


Рис.16. Трехмерная поверхность потенциальной кривой для системы из трех атомов А, В и С

Поверхность расположена внутри куба, на передней грани которого изображена потенциальная кривая молекулы ВС, на правой боковой грани – потенциальная кривая АВ. Пунктиром обозначена траектория движения фигуративной точки системы АВС по поверхности потенциальной энергии.

Изображение поверхности потенциальной энергии можно получить на плоскости, пользуясь принятым в топографии методом горизонталей. Согласно этому методу поверхность пересекают равноудаленными горизонтальными плоскостями и проецируют контуры сечения на плоскость (на нижнюю грань куба, рис.16).

Карта поверхности потенциальной энергии показана на рис.17. На карте можно видеть две «долины», соответствующие молекулам ВС и АВ, «плато» в правой верхней части рисунка и крутой «откос» - в левой нижней части.

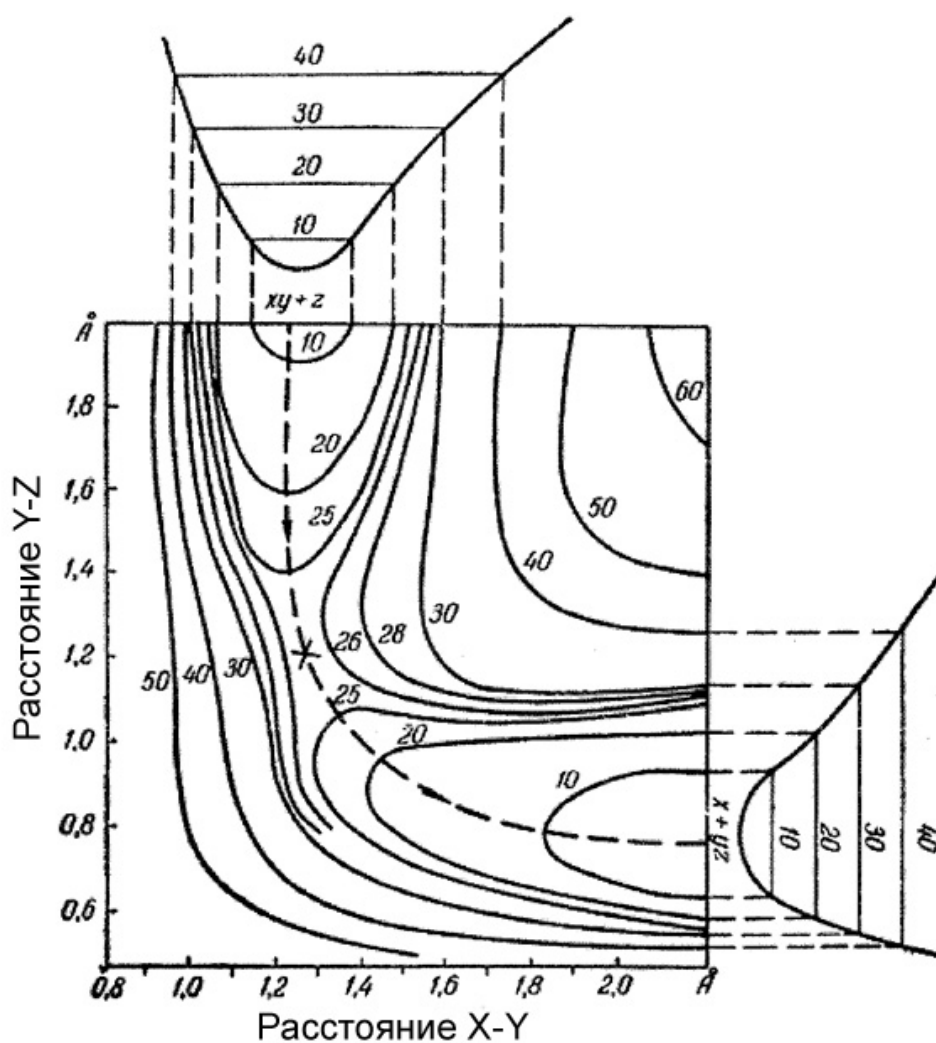


Рис.17. Поверхность потенциальной энергии для системы А.....В.....С

Любая фигуративная точка (O) на поверхности потенциальной энергии характеризует энергетическое состояние и геометрическую конфигурацию системы из трех атомов A, B и C. В ходе элементарного акта фигуративная точка перемещается по поверхности потенциальной энергии. Очевидно, что реакция осуществляется по пути, соответствующему минимальным энергетическим затратам. Этот путь (траектория движения фигуративной точки) отмечен пунктиром на карте поверхности потенциальной энергии.

Если поверхность потенциальной энергии разрезать по траектории наиболее энергетически выгодного движения фигуративной точки (из одной «долины» в другую через «перевал»), то получим разрез, представляющий собою энергетический профиль реакции (рис. 18).

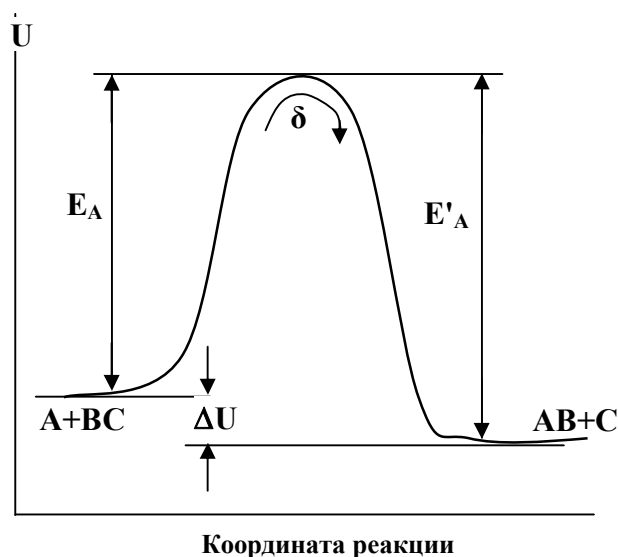


Рис.18. Энергетический профиль реакции:  
 $E_a$  – энергия активации прямой реакции,  
 $E'_a$  – энергия активации обратной реакции

Максимум на кривой соответствует энергии активированного комплекса (AK). Разность между энергией активированного комплекса и энергией исходной системы (A + BC) соответствует энергии активации реакции в прямом направлении –  $E_A$ . Разность между энергией активированного комплекса и энергией продуктов (AB + C) равна энергии активации обратной реакции  $E'_A$ . Разность  $E'_A - E_A = \Delta H$  – тепловой эффект реакции.

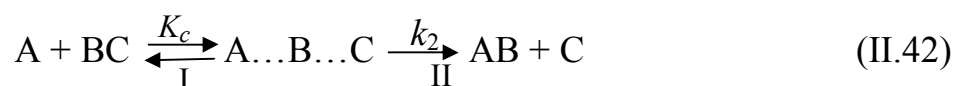
Значение потенциальной энергии системы и энергии активации реакции можно рассчитать, решив уравнение Шредингера. В данном случае ре-

На оси абсцисс (рис.18) отложена так называемая координата реакции, которая представляет собой проекцию на плоскости (рис.17) траектории движения фигуративной точки. На оси ординат (рис.18) отложена потенциальная энергия системы.

шение производят для системы из трех атомов: А, В и С. Однако такой расчет возможен и в более сложных случаях. Сегодня, благодаря применению современных мощных компьютеров и комплекса усовершенствованных программ, удалось построить полные поверхности потенциальной энергии и оценить энергии активации многих одностадийных реакций в газовой фазе. Теоретический расчет энергий активации жидкофазных реакций связан с необходимостью учета влияния молекул растворителя, что является трудной и пока еще нерешенной задачей. Поэтому, несмотря на значительные успехи квантовой химии, на сегодняшний день результаты теоретических расчетов энергии активации нуждаются в обязательной корректировке и сопоставлении с результатами экспериментального определения.

Таким образом, первая задача, которая решается в теории активированного комплекса (ТАК), состоит в определении энергии активации. Вторая задача заключается в выводе уравнения, связывающего энергию активации с константой скорости. Вывод базируется на следующих допущениях:

- 1) Перемещение активированного комплекса (АК) вдоль координаты реакции происходит односторонне – только в направлении перехода в продукты;
- 2) движение АК отождествляется с одномерным поступательным движением, причем одна из степеней свободы колебательного движения АК вырождается в одну степень свободы поступательного движения вдоль координаты реакции;
- 3) реакция между А и ВС происходит по схеме:



В первой стадии, которая протекает быстро, устанавливается равновесие между АК и исходными частицами. Вторая стадия – превращение АК в продукты – является лимитирующей.

Для решения поставленной задачи используем ряд уравнений и положений статистической термодинамики, известных из курсов физической химии и физики.

1. Сумма по состояниям одномерного поступательного движения

$$Q_{1n} = \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{1/2} \delta. \quad (\text{II.43})$$

2. Свойство мультипликативности сумм по состояниям активированного комплекса:

$$Q_{3n}^{\ddagger} = Q_{1nocm}^{\ddagger} \cdot Q_{3n-1}^{\ddagger}, \quad (\text{II.44})$$

где  $n$  – число атомов в АК.  $3n$  – общее число степеней свободы АК. Знак  $\ddagger$  – обозначает активированный комплекс.

3. Средняя арифметическая скорость одномерного поступательного движения:

$$U = \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}. \quad (\text{II.45})$$

4. Выражение, связывающее константу равновесия стадии I с молекулярными суммами по состояниям:

$$K_c^{\ddagger} = \frac{Q^{\ddagger}}{Q_A Q_{BC}} \left( \frac{N_{Ae} RT}{p^0} \right) e^{-\frac{\Delta H_0^{\ddagger}}{RT}}, \quad (\text{II.46})$$

где  $\Delta H_0^{\ddagger}$  – гипотетический тепловой эффект стадии I образования АК при температуре  $0^{\circ}\text{K}$ ,  $p^0$  – стандартное давление (1атм).

К этим уравнениям добавим выведенное нами ранее выражение, связывающие константу скорости мономолекулярной реакции со средним временем жизни частиц:

$$k_2 = \frac{1}{\tau}, \quad (\text{II.47})$$

где  $k_2$  – константа скорости стадии распада активированного комплекса.

Используя квазиравновесное приближение, выразим скорость бимолекулярной реакции между А и ВС, протекающей по схеме (II.42):



$$r = k_2 c^\ddagger = k_2 K_c^\ddagger c_A c_B, \quad (\text{II.48})$$

где

$$K_c^\ddagger = \frac{c^\ddagger}{c_A c_B}; \quad k_2 K_c^\ddagger = k, \quad (\text{II.49})$$

$k$  – константа скорости бимолекулярной реакции. Подставив в (II.49) выражения (II.47), (II.46) и (II.44) получим

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{Q_{\text{норм}}^\ddagger \cdot Q_{3n-1}^\ddagger}{Q_A Q_{BC}} \left( \frac{N_{AB} RT}{p^0} \right) e^{-\frac{\Delta H_0^0}{RT}}. \quad (\text{II.50})$$

Выразим  $Q_{\text{норм}}^\ddagger$  по формуле (II.43):

$$k = \frac{\delta}{\tau} \sqrt{\frac{2\pi k m \tau}{h^2}} \frac{Q_{3n-1}^\ddagger}{Q_A Q_{BC}} \left( \frac{N_{AB} RT}{p^0} \right) e^{-\frac{\Delta H_0^0}{RT}} \quad (\text{II.51})$$

и учтем, что  $\delta/\tau$  есть скорость движения АК по координате реакции ( $\delta$  – участок пути АК вблизи вершины потенциального барьера на рис.18). Согласно (II.45)

$$\frac{\delta}{\tau} = \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}. \quad (\text{II.52})$$

Подстановка (II.52) в (II.51) и последующие элементарные алгебраические преобразования приводят к следующему выражению:

$$k = \frac{kT}{h} \frac{Q_{3n-1}^\ddagger}{Q_A Q_{BC}} \left( \frac{N_{AB} RT}{p^0} \right) e^{-\frac{\Delta H_0^0}{RT}}. \quad (\text{II.53})$$

Согласно уравнению (II.53) константа скорости  $k$  имеет размерность л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>, если размерность  $R$  – л–ат(моль·К),  $p^0$  – атм., размерность множителя  $(N_A RT/p^0)$  – л/моль, суммы по состояниям  $Q^\ddagger$ ,  $Q_A$  и  $Q_{BC}$  – величины безразмерные, отнесенные к одному молю идеального газа.

В учебной литературе обычно сумму по состояниям относят к одной молекуле и к единице объема:

$$q = \frac{Q}{\left(\frac{RT}{p^0}\right)^{N_{Ae}}} . \quad (\text{II.54})$$

Тогда выражение для константы скорости приобретает следующий вид:

$$k = \frac{kT}{h} \frac{q_{3n-1}^\ddagger}{q_A q_B q_C} e^{-\frac{\Delta H^0}{RT}} . \quad (\text{II.55})$$

Формальный анализ выражения (II.55) без учета соотношения (II.54) может привести к ошибочному заключению, что  $k$  имеет размерность  $\text{с}^{-1}$ . В действительности, в обоих выражениях (II.53 и II.55)  $k$  имеет одинаковую размерность, соответствующую бимолекулярной реакции.

Уравнения (II.53), (II.55) справедливы, когда в ходе элементарного акта соблюдается принцип адиабатности. Таких реакций большинство. В случае достаточно редких неадиабатических реакций АК при своем движении может переходить с одной потенциальной поверхности на другую, что будет сопровождаться его распадом до момента преодоления энергетического барьера. Это обстоятельство учитывается путем введения в уравнение (II.53) поправочного коэффициента  $\chi < 1$ , называемого трансмиссионным коэффициентом. К числу неадиабатических реакций ( $\chi < 1$ ) относятся такие, которые протекают с изменением суммарного спина реагирующих частиц. Например, в реакции:



суммарный спин CO  $S = 0$  (валентно-насыщенная частица), а для O  $S = 1$  (два неспаренных электрона на  $p_x$  и  $p_y$  атомных орбиталях), для валентно-насыщенной молекулы  $\text{CO}_2$   $S = 0$ . Протекание таких реакций противоречит правилу спинового запрета Вигнера. Преодоление этого запрета требует дополнительных энергозатрат и снижает скорость реакции, что и учитывается коэффициентом  $\chi < 1$ . В рассмотренном случае значение  $\chi$  достигает  $10^{-5}$ .

Уравнения (II.53) – (II.55) отражают так называемый статистический аспект теории активированного комплекса. Ценность их прежде всего в том,

что они открывают возможность теоретического расчета скорости реакции по известным молекулярным параметрам: межатомным расстояниям, частотам нормальных колебаний и др. Поэтому теория получила название теории абсолютных скоростей реакций. Практическое использование уравнений ТАК сопряжено со значительными трудностями. Они возникают при определении суммы по состояниям АК, который, как известно, непрерывно меняет свою конфигурацию. Следует еще добавить, что уравнения теории выведены для идеального газа. В случае реакций в реальном газе или в жидком растворе необходим учет межмолекулярных взаимодействий. Для этого в уравнениях ТАК суммы по состояниям молекул  $Q^\ddagger$ ,  $Q_A$ ,  $Q_{BC}$  (статистика Больцмана) заменяются суммами по состояниям системы  $Z^\ddagger$ ,  $Z_A$ ,  $Z_{BC}$  (статистика Гиббса), расчет последних сопряжен со значительными, часто непреодолимыми трудностями, которые вызваны определением так называемых конфигурационных интегралов. Тем не менее в связи с быстрым развитием квантовой химии, компьютерной техники и вычислительной математики расчеты абсолютных скоростей реакций по уравнениям теории активированного комплекса имеют значительные перспективы.

#### 4. Термодинамический аспект теории активированного комплекса Энтропия активации. Компенсационный эффект

Значительный интерес с точки зрения практического использования представляет уравнение, отражающее так называемый термодинамический аспект теории.

Сравнение (II.53) с (II.46) показывает, что с точностью до  $Q_{1ном}$  величину

$$\frac{Q_{3n-1}^\ddagger}{Q_A - Q_{BC}} \left( \frac{N_{AB} RT}{p^0} \right) e^{-\frac{\Delta H_0}{RT}}$$

можно считать равной константе равновесия стадии образования АК (\*). Тогда

$$k = \frac{kT}{h} K_c^\ddagger. \quad (\text{II.56})$$

Здесь  $K_c^\ddagger$  – отнесена ко второму стандартному состоянию, поскольку в химической кинетике, как правило, принято выражать концентрации в моль/л.

Из термодинамики известно, что  $RT \ln K_c^\ddagger = -\Delta A^\ddagger$ , где  $\Delta A^\ddagger$  – энергия Гельмгольца,  $\Delta A^\ddagger = \Delta U^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$  тогда

$$K_c^\ddagger = e^{-\frac{\Delta A^\ddagger}{RT}} = e^{\frac{-\Delta U^\ddagger + T\Delta S^\ddagger}{RT}}. \quad (\text{II.57})$$

После подстановки (II.57) в (II.56) получаем:

$$k = \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S_c^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta U_c^\ddagger}{RT}} \quad (\text{II.58})$$

Здесь  $\Delta S_c^\ddagger$  – изменение энтропии при образовании активированного комплекса (энтропия активации),  $\Delta U_c^\ddagger$  – тепловой эффект стадии образования активированного комплекса при постоянном объеме.  $\Delta S_c^\ddagger$  и  $\Delta U_c^\ddagger$  отнесены ко второму стандартному состоянию, как и  $K_c$ . Уравнение (II.58) выведено для идеального газа. Однако оно может быть применено и к реакциям в жидких средах, поскольку в последнем случае  $\Delta U^\ddagger \approx \Delta H^\ddagger$ , и  $\Delta A^\ddagger \approx \Delta G^\ddagger$ , так как  $\Delta U = \Delta H - P\Delta V$ , а  $\Delta V \approx 0$ . Отметим, что уравнения (II.56) и (II.58) получены в допущении, что активированный комплекс условно можно рассматривать как относительно стабильную молекулу. Уравнения (II.56) – (II.58) получили названия уравнений Эйринга.

Чтобы привести уравнение (II.58) к виду, более удобному для практического использования, его преобразуют с целью замены  $\Delta U^\ddagger$  на энергию активации  $E_a$ , величину легко определяемую из опытных данных. Для этого уравнение (II.56) логарифмируют и берут производные по температуре:

$$\frac{d \ln k}{dt} = \frac{1}{T} + \frac{d \ln K_c^\ddagger}{dT}. \quad (\text{II.59})$$

Используя уравнения Аррениуса и изохоры химической реакции (II.1), получают

$$\frac{E_a}{RT^2} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta U^\ddagger}{RT^2}. \quad (\text{II.60})$$

Откуда

$$\Delta U^\ddagger = E_a - RT. \quad (\text{II.61})$$

После подстановки (II.61) в (II.58) имеем

$$k = \frac{kT}{h} e e^{-\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{E_a}{RT}}. \quad (\text{II.62})$$

Полезно отметить, что величина  $RT$  в (II.61), равная приблизительно 2,5 кДж/моль, находится в пределах погрешности измерения  $E_a$ .  $E_a$  в среднем равна 50-200 кДж/моль. Тем не менее, пренебрежение величиной  $RT$  приводит к исчезновению сомножителя  $e$  в уравнении (II.62) и вызывает снижение константы скорости в 2,7 раза, что находится далеко за пределами погрешности измерения этой величины.

Запись уравнения (II.62) без члена  $e$  во многих учебных изданиях, по видимому, можно мотивировать тем, что это уравнение практически не применяется для вычисления константы скорости  $k$ , которая обычно рассчитывается из опытных данных по уравнениям формальной кинетики.

Уравнение Эйринга (II.62) интересно тем, что оно позволяет определить из опытных данных энтропию активации  $\Delta S^\ddagger$  и оценить величину стерического фактора в уравнении ТАС. Если уравнение (II.62) сопоставить с уравнением Аррениуса:

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (\text{II.63}),$$

то нетрудно видеть, что

$$k_0 = \frac{kT}{h} e e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}}, \quad (\text{II.64})$$

откуда

$$\Delta S^\ddagger = R \left( \ln k_0 - \ln \frac{kT}{h} - 1 \right). \quad (\text{II.65})$$

Это выражение применяют как к газофазным, так и к жидкофазным реакциям. Напомним, что предэкспоненту  $k_0$  определяют из опытных данных по отрезку, отсекаемому на оси ординат прямой в координатах  $\ln k - 1/T$ . Рассчитанные величины  $\Delta S^\ddagger$  дают некоторую возможность для сравнительной оценки структуры переходного состояния и заключений о ее изменении под влиянием природы реагентов и свойств растворителя.

Если уравнение (II.62) прологарифмировать, то после несложных преобразований можно получить новое выражение для энтропии активации:

$$\Delta S^\ddagger = R \ln k - R \ln \frac{kT}{h} - R + \frac{E_a}{T}, \quad (\text{II.66})$$

здесь  $k$  (константа скорости) и  $E_a$  (энергия активации) определяются из опытных данных.

Уравнение (II.66) описывает так называемый компенсационный эффект. Он проявляется в линейной зависимости энтропии активации от энергии активации в различных реакциях,

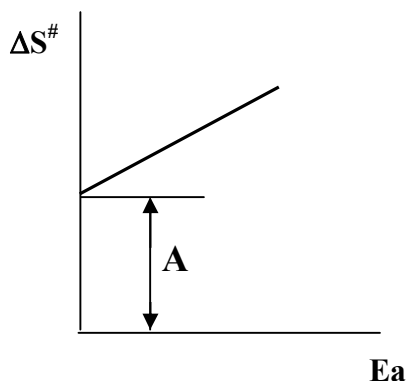


Рис.19. График компенсационной зависимости

проведенных при постоянной температуре (рис.19). Обнаружению и обсуждению компенсационного эффекта посвящено значительное количество работ по химической кинетике. Наличие такого эффекта иногда трактуется как доказательство протекания реакций через переходные

состояния однотипной конфигурации. Однако анализ уравнения (II.66) показывает, что линейная зависимость  $\Delta S^\ddagger$  и  $E_a$  обусловлена скорее видом самого уравнения, чем каким-либо иным фактором [4,34].

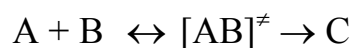
Действительно, строго линейное изменение  $\Delta S^\ddagger$  с изменением  $E_a$ , как показывает уравнение (II.66), возможно только в том случае, когда констан-

та скорости в разных реакциях остается величиной постоянной. Тогда сумма  $R \ln k - R \ln \frac{kT}{h} - R$  будет равна отрезку  $A$ , отсекаемому прямой на оси ординат (рис.19), а тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс равен  $1/T$ . График компенсационной зависимости обычно получают для так называемых реакционных (изокинетических) серий, в которые входят, например, разные реакции с участием членов одного гомологического ряда, или одна реакция, протекающая в разных растворителях или в присутствии разных катализаторов [5]. Поскольку величина  $k$  стоит в уравнении (II.66) под знаком логарифма, а член  $- R \ln \frac{kT}{h} - R$  ( $\sim 250$  кДж/моль), как правило, значительно превосходит величину  $R \ln k$  можно показать, что изменение  $k$  в пределах от 0,03 до 30 л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> (т.е. на три порядка) не приведет к заметному искажению линейной зависимости.

В свете вышеизложенного, можно считать, что к интерпретации изокинетических графиков следует относиться с большой осторожностью, поскольку на одной и той же прямой могут оказаться точки ( $\Delta S^\ddagger$  и  $E_a$ ) и для других реакций, не относящихся к реакционной серии.

### 5. Взаимосвязь теорий активных соударений и активированного комплекса

Представляет интерес сопоставить уравнения теории активных соударений (ТАС) и теории активированного комплекса (ТАК). С этой целью рассмотрим реакцию между атомами:



Согласно ТАК константу скорости этой реакции выразим по уравнению

$$k = \frac{kT}{h} \frac{q_{3n-1}^\ddagger}{q_A q_B} e^{-\frac{\Delta H_0}{RT}} = k_0 e^{-\frac{\Delta H_0}{RT}}, \quad (\text{II.55})$$

где суммы по состояниям ( $q$ ) отнесены к одной молекуле (атому) и к единице объема ( $l^3 = 1$ ). Единственная степень свободы колебательного движения АК

(двухатомной частицы АВ) перешла в степень свободы поступательного движения вдоль координаты реакции, что привело к появлению члена  $kT/h$  в уравнении (II.55). Оставшаяся сумма по состояниям АК выразится так:

$$q_{3n-1}^{\neq} = q_{\text{пост}}^{\neq} \cdot q_{\text{вр}}^{\neq},$$

где

$$q_{\text{пост}}^{\neq} = \left( \frac{2\pi kT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot (m_A + m_B)^{3/2}, \quad (\text{II.67})$$

$$q_{\text{вр}}^{\neq} = \frac{8\pi^2 kT}{h^2} m^* (r_A + r_B)^2. \quad (\text{II.68})$$

Атомы А и В совершают только поступательное движение вдоль трех координат:

$$q_A = \left( \frac{2\pi kT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot m_A^{3/2}, \quad (\text{II.69})$$

$$q_B = \left( \frac{2\pi kT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot m_B^{3/2}. \quad (\text{II.70})$$

После подстановки (II.67) – (II.70) в (II.55) и последующих алгебраических преобразований получаем следующее выражение для предэкспоненциального множителя:

$$k_0 = \pi (r_A + r_B)^2 \sqrt{\frac{8kT}{\pi m^*}}, \quad (\text{II.71})$$

здесь  $m^* = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B}$  - приведенная масса активированного комплекса,

$\left( \frac{1}{m^*} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right)$ ,  $r_A + r_B = d$  - газокинетический диаметр.

Используя известные соотношения:  $k = \frac{R}{N_{\text{Ав}}}$ ,  $m = \frac{M}{N_{\text{Ав}}}$  ( $M$  – молекулярная

масса), приведем формулу (II.71) к следующему виду:



$$k_0 = \pi d^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi} \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)},$$

полностью совпадающему с выражением нормального фактора соударений в теории активных соударений (II.15'). Заметим, что величина  $k_0$  в (II.55) имеет размерность  $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$  (или  $\text{м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$  в системе СИ). Отсюда размерность величины  $k_0 \frac{N_{A\beta}}{1000}$  будет л·моль<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup> – что соответствует размерности предэкспоненциального множителя в уравнении ТАС (II.28) Траутца–Льюиса.

Аналогичные преобразования уравнения (ТАК) для реакции между многоатомными молекулами приводят к выражениям предэкспоненты, не полностью совпадающим с теорией ТАС:

$$k_0 = \frac{kT}{h} \frac{q^\ddagger}{q_A q_B} = z_0' \left( \frac{q_{\text{кол}}}{q_{\text{вращ}}} \right)^5. \quad (\text{II.72})$$

Причем  $\left( \frac{q_{\text{кол}}}{q_{\text{вращ}}} \right)^5 \approx 10^{-5} - 10^{-10}$  [7]. Здесь  $q_{\text{кол}}$  и  $q_{\text{вращ}}$  – колебательная и вращательная суммы по состояниям, приходящиеся на одну степень свободы соответствующего движения. При этом условно полагают, что  $q_{\text{кол}}$  и  $q_{\text{вращ}}$  одинаковы для разных молекул.

Сравнение выражений для предэкспоненциального множителя в уравнениях ТАК с ТАС позволяет установить связь стерического фактора в ТАС с энтропией активации. Согласно уравнению Эйринга (ТАК) предэкспоненциальный множитель:

$$k_0 = \frac{kT}{h} e e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}}.$$

По ТАС данная величина выражается как

$$k_0 = Pz_0.$$

Приравнявая (II.62) к (II.33), получаем

$$P = \frac{\frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}}}{z_0} \quad (\text{II.73})$$

Размерность числителя и знаменателя в (II.73) должна быть одинакова - л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>, численные значения – разные:  $kT/h \approx 10^{13}$ ,  $z_0 \approx 10^{11}$ , отсюда  $P \approx 10^2 \cdot e^{\Delta S^\ddagger/R}$ . Значение  $\Delta S^\ddagger$  колеблется в широких пределах: ориентировочно от -150 до +150 дж/(моль·К). В связи с этим и интервал колебаний стерического множителя очень велик: от  $10^5$  до  $10^{-5}$  и шире.

Порядок величины  $P$  можно также оценить из уравнения (II.72), согласно которому

$$P = \left( \frac{q_{\text{кол}}}{q_{\text{вращ}}} \right)^5 \approx 10^{-5} - 10^{-10}.$$

Рассмотренные нами теории элементарного акта ТАС и ТАК разработаны более семидесяти лет тому назад. Как мы убедились, обе теории представляют собой весьма условные модели протеканий реальных процессов и базируются на ряде упрощающих допущений. Среди них, прежде всего, надо назвать представление молекул в виде жестких шаров, имеющих строго определенные размеры в ТАС, и отождествление переходного состояния с относительно стабильной молекулой в ТАК. Последнее допущение позволяет рассматривать элементарный акт как последовательную двухстадийную реакцию и применять к математическому описанию ее скорости метод квазиравновесных концентраций (см. выше). Есть ряд других, менее значимых, допущений, на которых мы не будем останавливаться.

Несмотря на отмеченные недостатки, обе теории до сих пор широко используются для интерпретации результатов кинетических исследований. Других, более удачных теоретических концепций на сегодняшний день неизвестно. Развитие науки в данном случае пошло не по пути ревизии исходных постулатов, а по линии усовершенствования существующего теоретиче-

ского аппарата. Так, в 30-е, 40-е и даже в 50-е годы XX века квантово–химические расчеты потенциальной поверхности молекул и энергии активации были практически невозможны. В настоящее время это повседневная реальность [6]. Попытки описания кинетики мономолекулярных реакций с позиций ТАС явились толчком к созданию неравновесной кинетики. Плодотворность основных идей, заложенных в обе теории, подтверждается их генетической общностью: ТАК является логическим развитием ТАС.

Несмотря на различие исходных положений, обе теории дают совпадающие выражения для величины предэкспоненциального множителя, которые соответствуют опытным данным.

Несмотря на отмеченные недостатки и экспериментальные трудности в изучении строения переходного состояния, теория активированного комплекса позволяет правильно объяснить и полуколичественно предсказать многочисленные закономерности кинетики химических реакций. В связи с этим в настоящее время обсуждение экспериментального материала производят преимущественно на основе этой теории.

## **6. Причины и источники активации Квантово-химические «правила запрета»**

Основой рассмотренных выше теорий элементарного акта является предположение о том, что к химическому взаимодействию способны лишь возбужденные молекулы, энергия которых выше средней (энергия активации). В теории активных соударений существование возбужденных молекул является естественным следствием Максвелл-Больцмановского распределения по энергии поступательного движения. В теории активированного комплекса предполагается переход поступательной энергии в другие виды (колебательную, вращательную и электронную), который происходит при сближении молекул. В связи с этим кратко остановимся на вопросе об источниках активации.

Первым таким источником является термическая «активация», обусловленная возбуждением молекул при их столкновении за счет перехода поступательной энергии в другие виды.

Вторым источником активации являются энергетические взаимодействия молекул с элементарными частицами (обычно с электронами) или с фотонами различных электромагнитных излучений в диапазоне от инфракрасных до  $\gamma$  – лучей. Изучению этих видов активации посвящены отдельные разделы химической кинетики – плазмохимия, фото– и радиационная химия, которые в настоящее время оформились в самостоятельные научные дисциплины.

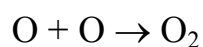
Третий источник активации связан с воздействием на молекулы реагентов электрического поля. Такая активация проявляется в электрохимических реакциях. Она изучается электрохимической кинетикой, которая также является самостоятельной научной дисциплиной.

Особую группу энергетических влияний на реакцию систему составляют воздействия магнитным полем (магнетохимия), звуковыми колебаниями (сонмохимия) и диспергирующими устройствами (механохимия). Предсказать величину энергии активации в настоящее время удастся путем квантово-химических расчетов поверхности потенциальной энергии [6]. Однако эти расчеты сопряжены со значительными техническими трудностями и не всегда осуществимы. Наряду с точными квантово-химическими расчетами имеют распространение методы сравнительной оценки энергии активации и предсказания возможности протекания реакций по известным квантово-химическим характеристикам реагентов. Применение этих методов ограничено определенными классами реакций. Эти методы получили распространение под названием «правила запретов»:

– первое из них – правило запрета по спине Вигнера-Витмера. Оно было кратко рассмотрено выше при обосновании введения трансмиссионного коэффициента в уравнения теории активированного комплекса;

– второе правило Вигнера-Витмера регламентирует необходимость сохранения в ходе реакции орбитальных моментов реагентов. Реакция будет запрещена по орбитальному моменту, если среди возможных орбитальных состояний продуктов реакции нет состояния, совпадающего с одним из орбитальных состояний исходных веществ. Это правило применимо для реакций, в ходе которых сохраняется осевая симметрия, то есть когда атомы реагирующих молекул остаются по одной линии и образуются только линейные молекулы.

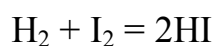
Так, реакция



разрешена по орбитальному моменту поскольку орбитальный момент O равен 1 (два неспаренных электрона по одному на  $p_x$  и на  $p_y$  орбиталях с  $l = 1$ ), а орбитальный момент  $\text{O}_2$  может иметь величину  $\lambda = 2, 1$  и  $0$ .

В 1965 г. Р. Вудвортом и Р. Хоффманом было сформулировано правило запрета по орбитальной симметрии. Согласно этому правилу, если занятые молекулярные орбитали (МО) исходных веществ имеют одинаковую симметрию с занятыми МО продуктов, то реакция считается разрешенной и протекает практически с нулевой энергией активации. Если же занятые МО исходных реагентов соответствуют или коррелируют с незанятыми МО продуктов, реакция запрещена.

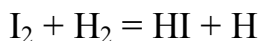
Правила запрета не имеют категорического характера. Они устанавливают лишь тот факт, что «запрещенные» реакции должны иметь очень высокую энергию активации. Эта энергия необходима для того, чтобы преодолеть квантово-химические запреты: изменить спиновое состояние, суммарные орбитальные моменты или симметрию молекулярных орбиталей. Нередко реакции, запрещенные по спину, орбитальному моменту или по симметрии МО, протекают по иному механизму. Так, реакция



протекает из-за запрета по орбитальной симметрии не через циклический активированный комплекс, а через стадии термической диссоциации:



и далее по цепному механизму:



Таким образом, правила запрета не являются универсальными, их применение ограничено отдельными типами реакций. Тем не менее, там, где это возможно, они позволяют произвести предварительную оценку ожидаемой скорости химических взаимодействий.

### **Глава III. Кинетика реакций в жидких средах**

Из всего многообразия сложных химических реакций кратко остановимся только на двух наиболее распространенных видах: реакциях в жидких средах и каталитических реакциях.

#### **1. Особенности кинетики жидкофазных реакций. Клеточный эффект Сольватация. Электростатические взаимодействия**

В жидких средах могут протекать как многостадийные, так и одностадийные реакции. Если строго придерживаться принятой нами классификации, последние нельзя относить к сложным. Однако любая классификация условна. Протекание одностадийных реакций в растворах осложнено разнообразными взаимодействиями между молекулами реагентов и молекулами растворителя. Это проявляется в усложнении механизма элементарного акта. С этой точки зрения одностадийные реакции в растворах также можно отнести к сложным.

Расстояние между молекулами и скорости их поступательного движения в жидких средах будут значительно ниже, чем в газах. Расчет показывает, что Максвелл-Больцмановское распределение молекул в жидкой фазе уста-

навливается быстрее, чем в газовой. Поэтому можно ожидать, что основные положения и уравнения теории элементарных актов (ТАС и ТАК) могут быть применены к кинетике жидкофазных реакций. Еще Мелвин–Хьюз в 20–е годы XX в. на примере 200 разнообразных бимолекулярных реакций в жидких растворах показал, что экспериментальное значение предэкспоненциального множителя  $Z_0$  в этих реакциях имеет порядок  $10^{-11}$  л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>, что совпадает с величиной  $Z_0$  для реакций в газовой фазе [8]. Отклонения от средней величины так же, как и в случае газофазных реакций, объясняются в рамках представления о стерическом факторе ( $P$ ). Это, на первый взгляд, удивительное совпадение можно качественно объяснить тем, что эффект, вызванный высокой скоростью движения легких молекул в газовой фазе, элиминируется их сравнительно малым газокинетическим диаметром. В то же время малая скорость движения сольватированных молекул в жидких средах, компенсируется их более высоким сечением соударения [9].

Количественное объяснение вышеуказанному фактору можно получить, исходя из законов диффузии и представления о клеточном эффекте. Теория клеточного эффекта была предложена Дж. Франком и Е. Рабиновичем. На основании этой теории удалось объяснить протекание би- и мономолекулярных реакций в жидкой среде. В жидкой среде молекулы реагентов сталкиваются не только между собой, но и с молекулами растворителя, которые образуют квазикристаллическую структуру. Каждый отдельный элемент этой структуры образует «клетку». Для того чтобы произошел элементарный акт, молекулы реагентов должны продиффундировать внутрь клетки через слой растворителя и образовать так называемую «диффузионную пару». Внутри «клетки» растворителя молекулы диффузионной пары совершают колебания. Если считать колебания гармоническими и использовать уравнения больцмановского распределения молекул по колебательной энергии [10], можно определить частоту этих колебаний:

$$v = \frac{3}{2a} \left( \frac{kT}{\pi m^*} \right)^{1/2}, \quad (\text{III.1})$$

где  $a$  – средняя амплитуда колебаний;  $m^*$  - приведенная масса молекул реагентов.

Для того чтобы колебание привело к образованию продукта, его амплитуда должна стать больше некой величины  $a'$ , чему соответствуют энергия  $E'_v$ , большая средней, и частота  $\nu' > \nu$  :

$$\nu' = \nu e^{\frac{E'_v}{RT}} \quad (III.2)$$

При частоте  $\nu'$  и энергии  $E'_v$  колебание переходит в ангармоническое, и продукт реакции может «выскочить» из «клетки» растворителя. При этом скорость диффузионного проникновения молекул внутрь «клетки» будет равна скорости диффузии продуктов из клетки. Преобразуя уравнение (III.2) с учетом законов диффузии, можно получить выражение для предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса:

$$Z_{жс} = \frac{6\pi d_{AB}^2}{a} \sqrt{\frac{kT}{\pi m^*}} \quad (III.3)$$

которое с точностью до коэффициента  $(6\sqrt{8})/a$  совпадает с выражением  $z'_o$  в теории активных соударений:

$$z'_o = \pi d^2 \sqrt{\frac{8kT}{\pi m^*}} \quad .$$

Развитые представления справедливы, когда протекание элементарного акта лимитируется процессами диффузии реагентов в клетку растворителя. Введение в теорию активных соударений эмпирического коэффициента – стерического множителя  $P$ , который для реакций в растворах изменяется в очень большом диапазоне от  $10^5$  до  $10^{-5}$ , резко сужает границы достоверности этой теории, ограничивая их только сравнительно небольшим числом реакций, в которых величина стерического множителя колеблется не больше, чем в пределах одного порядка.



Помимо клеточного эффекта на скорость реакций в жидких растворах существенное влияние оказывает ряд других факторов. Из их числа основными являются специфическая и неспецифическая сольватация, электростатические взаимодействия реагентов и каталитическое влияние растворителя.

Специфическая сольватация обусловлена донорно-акцепторными взаимодействиями между молекулами реагентов и растворителя. Эти взаимодействия можно рассматривать как гетеролитические химические реакции, в результате которых образуются относительно устойчивые продукты – сольватоккомплексы. Если в реакциях участвуют ионы металлов, то сольватоккомплексы являются обычными комплексными соединениями (если растворитель – вода, аквакомплексы). При специфической сольватации проявляются близкодействующие силы, обладающие свойством ненасыщаемости. Состав сольватоккомплексов определяется координационным числом (число молекул растворителя, входящих в ближнее окружение молекул реагента). Специфическая сольватация приводит к изменению стехиометрического механизма реакции, к включению в него новых элементарных стадий образования и разрушения сольватоккомплексов. Реакции комплексообразования относятся к быстрым, в результате их протекания устанавливается равновесие между молекулами растворителя и реагента. Поэтому при создании кинетических моделей часто используется квазиравновесное приближение. Подробнее влияние специфической сольватации рассмотрено в специальной главе.

Неспецифическая сольватация обусловлена проявлением Ван-дер-Ваальсовых сил межмолекулярного взаимодействия. Существует три вида такого взаимодействия: ориентационное (*эффект Кеезома*), индукционное (*эффект Дебая*) и дисперсионное (*эффект Лондона*). Все эти взаимодействия обусловлены электростатическим притяжением диполей. В случае ориентационного эффекта происходит взаимодействие постоянных диполей, существующих в полярных молекулах реагентов и растворителя. Индукционный эффект наблюдается, когда электрическое поле одной молекулы индуцирует поляризацию второй молекулы, вызывая тем самым появление в ней

наведенного диполя. Дисперсионное взаимодействие вызвано электростатическим притяжением мгновенных диполей, которые возникают за счет флуктуаций электронной плотности. Такое взаимодействие возможно как в полярных, так и в неполярных молекулах.

Силы межмолекулярного взаимодействия не обладают свойством насыщенности и могут проявляться на расстояниях за пределами ближнего окружения молекул. В связи с этим принято различать ближнюю (специфическую) и дальнюю (неспецифическую) сольватацию. Если энергия ближней сольватации близка к энергии донорно–акцепторной химической связи, то энергия дальней сольватации на порядок ниже.

Неспецифическая сольватация (в отличие от специфической) не подчиняется законам стехиометрии и не меняет характер и последовательность элементарных стадий. Ее влияние на скорость реакции, как будет показано ниже, проявляется в изменении энергетических и энтропийных характеристик переходного состояния.

По предложению Г.М. Панченкова и В.П. Лебедева, химические реакции в растворах в зависимости от скорости можно разделить на четыре группы [7]:

I. Очень быстрые реакции. К ним относятся реакции между ионами, а также реакции передачи протона аниону или нейтральной молекуле. Например:



Скорость таких реакций определяется диффузией реагентов в «клетку» растворителя. Для них константа скорости в среднем составляет величину, колеблющуюся в пределах  $10^{14}$ – $10^9$  л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>.

II. Быстрые реакции. Они протекают между сложными ионами или молекулами, в которых происходят изменения ковалентных связей:





Если предэкспоненциальный множитель для таких реакций принять равным  $2,8 \cdot 10^{11}$  л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> (величина, рассчитанная по теории активных соударений), то стерический фактор для них будет колебаться в пределах от 40 (III.6) до  $1,09 \cdot 10^8$  (III.7).

III. «Нормальные реакции». К ним относятся реакции между молекулами или ионами:



Если согласно ТАС принять, что предэкспоненциальный множитель для этих реакций равен  $2,8 \cdot 10^{11}$  л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>, то стерический фактор будет близок к единице: для реакции (III.7)  $P = 0,7$  (растворитель  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), для реакции (III.8)  $P = 2$  (растворитель  $\text{H}_2\text{O}$ ), для реакции (III.9)  $P = 5$  (растворитель  $\text{H}_2\text{O}$ ).

IV. *Медленные реакции*. Типичным примером таких реакций является реакция Меншуткина – образование четвертичных аммониевых солей из третичных аминов и алкилгалогенидов:



Большинство таких реакций протекает при крайне низком значении стерического фактора  $P \approx 10^{-6} \div 10^{-10}$ .

Влияние растворителя наиболее заметно проявляется в реакциях двух последних групп. Так, в реакции (III.10) замена гексана на бензиловый спирт вызывает изменение скорости почти в 800 раз.

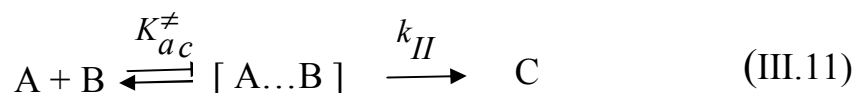
Ввиду многообразия типов реакций, влияние природы растворителя на их скорость (или отсутствие такого явления) практически невозможно объяснить с единой точки зрения. В ранних исследованиях (Мельвин-Хьюз) пыта-

лись объяснить ускоряющее действие растворителя каталитическим эффектом. Как известно, механизм катализа состоит в последовательном образовании и разрушении промежуточных соединений реагента с катализатором. Сольваты, которые возникают при взаимодействии реагента и растворителя, можно рассматривать как промежуточные соединения. Поэтому данная точка зрения не противоречит современным представлениям о влиянии растворителя на скорость реакций.

## 2. Описание кинетики жидкофазных реакций с помощью теорий элементарных актов и физических моделей межчастичных взаимодействий

Как отмечено выше, теория активных соударений не раскрывает физического смысла стерического множителя, который, по существу, является коэффициентом, введение которого необходимо для систематизации опытных данных. Значительно более продуктивно применение к анализу кинетических закономерностей реакций в растворах теории активированного комплекса. Ввиду трудностей, возникающих при определении статистических сумм реагентов, статистический аспект теории не используется. Применяется термодинамический аспект. Возможны два способа анализа кинетических данных с помощью теории активированного комплекса.

1. Используя допущение об установлении квазиравновесного состояния между исходными реагентами и активированным комплексом:



выразим скорость реакции:

$$r = k_{II} C^\ddagger, \quad (\text{III.12})$$

где  $C^\ddagger$  - квазиравновесная концентрация активированного комплекса,  $k$  - константа скорости II стадии.

С другой стороны, по кинетическому закону действующих масс

$$r = k C_A C_B, \quad (\text{III.13})$$

где  $k$  – константа скорости бимолекулярной реакции.

Жидкая среда, в которой протекает реакция, является неидеальным раствором. Поэтому константа равновесия I стадии выражается через активности реагентов  $a_i = c_i \gamma_i$ :

$$K_a^\ddagger = \frac{c^\ddagger \gamma^\ddagger}{c_A \gamma_A c_B \gamma_B} .$$

Здесь  $K_a^\ddagger$  и коэффициент активности ( $\gamma_i$ ) отнесены ко второму стандартному состоянию, когда концентрации имеют размерность моль·л<sup>-1</sup>.

$$c^\ddagger = K_a^\ddagger \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^\ddagger} c_A c_B .$$

Подставляя  $c^\ddagger$  в (III.12), получаем

$$r = k_{II} K_a^\ddagger \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^\ddagger} c_A c_B .$$

Обозначим  $k_{II} K_a^\ddagger = k_0$ . Тогда с учетом (III.13) получим следующее выражение для константы скорости бимолекулярной реакции (уравнение Бренстеда-Бьеррума):

$$k = k_0 \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^\ddagger} \quad (\text{III.14})$$

Уравнение Бренстеда-Бьеррума в наиболее общей форме объясняет различие скоростей реакций в газовой и жидкой фазах. Если конфигурация активированного комплекса близка к конфигурации исходной молекулы, что наблюдается в мономолекулярных реакциях, скорость реакции в растворе не должна сильно отличаться от скорости в газовой фазе. Это заключение находится в хорошем согласии с опытными данными. Так, например, константы скорости реакции разложения пентоксида азота (N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) в разных растворителях (CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, CCl<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> и др.) имеют значения, лежащие в пределах (2,15÷3,22)·10<sup>-5</sup> с<sup>-1</sup>, и близки к значению константы скорости реакции в газовой фазе (1,89·10<sup>-5</sup> с<sup>-1</sup>).

Поскольку коэффициенты активности зависят от свойств среды (заряд частиц, диэлектрической проницаемости и др.), существует возможность с помощью уравнения Бренстеда-Бьеррума в количественной форме выразить зависимость константы скорости от вышеуказанных характеристик.

Так, для реакций в растворах сильных электролитов удается описать зависимость константы скорости от зарядов ионов и ионной силы раствора (солевой эффект первого рода). Для этого прологарифмируем уравнение (III.14):

$$\lg k = \lg k_0 + \lg \gamma_A + \lg \gamma_B - \lg \gamma^\ddagger \quad (\text{III.15})$$

и учтем, что согласно теории Дебая-Хюккеля в сильно разбавленных растворах

$$\lg \gamma_i = -0,509 z_i^2 \sqrt{I}, \quad (\text{III.16})$$

где  $z_i$  – заряд иона  $I = 1/2 \sum c_i z_i^2$  – ионная сила раствора.

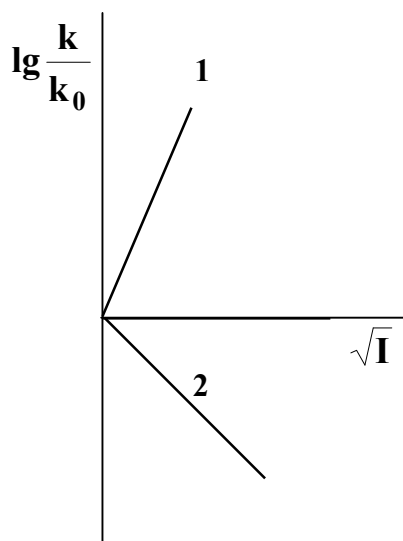


Рис.20 Влияние ионной силы раствора на скорость реакции между ионами одинакового заряда (1), разных зарядов (2)

Согласно (III.16)

$$\lg \gamma^\ddagger = -0,509(z_A + z_B)^2 \sqrt{I}. \quad (\text{III.17})$$

После подстановки (III.16) и (III.17) в (III.15) и элементарных преобразований получаем

$$\lg k = \lg k_0 + 1,01 z_A z_B \sqrt{I}. \quad (\text{III.18})$$

Опытные данные, представленные на рис.20 в координатах  $\lg k - \sqrt{I}$ , подтверждают существование линейной зависимости, соответствующей уравнению (III.18)\*.

В 1966 г. Брауну и Дейтону удалось использовать уравнение (III.18) для дока-

\* Для растворов более высокой концентрации линейная зависимость соблюдается в координатах  $\lg k - \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$ .

зательства существования в водном растворе сольватированного электрона [10]. С этой целью были определены скорости реакций ионов различного заряда с сольватированным электроном. Последний был получен воздействием на водный раствор  $\gamma$ -облучения. Было обнаружено, что при взаимодействии  $e_{\text{сольв}}^-$  с  $\text{Ag}^+$  или  $\text{CH}_3\text{O}^+$  константа скорости линейно понижается, а при взаимодействии с одноименно заряженной частицей, например, с  $\text{NO}_2^-$  – возрастает (рис.20), что могло быть истолковано только как результат взаимодействия ионов с реально существующей частицей  $e_{\text{сольв}}^-$ . Уравнение (III.18) отражает солевой эффект первого рода. Существует также солевой эффект второго рода. Он обусловлен влиянием ионной силы на константу диссоциации слабого электролита и изменением вследствие этого концентрации реагирующих ионов – продуктов электролитической диссоциации.

Уравнение Бренстеда-Бьеррума связывает кинетические параметры с термодинамическими характеристиками реагентов коэффициентами активности. Последние являются функциями макроскопических характеристик раствора. Важнейшей из этих характеристик будет диэлектрическая проницаемость среды. Известно, что величина  $RT \ln \gamma_i$  характеризует работу, затраченную на перенос 1 моля вещества из идеального раствора в реальный

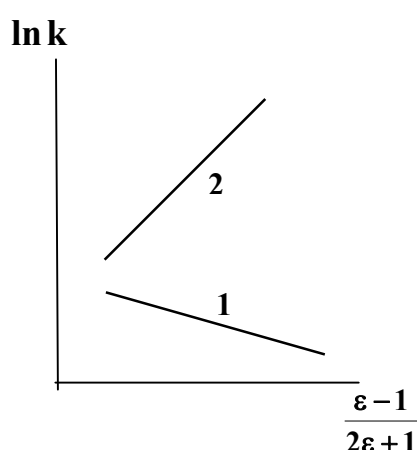


Рис.21 Графики зависимости  $\ln k$  от параметра уравнения Кирквуда (III.20)

(неидеальный). Для растворов сильных электролитов в рамках теории Дебая-Хюккеля величина  $RT \ln \gamma_i$  равна **работе зарядения** – работе, затраченной на создание ионной атмосферы.

При электростатическом взаимодействии заряженных частиц (диполей или ионов) с полярными молекулами растворителя вокруг первых возникают сольватные оболочки. Кирквудом было выведено уравне-

ние, определяющее величину работы, затраченной на создание сольватной оболочки:

$$RT \ln \gamma_i = -\frac{\mu^2}{r^3} \left( \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \right), \quad (\text{III.19})$$

где  $\mu$  – дипольный момент;  $r$  – радиус полярной молекулы;  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость среды.

Подстановка выражения (III.19) в уравнение Бренстеда-Бьеррума дает известную формулу Кирквуда для константы скорости реакции взаимодействия двух полярных молекул с дипольными моментами  $\mu_A$  и  $\mu_B$ , образующих промежуточный продукт (активированный комплекс) с моментом  $\mu^\ddagger$ :

$$\ln k = \ln k_0 + \frac{N_{Ae}}{RT} \left( \frac{\mu_{\ddagger}^2}{r_{\ddagger}^3} - \frac{\mu_A^2}{r_A^3} - \frac{\mu_B^2}{r_B^3} \right) \left( \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \right). \quad (\text{III.20})$$

Согласно этому уравнению влияние растворителя на скорость реакции описывается линейной зависимостью  $\ln k$  от параметра  $\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}$ , называемого функцией (или параметром) Кирквуда. Если  $\mu_{\ddagger}^2 > \mu_A^2 + \mu_B^2$ , соблюдается линейная зависимость с положительным угловым коэффициентом (прямая 1 на рис.21), если  $\mu_{\ddagger}^2 < \mu_A^2 + \mu_B^2$ , угловой коэффициент отрицателен (прямая 2 на рис.21). Экспериментальная проверка уравнения (III.20) показала его соответствие опытным данным для ряда реакций, например, для реакции гидролиза терефталилхлорида в водно-диоксановых смесях (Pincok RE, 1963 г.). Отклонения от линейной зависимости в координатах уравнения Кирквуда обычно объясняются протеканием специфической сольватации, то есть донорно-акцепторными взаимодействиями.

Помимо рассмотренных выше выражений для коэффициентов активности, существует ряд других, базирующихся на иных концепциях. Например, теория регулярных растворов Гильдебранта дает следующее выражение для коэффициента активности:

$$RT \ln \gamma_i = v_i (\delta_i - \delta_S)^2, \quad (\text{III.21})$$



где  $v_i$  – мольный объем растворенного вещества;  $\delta_I$  и  $\delta_S$  – параметры растворимости соответственно растворенного вещества и растворителя.

Мольный объем и параметры растворимости вычисляются по теплоте испарения и мольному объему:

$$\delta_i = \left( \frac{\Delta H_{исп} - RT}{v} \right)^{1/2}. \quad (\text{III.22})$$

Можно также воспользоваться уравнением Ленгмюра, выражающим зависимость коэффициента активности от температуры:

$$\gamma = \beta T^{1/2} e^{-\Delta H/RT}, \quad (\text{III.23})$$

где  $\beta$  – постоянная, для неассоциированных жидкостей  $\beta = 5$ ;  $\Delta H$  – теплота испарения вещества.

Есть и другие выражения для коэффициентов активности. Подстановка этих выражений в уравнение Бренстеда-Бьеррума даст новые формулы, отражающие влияние отдельных макроскопических характеристик растворителя на константы. Применимость этих формул ограничена различными классами реакций. Общий недостаток всех уравнений, выведенных на основе уравнения Бренстеда-Бьеррума, обусловлен принципиальными затруднениями в определении коэффициента активности активированного комплекса, частицы, непрерывно изменяющей свою конфигурацию. Поэтому все эти уравнения пригодны лишь для полуколичественного объяснения влияния различных факторов на константы скорости однотипных реакций и не позволяют рассчитать их абсолютные значения. Впрочем, такой же недостаток имеют и все другие уравнения, вытекающие из теорий элементарных актов, в том числе и рассматриваемые ниже.

Есть второй способ оценки влияния сольватации реагентов – непосредственно с помощью уравнения Эйринга:

$$k = \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta U^\ddagger}{RT}} \quad (\text{III.24})$$

Для реакций в жидких средах изменение объема раствора  $\Delta v \approx 0$ . Поэтому в уравнении (III.24)  $\Delta U$  можно заменить на  $\Delta H$  – тепловой эффект образования активированного комплекса при постоянном давлении:

$$k = \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} \quad (\text{III.25})$$

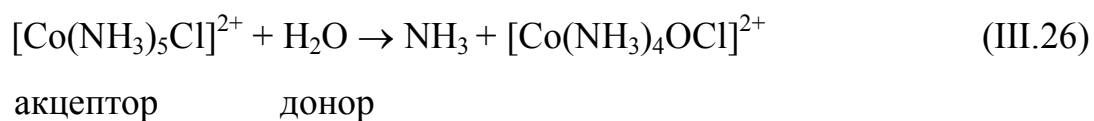
Здесь  $\Delta H^\ddagger$  можно считать величиной практически равной энергии активации, так как разность  $\Delta H - E_a = RT$  ( $\sim 2,5$  Дж/моль) – малая величина, находящаяся в пределах погрешности измерения  $E_a$ .

Ранее отмечено, что влияние специфической сольватации проявляется в изменении стехиометрического механизма реакции. Это заключение нельзя принимать слишком дословно, так как энергия донорно-акцепторных взаимодействий колеблется в широких пределах. При низкой энергии связи специфическая сольватация может повлиять на термодинамические характеристики ( $\Delta H^\ddagger$  и  $\Delta S^\ddagger$ ) активированного комплекса, не меняя стадийный механизм реакции. Поэтому уравнение (III.25) можно использовать для объяснения влияния на скорость реакции обоих видов сольватации, однако преимущественно оно применяется для случая неспецифической сольватации. Расчеты показывают, что из трех видов межмолекулярных взаимодействий, обуславливающих неспецифическую сольватацию, преобладающее влияние оказывает ориентационный эффект, т.е. притяжение постоянных диполей.

Среди всего многообразия реакций, протекающих в жидких средах, следует назвать две большие группы: гомолитические и гетеролитические реакции. К первым относятся реакции, протекающие с разрывом существующих или с образованием новых электронных пар: диссоциация молекул на атомы, рекомбинация свободных радикалов, присоединение по двойной связи и т.д.

Ко второй группе относятся реакции, протекающие без разрушения старых и образования новых электронных пар за счет различных донорно-

акцепторных взаимодействий. Среди последних следует назвать реакции нуклеофильного замещения, например:



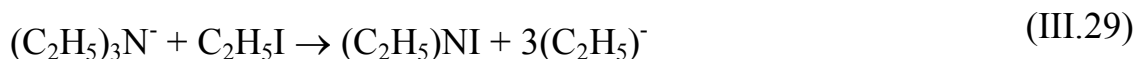
реакции электрофильного замещения:



реакции переноса протона (протонизация и депротонизация) например:



К гетеролитическим относятся и реакции Меншуткина:



Деление реакций на нуклеофильные и электрофильные условно, поскольку нуклеофил – частица – носитель пары электронов, находящаяся на высокорасположенной занятой молекулярной орбитали, а электрофил – частица, имеющая низкорасположенную свободную орбиталь. Так что в любой из вышеуказанных реакций участвуют как нуклеофильный, так и электрофильный реагент.

При протекании гомолитических реакций образование активированного комплекса не сопровождается заметным перераспределением зарядов. Поэтому влияние неспецифической сольватации на скорость этих реакций будет незначительно. Протекание гетеролитических реакций, наоборот, связано со значительным перераспределением электрических зарядов и в связи с этим – с существенным изменением сольватации частиц при образовании и разрушении активированного комплекса, что должно оказывать заметное влияние на скорость реакции.

Сказанное можно пояснить схемой на рис.22 и уравнением III.25. На рис.22 кривая 1 относится к реакции в газовой фазе, когда сольватация реа-

гентов и активированного комплекса не имеет места, кривая 2 отражает протекание реакции в жидкой фазе.

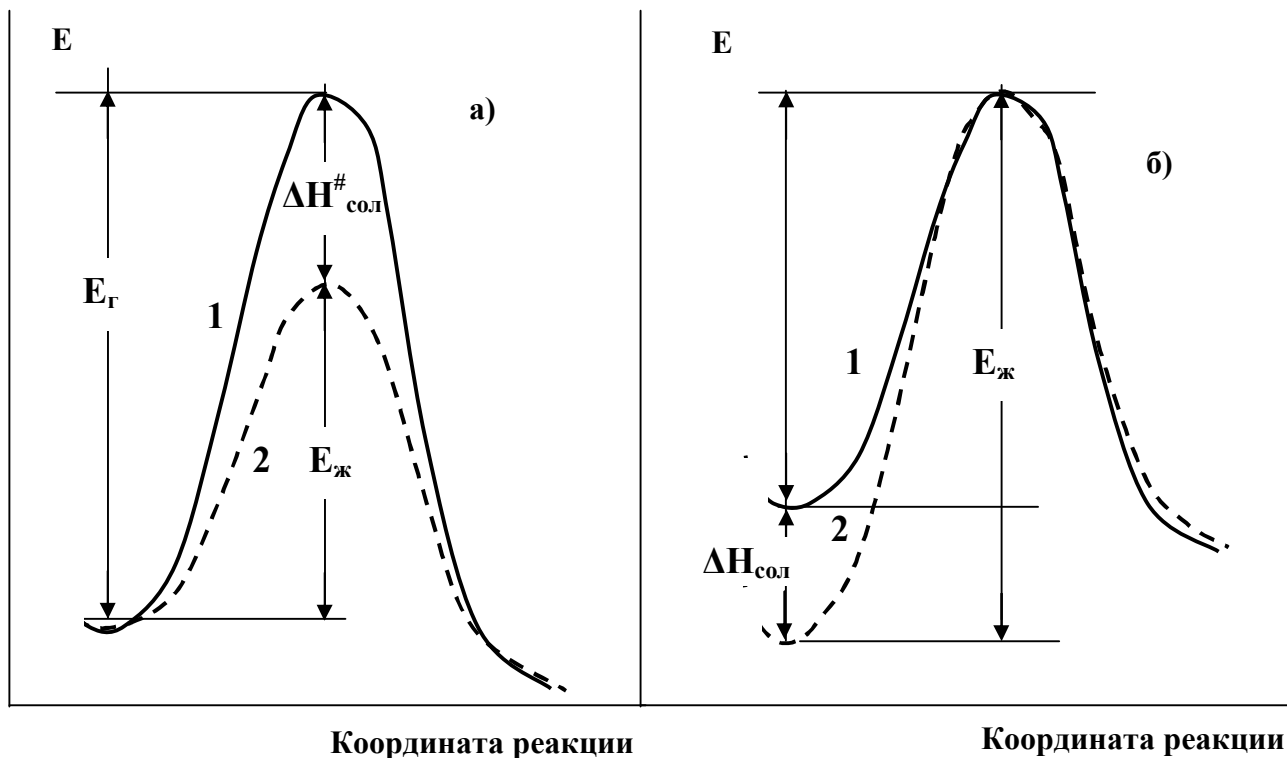


Рис.22. Изменение энергетического профиля реакции при сольватации реагентов и активированного комплекса (АК): **а)** – реагент не сольватирован, АК – сольватирован; **б)** – реагент сольватирован, АК – десольватирован; 1 – реакция в газовой фазе, 2 – реакция в жидкой фазе

Возможны два случая протекания стадии образования активированного комплекса. В первом случае допустим для простоты, что сольватация исходных молекул ничтожна ( $\Delta H_{\text{сольв.исх}} = 0$ ), а активированный комплекс сильно сольватирован.

Поскольку сольватация – процесс экзотермический –  $\Delta H < 0$ , сольватация активированного комплекса приведет к понижению энергетического барьера реакции, как это показано на рис.22, а, что вызывает падение энергии активации и повышение скорости реакции. Во втором случае исходные вещества сильно сольватированы, что приводит к снижению энергии (энтальпии) исходных веществ на величину  $\Delta H_{\text{сольв.исх}}$  (кривая 2 на рис.22, б). Сольватация активированного комплекса значительно ниже, чем исходных

молекул (на рис.22 условно принято, что АК не сольватирован). Как видно из рис.22, б, такая ситуация приводит к возрастанию энергетического барьера по сравнению с реакцией в газовой фазе и, следовательно, к росту энергии активации и к снижению скорости реакции.

Сольватация приводит к изменению как энергетических, так и энтропийных характеристик активированного комплекса. Величину энтропии активации жидкофазной реакции можно выразить как сумму

$$\Delta S^\ddagger = \Delta S_2^\ddagger + \Delta S_{\text{сольв}}^\ddagger, \quad (\text{III.30})$$

где  $\Delta S_2^\ddagger$  – энтропия активации реакции в газовой фазе;  $\Delta S_{\text{сольв}}^\ddagger$  – изменение энтропии за счет сольватации.

Учитывая, что энтропия есть мера беспорядка в системе, можно заключить, что преимущественная сольватация активированного комплекса снижает энтропию активации на величину  $\Delta S_{\text{сольв}}^\ddagger$ , а десольватация активированного комплекса повышает энтропию активации, так как  $\Delta S_{\text{десольв}}^\ddagger > 0$ . Соответственно в первом случае за счет действия энтропийного фактора скорость реакции будет падать, а во втором – расти. Таким образом, наблюдается компенсационный эффект. Согласно уравнению (III.25), рост скорости за счет снижения  $E_a$  компенсируется ее снижением за счет  $\Delta S^\ddagger$  и, наоборот, возрастание  $E_a$  во втором случае компенсируется ростом  $\Delta S^\ddagger$ . Следует отметить, что здесь речь идет не о полной, а частичной компенсации. Влияние энергетического фактора, как правило, более существенно, чем энтропийного.

Существует ряд теорий, в которых влияние растворителя на скорость реакции рассматривается на основе физических моделей. Кратко остановимся только на одной из них, самой простой – теории сближенных шаров Скетчарда. Суть всех последующих теорий такого типа состоит в усовершенствовании модели Скетчарда. Теория рассматривает взаимодействие ионов противоположного знака. Предположим, что ионы А и В являются точечными зарядами, перемещающимися из бесконечности на расстояние наиболь-

шего сближения  $r_{AB}$ . Энергия сближения двух шаров с радиусами  $r_A$  и  $r_B$  в вакууме по закону Кулона равна

$$\Delta G^0 = \frac{N_{A\theta} z_A z_B e^2}{r_{AB}}, \quad (III.31)$$

а в растворителе с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$ , соответственно

$$\Delta G_x = \frac{N_{A\theta} z_A z_B e^2}{\epsilon \cdot r_{AB}}. \quad (III.32)$$

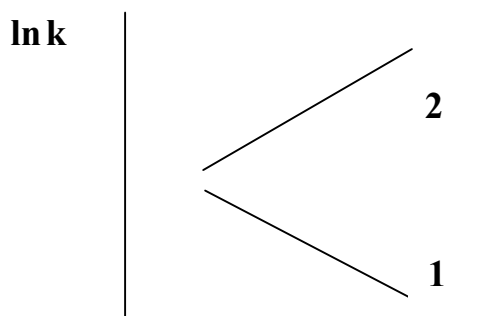
Энергия сольватации активированного комплекса

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{сольв}}^\ddagger &= \Delta G_x - \Delta G^0; \\ \Delta G_{\text{сольв}}^\ddagger &= \frac{N z_A z_B e^2}{r_{AB}} \left( \frac{1}{\epsilon} - 1 \right). \end{aligned} \quad (III.33)$$

Согласно уравнению Эйринга

$$k = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}. \quad (III.34)$$

$\Delta G^\ddagger = \Delta G_{\text{г}}^\ddagger + \Delta G_{\text{сольв}}^\ddagger$ , где  $\Delta G_{\text{г}}^\ddagger$  – энергия Гиббса образования активированного комплекса в газовой фазе,  $\Delta G_{\text{сольв}}^\ddagger$  – энергия сольватации.



После подстановки (III.33) в (III.34) и логарифмирования имеем:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{N_{A\theta} z_A z_B e^2}{RT r_{AB}} \left( \frac{1}{\epsilon} - 1 \right), \quad (III.35)$$

где

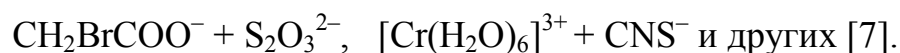
$$\ln k_0 = \ln \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta G_{\text{г}}^\ddagger}{RT}}.$$

Рис.23. Зависимость  $\ln k$  от  $1/\epsilon$  согласно модели сближенных шаров Скетчарда: 1 – заряды А и В одинаковы, 2 – заряды А и В противоположны

В соответствии с (III.35) между  $\ln k$  и  $1/\epsilon$  должна соблюдаться линейная зависимость (рис.23). Если знаки зарядов реагирующих частиц одинаковы, получаем

прямую с отрицательным угловым коэффициентом (прямая 1 на рис.23), в противоположном случае угловой коэффициент положителен (прямая 2 на

рис.23). Несмотря на грубые допущения, принятые в теории сближенных шаров, она как видно из рис.23, удовлетворительно описывает кинетику некоторых реакций между ионами, например, реакции:



Интересно отметить, что, как показали Шмид и Сапунов [5], линейная зависимость в координатах уравнения Курквуда  $\ln k$  от  $(\varepsilon-1)/(2\varepsilon+1)$  будет линейна и в координатах уравнения (III.35):  $\ln k$  от  $1/\varepsilon$ . Этот факт свидетельствует об условности моделей. Выбор той или иной модели «больше зависит от личных симпатий и от научных традиций, нежели от какого-либо определенного теоретического обоснования» [11].

Выше изложены лишь основные подходы, составляющие малую часть теорий о влиянии жидкого растворителя на кинетику и механизмы реакций. Однако уже из приведенного материала можно сделать вывод, что влияние это чрезвычайно многообразно и будет проявляться по-разному в реакциях различных типов. Так, в быстрых реакциях описание элементарного акта возможно с позиций представлений о клеточном эффекте. В реакциях между полярными частицами в полярных средах возможно применение уравнений типа Бренстеда-Бьеррума или основанных на физических моделях, в которых растворитель рассматривается как сплошная среда. Однако надо иметь в виду, что в тех случаях, когда проявляется сильная ассоциация молекул реагентов друг с другом или молекул растворителя, кинетические закономерности не укладываются в рамки простых моделей. В настоящей главе практически ничего не сказано об окислительно-восстановительных реакциях. В этих реакциях растворитель создает новые возможности для переноса электрона (по сравнению с газами) за счет эффекта туннелирования или восстановления за счет присоединения атома водорода (за счет переноса протона или гидрид-иона). Более подробно с рассматриваемой проблемой можно ознакомиться в специальной литературе [7,10].

### 3. Применение корреляционных уравнений

Строгой теории, последовательно описывающей все случаи влияния жидкости на механизмы и кинетику реакций, в настоящее время нет, как нет и единой теории жидкостей. В связи с этим представляет интерес эмпирический подход, основанный на рассмотрении параметров растворителя. Таким путем получены различные корреляционные уравнения, применяемые для реакций отдельных типов. Многие из этих уравнений основаны на принципе линейного соотношения свободных энергий (ЛСЭ):

$$\Delta G_i^\ddagger - \Delta G_0^\ddagger = \rho(\Delta G_i^0 - \Delta G_0^0), \quad (\text{III.36})$$

где  $\Delta G_i^\ddagger$  и  $\Delta G_0^\ddagger$  – соответственно изменение энергии Гиббса при образовании активированного комплекса в исследуемой и опорной реакции;  $\Delta G_i^0$  и  $\Delta G_0^0$  – стандартные изменения энергии Гиббса в соответствующих реакциях;  $\rho$  - постоянный коэффициент.

В качестве опорной могут быть приняты разные достаточно хорошо известные реакции, например, реакция кислотной диссоциации бензойной кислоты в воде (*уравнение Гаммета*).

С помощью *уравнения Эйринга*:

$$k = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$$

и термодинамического уравнения, выражающего стандартное изменение энергии Гиббса

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_a^0,$$

где  $K_a^0$  – константа равновесия реакции, уравнение (III.36) можно привести к следующему виду:

$$\ln \frac{k_i}{k_0} = \rho \ln \frac{K_{a_i}^0}{K_{a_0}^0}, \quad (\text{III.37})$$



где  $k_i$  и  $k_0$  – соответственно константы скоростей  $i$ -й и опорной реакции,  $K_{a_i}^0$  и  $K_{a_0}^0$  – константы равновесия  $i$ -й и опорной реакции.

Уравнение (III.37) было предложено в 1935 г. Гамметом и носит его имя. Оно обычно используется при изучении влияния на скорость реакции природы растворителя и строения реагентов. Однако его применение, как и применение принципа ЛСЭ, в общем виде (III.36) оказалось весьма плодотворно для количественного описания влияния растворителя [10]. Уравнения, отражающие ЛСЭ, применимы к однотипным реакциям, входящим в реакционные серии. Впервые такое исследование было выполнено в 1949 г. Грюнвальдом и Уинстайном, изучавшими реакцию сольволиза трет-бутилхлорида в растворителях различной полярности.

Для обработки опытных данных уравнение Гаммета (III.37) было представлено в следующем виде:

$$\lg k_i = \lg k_0 + mY, \quad (\text{III.38})$$

где  $Y$  – ионизирующая сила (полярность) растворителя;  $k_i$  и  $k_0$  – соответственно скорость реакции в  $i$ -ом и в стандартном (80%-й этанол) растворителе;  $m$  – постоянная, характеризующая чувствительность  $i$ -й реакции к влиянию растворителя.

Позднее (Шмид, Сапунов [5]) было показано, что применение однопараметрового уравнения типа (III.38) для большинства реакций недостаточно, так как процесс сольватации одновременно может включать несколько механизмов взаимодействия, а именно, донорное (нуклеофильное) и акцепторное (электфильное) взаимодействие (см. выше). Первое характеризуется донорным числом (Д.Ч.), которое по предложению Гутмана [12] определяется как отрицательная величина, равная энтальпии образования аддукта между эталонной кислотой  $\text{SbCl}_5$  и молекулой растворителя в разбавленном растворе 1,2 дихлорэтана. Акцепторное число (А.Ч.) определяет способность передавать электронную пару подходящему (по энергии валентных М.О) донору.

Это число определяется по химическим сдвигам фосфора в спектрах ЯМР, регистрируемых в  $\text{Et}_3\text{PO}$  в различных растворителях. За начало отсчета А.Ч. принят химический сдвиг в гексане.

Пользуясь этими числами, зависимость константы скорости от вида растворителя можно представить следующим уравнением:

$$\ln k = \text{const}_1(\text{Д.Ч.}) + \text{const}_2(\text{А.Ч.}) + \text{const}_3, \quad (\text{III.39})$$

где  $\text{const}_1$  и  $\text{const}_2$  – коэффициенты чувствительности; скорости реакции к акцепторным и донорным свойствам растворителя;  $\text{const}_3$  – логарифм константы скорости в некоординирующем растворителе.

В заключение приведем многопараметровое уравнение Коппеля-Пальма, которое в наиболее общей форме учитывает эффекты среды, включая как специфическую, так и неспецифическую сольватацию:

$$\lg k = \lg k_0 + y \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} + p \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} + eE + bB. \quad (\text{III.40})$$

Здесь  $k$  и  $k_0$  – константы скорости реакции в данном растворителе и в газовой фазе.  $(\varepsilon - 1)/(2\varepsilon + 1)$  – параметр Кирквуда, характеризующий электронную поляризуемость среды,  $E$  и  $B$  – эмпирические параметры электрофильности и нуклеофильности растворителя (аналоги А.Ч. и Д.Ч. в (III.39)), причем  $B = \nu^0 - \nu$  – частоты колебаний связей OD в  $\text{CH}_3\text{OD}$  в газовой фазе и в данном растворителе. Величины параметров уравнения Коппеля-Пальма сведены в таблицы [2]. Несмотря на эмпирический характер и громоздкость, уравнение Коппеля-Пальма достаточно широко применяется при обсуждении и систематизации опытных данных по кинетике жидкофазных реакций.

## Глава IV. Сопряженные и цепные реакции

### 1. Сопряженные реакции

Особое место среди сложных реакций занимают сопряженные реакции. Они могут протекать как в газовой, так и в жидкой фазе. Анализ механизма сопряженных реакций показывает, что они могут рассматриваться как переходное звено от обычных – к каталитическим и цепным реакциям.

Сопряженными будут такие (обычно две) реакции, одна из которых, взятая в отдельности, практически не протекает, но резко ускоряется за счет протекания другой реакции. Термин «сопряженные реакции» введен Оствальдом еще в 1900 г. Систематическое исследование механизма этих реакций было произведено русским ученым Н.А. Шиловым.

В общем виде сопряженные реакции можно записать так:

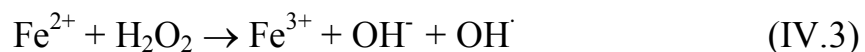


Вещество А, участвующее в обеих реакциях, называется актором, вещество В, присутствие которого в системе вызывает протекание вторичной реакции, называется индуктором, вещество С – называется акцептором, поскольку воспринимает влияние индуктора и за счет этого становится реакционноспособным по отношению к актору А.

Особенно много примеров сопряженных реакций наблюдается среди окислительно-восстановительных взаимодействий в жидких растворах. Так, бензол в водном растворе не взаимодействует с пероксидом водорода, но в присутствии  $Fe^{2+}$  реакция окисления Fe (II) до Fe (III) индуцирует окисление бензола:



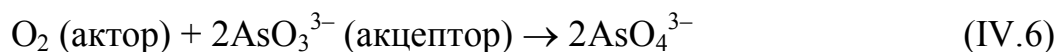
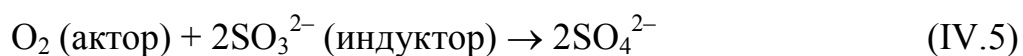
Механизм индуцирующего действия  $Fe^{2+}$  определяется образованием свободных радикалов  $OH^\bullet$  за счет протекания реакции:



и последующего окисления бензола:



Нередко механизм индукции будет довольно сложным, так как включает в себя цепные и свободнорадикальные стадии. Например, в системе:



в качестве активного промежуточного продукта выступает ион-радикал  $S^\bullet O_3^-$ , который образуется при окислении  $SO_3^{2-}$  и затем, участвуя в цепной реакции, образует новый ион-радикал  $S^\bullet O_5^-$ . Последний окисляет мышьяковистую кислоту:



Количественной мерой химической индукции является фактор индукции  $\Phi$ , представляющий собой отношение скорости расходования индуктора к скорости расходования акцептора:

$$\Phi = \frac{r_c}{r_B} \quad (IV.8)$$

Рассматривая сопряженные реакции, всегда надо иметь в виду принципиальное отличие индуктора от катализатора. По мере протекания сопряженных реакций концентрация индуктора убывает, в то время как концентрация катализатора остается постоянной, поскольку последний регенерируется в ходе каталитического процесса. Замечательной особенностью сопряженных реакций является возможность протекания за счет эффекта индуцирования термодинамически невыгодных процессов, таких, для которых  $\Delta G_A > 0$ . В данном случае высокая термодинамическая возможность индуцирующей реакции (а это, как правило, реакция окисления, для которой  $\Delta G_I < 0$ ) компенсирует энергетические затраты на химическое превращение акцептора в продукт реакции, так что в итоге  $(\Delta G_I + \Delta G_A) < 0$ , и сопряженный процесс становится термодинамически возможен. Такие случаи особенно характерны для биохимических процессов и, в частности, для важнейшего из них – синтеза белка. Поэтому, несмотря на значительные трудности обнаружения проме-

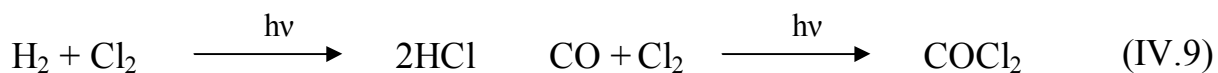
жучочных реакционноспособных частиц, развитие теории сопряженных реакций является важной задачей химической кинетики и биохимии [13].

## 2. Кинетика цепных реакций

Среди сложных последовательно-параллельных реакций цепные реакции составляют особую группу. Своеобразие цепных реакций состоит в следующем. Если интермедиаты обычных сложных реакций, как правило, образуются и затем исчезают в следующих друг за другом элементарных стадиях, то в цепных реакциях исчезновение интермедиатов сопровождается воспроизведением частиц, себе подобных или других частиц с высокой реакционной способностью. Причем этот процесс воспроизведения может продолжаться длительное время.

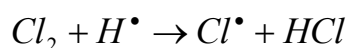
В настоящее время цепные реакции находят широкое применение в технике. Чтобы оценить их практическое значение достаточно назвать только две отрасли – атомную энергетику и производство полимерных материалов. Теория цепных реакций разрабатывалась В. Нернстом, М. Боденштейном, С. Гиншельвудом и Н.Н Семеновым [15]. Ввиду огромного практического значения эта теория требует специального подробного рассмотрения. В рамках настоящего пособия ограничимся лишь элементарным изложением теории преимущественно на качественном уровне.

Впервые цепные фотоиницированные реакции наблюдал в 1913 г. М. Боденштейн. Им было обнаружено, что поглощение всего одного фотона света в таких реакциях, как



вызывает образование десятков и сотен тысяч молекул продуктов. Стадийные механизмы таких реакций были предложены в 1916 г. В. Нернстом:





Как видно, промежуточными частицами в цепных реакциях являются радикалы. В данном случае  $H^\bullet$  и  $Cl^\bullet$ .

Таким образом, цепной будет реакция, в которой превращение исходных веществ в продукты происходит путем многократного чередования элементарных стадий с участием свободных радикалов или иных активных частиц.

При изучении цепных реакций используют следующие основные понятия.

1. Свободные радикалы, атомы или возбужденные молекулы, участвующие в цепной реакции, называются активными центрами (переносчиками цепи). Вещества, понижающие скорость цепной реакции, называются ингибиторами. Ингибиторы, взаимодействуя с активаторами, вызывают уничтожение свободных валентностей. Так, примесь молекулярного кислорода, взаимодействуя с активатором  $H^\bullet$ , вызывает образование радикала :



который, соударяясь со стенкой сосуда, образует устойчивые молекулы.



Резкое торможение реакции в присутствии ингибиторов является одним из наиболее важных признаков цепных реакций. Для проверки участия цепного механизма часто в качестве ингибитора применяют добавки акрилонитрила или метилметакрилата [16].

2. Цепная реакция протекает через следующие основные этапы.

а) Зарождение цепи (инициирование) – образование активных центров из молекул, ионов или других неактивных частиц. Оно может происходить за счет возбуждения фотонами лучистой энергии как в видимой, так и в ультракороткой, вплоть до рентгеновской области спектра. Зарождение цепей может быть обусловлено также столкновением молекул с электронами или дру-

гими элементарными частицами, воздействием ультразвуковых колебаний и т.д. Важным источником появления активных центров является химическая реакция: гомолитический разрыв связи, например расщепление перекисей:



или окислительно-восстановительный процесс:



Водный раствор  $\text{Fe(II)}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  – называется реактивом Фентона. Он широко используется для инициирования возникновения частиц  $\text{OH}^\bullet$  в разнообразных реакциях. Наконец, зарождение цепи может быть вызвано путем введения в систему атомов. Например, начало реакции синтеза хлорида водорода может быть обеспечено не освещением, а добавлением паров натрия:



и затем по схеме (IV.10).

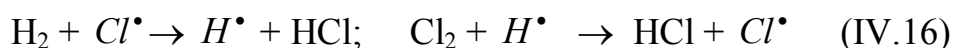
б) Вторым этапом является продолжение цепи, которое обусловлено взаимодействием активных центров с исходными веществами. При этом образуются продукты реакции и воспроизводятся новые активные центры. Продолжение цепи возможно в силу сформированного Н.Н. Семеновым **принципа неунитожимости** свободной валентности. Согласно этому принципу, число неспаренных электронов в продуктах реакции должно быть равно числу неспаренных электронов в частицах исходных веществ [15].

в) Цепная реакция, как и любая другая, может протекать до полного исчезновения молекул исходных веществ. Однако возможна остановка или торможение реакции за счет обрыва цепи. Последний может быть вызван взаимодействием между двумя активными центрами с образованием валентно-насыщенной молекулы, (квадратичный обрыв цепи) взаимодействием активного центра с поверхностью (стенкой сосуда). Однако вероятность квадратичного обрыва цепи довольно мала, так как при рекомбинации атомов (свободных радикалов) выделяется энергия, достаточная для разрыва обра-

зующейся связи. Для стабилизации необходимо присутствие третьей частицы или стенки сосуда, которым передается избыточная энергия. Резкое торможение вплоть до полной остановки реакции может вызвать введение в реакционную систему ингибиторов. В качестве последних могут применяться стабильные радикалы ( $NO^\bullet$ ) или органические молекулы с ненасыщенными связями, например, аллиловый спирт  $CH_2 = CH - CH_2OH$  и др.

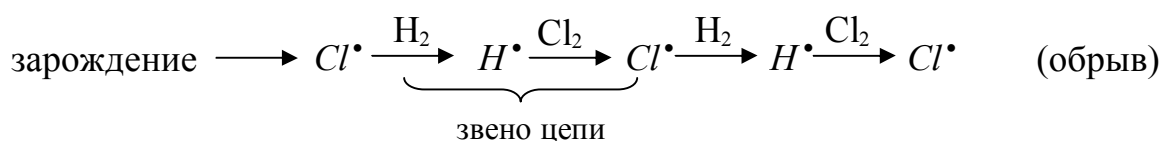
### 3. Основные характеристики цепных реакций.

а) Звено цепи - последовательность элементарных актов продолжения цепи, заканчивающихся на исходном типе активного центра, например:



Здесь исходный тип активного центра –  $Cl^\bullet$ .

б) Длина цепи – число циклов (звеньев) от момента зарождения цепи до ее обрыва. Схематично длину цепи можно изобразить схемой:



в) Разветвление цепи – образование нескольких активных центров из одного активного центра.

Цепные реакции делятся на простые и разветвленные.

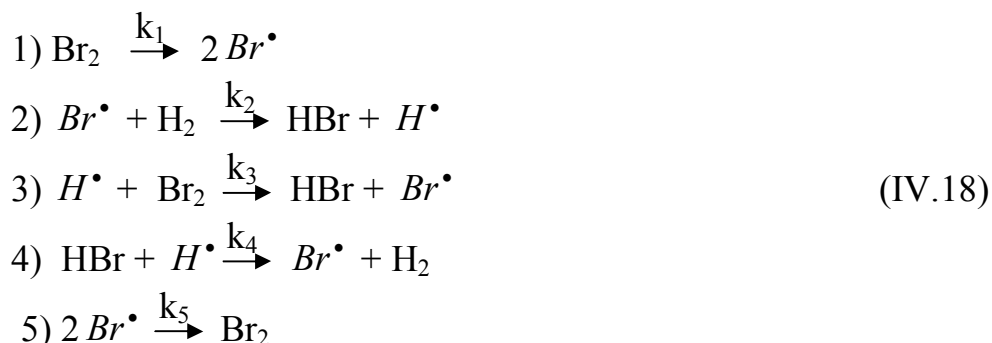
Кинетика простых цепных реакций (неразветвленных) может быть с достаточной точностью описана с помощью метода квазистационарных концентраций. Для этого применяют обычную процедуру: решают алгебраические уравнения для всех переносчиков цепи. Из них определяют выражение стационарных концентраций всех активных частиц и затем, используя эти выражения, получают уравнение для скорости образования продукта реакции. Задача упрощается, когда можно пренебречь вкладами скорости иницирования и скорости обрыва цепи, такое упрощение возможно, когда средняя длина цепи ( $\nu$ ) достаточно велика ( $\nu \geq 10$ ) [13].



В качестве примера рассмотрим реакцию образования бромидов водорода:



Механизм этой реакции можно представить следующей схемой:



Выразим скорость ( $r$ ) изменения концентрации активных частиц  $\text{Br}^\bullet$ :

$$r_1 - r_2 + r_3 + r_4 - r_5 = 0. \quad (\text{IV.19})$$

Аналогично для атома водорода ( $\text{H}^\bullet$ ):

$$r_2 - r_3 - r_4 = 0. \quad (\text{IV.20})$$

Вычитая из (IV.19) уравнение (IV.20), имеем

$$r_1 - r_5 = 0. \quad (\text{IV.21})$$

По закону действующих масс:

$$r_1 = k_1 C_{\text{Br}_2}, \quad r_5 = k_5 C_{\text{Br}^\bullet}^2. \quad (\text{IV.22})$$

После подстановки (IV.22) в (IV.21) получим

$$C_{\text{Br}^\bullet} = \sqrt{\frac{k_1}{k_5} C_{\text{Br}_2}}. \quad (\text{IV.23})$$

Выражая  $r_2$ ,  $r_3$  и  $r_4$  по закону действующих масс, из уравнения (IV.20) получаем

$$C_{\text{H}^\bullet} = \frac{k_2 C_{\text{H}_2} C_{\text{Br}^\bullet}}{k_2 C_{\text{Br}_2} + k_4 C_{\text{HBr}}}. \quad (\text{IV.24})$$

Согласно схеме (IV.18)  $\text{HBr}$  не является переносчиком цепи, и скорость изменения его концентрации есть величина положительная:

$$\frac{dC_{\text{HBr}}}{dt} = k_2 C_{\text{Br}^\bullet} C_{\text{H}_2} + k_3 C_{\text{H}^\bullet} C_{\text{Br}_2} - k_4 C_{\text{HBr}} C_{\text{H}^\bullet}. \quad (\text{IV.25})$$

Подставляя в (IV.25) выражения квазистационарных концентраций

$H^\bullet$  и  $Br^\bullet$  из уравнений (IV.23) и (IV.24), имеем

$$\frac{dC_{HBr}}{dt} = \frac{2k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} C_{H_2} C_{Br_2}^{1/2}}{1 + \frac{k_4 C_{HBr}}{k_3 C_{Br_2}}} \quad (IV.26)$$

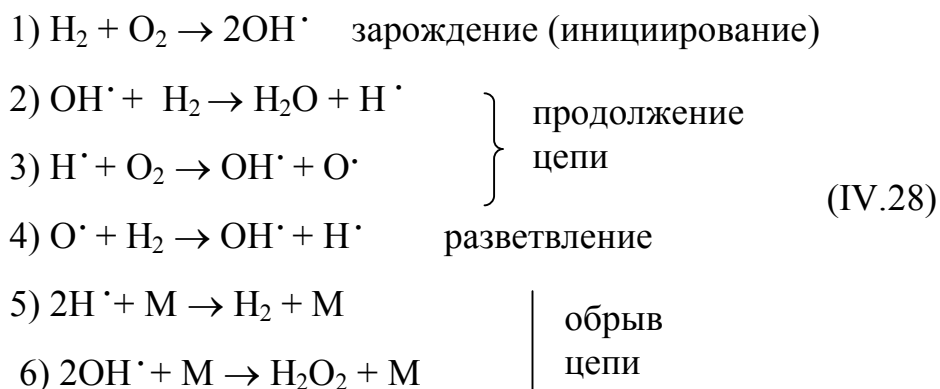
Данное уравнение согласуется с уравнением скорости реакции, полученным по опытным данным о зависимости скорости от текущих концентраций реагентов:

$$\frac{dC_{HBr}}{dt} = \frac{k C_{H_2} C_{Br_2}^{1/2}}{1 + k' \frac{C_{HBr}}{C_{Br_2}}} \quad (IV.27)$$

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

Разветвленные цепи реакции, как показывает опыт, часто протекают с самоускорением (в отсутствие ингибиторов). При этом концентрации активных центров будут оставаться приблизительно постоянными в начале процесса, когда скорость разветвления не превышает скорость обрыва цепи. При достижении определенных, так называемых критических условий (концентрация, температура, давление), возможно лавинообразное нарастание концентрации активных центров, сопровождающееся цепным взрывом. Вероятность цепного взрыва зависит от соотношения скоростей разветвления и обрыва цепи. Поэтому возможны условия, в которых реакция протекает с постоянной скоростью. Перечисленные выше особенности протекания разветвленных цепных реакций сильно затрудняют математическое описание их кинетики и нередко ограничивают возможность применения метода квазистационарных концентраций. Поэтому прибегают к упрощенным кинетическим моделям. Одна из них вытекает из вероятностной теории цепных реакций. С элементами этой теории познакомимся на примере реакции взаимодействия водорода с кислородом. Горение водорода – первая реакция, на примере ко-

торой был изучен механизм цепного разветвленного процесса. Схема механизма включает 11 стадий [2]. Приведем основные стадии:



Согласно вероятностной теории скорость разветвленной цепной реакции  $r$  выражается следующим уравнением:

$$r = \frac{n_0}{\beta - \delta} \left( 1 - e^{-\frac{\beta - \delta}{\tau} t} \right). \quad (\text{IV.29})$$

Здесь  $n_0$  – число активных центров ( $\text{OH}\cdot$ ), возникающих за единицу времени в единице объема по реакции 1 (скорость зарождения цепи) за счет действия внешнего источника;  $\beta$  – вероятность обрыва цепи (по реакциям 5 и 6),  $\delta$  – вероятность разветвления цепи (по реакции 4).

Разветвление цепи действует в направлении, обратном обрыву, удлиняя цепи и уменьшая вероятность обрыва до величины  $\beta - \delta$ . При наличии разветвления цепи  $\beta - \delta = 1/\nu$ , где  $\nu$  – средняя длина цепи;  $\tau$  – среднее время протекания одного звена цепи;  $t$  – время протекания всей реакции.

Анализ уравнения (IV.29) показывает, что при протекании разветвленной цепной реакции возможно возникновение различных ситуаций. В простейшем случае можно допустить отсутствие разветвлений, то есть  $\delta = 0$ . Тогда уравнение (IV.29) превращается в следующее:

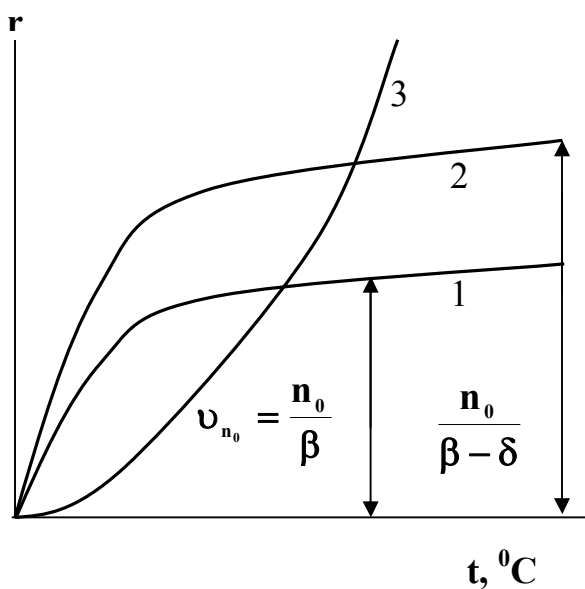
$$r = \nu n_0 \left( 1 - e^{-\frac{\beta}{\tau} t} \right). \quad (\text{IV.30})$$

Как показано на рис.24, в этом случае скорость реакции должна монотонно увеличиваться до предела, равного  $v_{n_0} = n_0/\beta$  (кривая 1), иначе говоря, при  $t \rightarrow \infty$  реакция будет протекать в стационарном режиме.

Если разветвление возможно, но вероятность обрыва больше вероятности разветвления ( $0 < \delta < \beta$ ), согласно (IV.29) переход реакции в стационарный режим возможен, но скорость ее в этом режиме будет больше, чем в предыдущем случае:

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

Совсем иная ситуация возникает, если вероятность разветвления окажется больше вероятности обрыва:  $\delta > \beta$ . Тогда формулу (IV.29) можно переписать:



$$r = \frac{n_0}{\delta - \beta} \left( e^{\frac{\delta - \beta}{\tau} t} - 1 \right) \approx A e^{\varphi t}, \quad (IV.31)$$

где  $A$  и  $\varphi$  - положительные постоянные. Согласно формуле (IV.31) происходит экспоненциальный рост скорости с увеличением времени, приводящий к цепному взрыву (кривая 3 на рис.24).

Рис.24. Зависимость скорости цепной реакции от времени: 1 – отсутствие разветвления, 2 – вероятность разветвления меньше вероятности обрыва ( $\delta < \beta$ ), 3 – вероятность разветвления больше вероятности обрыва ( $\delta > \beta$ )

Рассмотренные закономерности относятся к протеканию реакции при постоянной температуре. В реальных условиях реакция происходит в замкнутом пространстве и вследствие экзотермичности процесса со-

провождается ростом температуры. Это приводит к еще большему возрастанию скорости и к переходу от цепного – к тепловому взрыву. основополагающие работы по созданию теории теплового взрыва выполнены Я.Б. Зель-

довичем, 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. При относительно низком давлении столкновения между частицами газа настолько редки, что активные частицы ( $\text{OH}^\cdot$  и  $\text{H}^\cdot$ ) свободно достигают стенок сосуда и дезактивируются (стадии 5 и 6), 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.25.

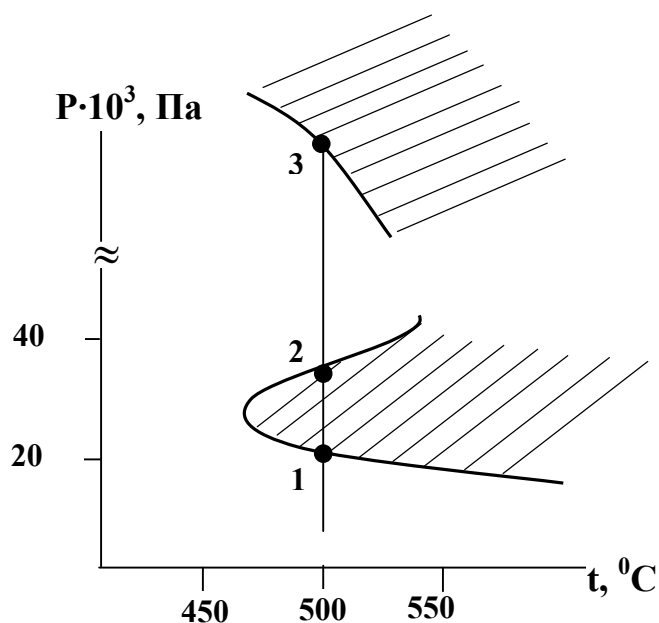


Рис.25. Полуостров самовоспламенения для водородо-кислородной стехиометрической смеси

На рисунке точка 1 соответствует нижнему, а точка 2 – верхнему пределу взрываемости при температуре  $T_1^*$ . Для некоторых реакций возможно еще существование третьего предела взрываемости, который отмечен точкой 3. Точки, расположенные в заштрихованной зоне, соответствуют области взрыва. Поскольку давление и температура связаны уравнением состояния:

$$\frac{P}{RT} = \frac{\Sigma n}{V}, \quad (\text{IV.32})$$

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

\*) Ввиду того, что при малых давлениях обрыв цепи обусловлен в основном соударениями со стенкой, нижний предел воспламенения заметно зависит от материала и размеров реакционного сосуда.

## Глава V. Каталитические реакции

### 1. Особенности каталитических реакций и свойства катализаторов

Явление катализа состоит в изменении скорости реакции, вызываемом особыми веществами – катализаторами. Термин «катализ» был предложен в 1834 г. Й. Берцелиусом. В дословном переводе с греческого *catalysis* означает прекращение, разрушение, что не соответствует тому смыслу, который сейчас вкладывается в это понятие. Существуют различные определения катализа (П. Сабатье, В. Оствальд и другие), отражающие различные стороны каталитического процесса. В соответствии с современным определением явление катализа состоит в селективном (избирательном) ускорении химической реакции веществом (катализатором), которое многократно вступает в промежуточные взаимодействия с исходными реагентами, но регенерируется к моменту образования продуктов. Такое определение катализа было сформулировано в 50-е годы XX века Г.К. Боресковым. Оно, по нашему мнению, наиболее полно отражает все основные особенности данного явления.

Каталитические реакции чрезвычайно распространены в природе и находят широкое промышленное применение. Большинство биохимических процессов протекает с участием катализаторов – ферментов. Скорость многих реакций в растворах существенно зависит от наличия примесей в растворителе. Каталитические процессы лежат в основе таких крупнотоннажных производств, как синтез аммиака, серной кислоты, нефтехимический синтез, производство полимерных материалов и многих других.

Кратко остановимся на основных особенностях каталитических процессов. Приступая к исследованию катализа, необходимо, прежде всего, исходить из вышеприведенного определения и иметь в виду принципиальное отличие катализаторов от других веществ, добавки которых влияют на скорость реакции: индукторов в сопряженных реакциях и иницирующих добавок – в цепных реакциях. Эти вещества также вступают в промежуточные взаимодействия с реагентами, но в отличие от катализаторов, не регенерируются в ходе реакции.

Важнейшая особенность катализаторов проявляется в том, что они в равной мере ускоряют реакцию как в прямом, так и в обратном направлении. В результате этого константа равновесия, равная отношению констант скоростей прямой и обратной реакции:

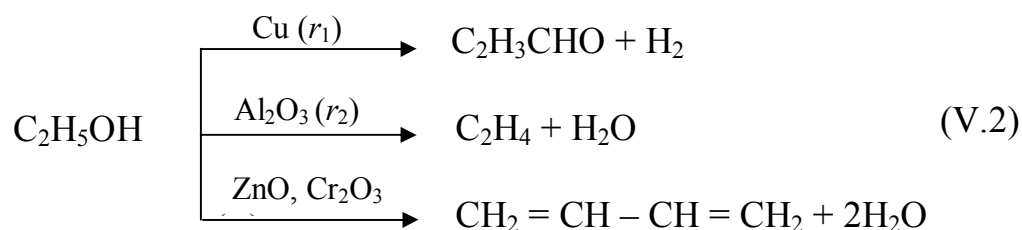
$$K_c = \frac{k_1}{k_{-1}},$$

остаётся постоянной. В связи с этим В. Оствальд ещё в 1902 г. отмечал, что «катализатор – это такое соединение, которое ускоряет химическую реакцию, не влияя на химическое равновесие». Этим свойством катализаторов нередко пользуются при экспериментальном определении каталитической активности. Так, подбор катализаторов для синтеза аммиака из водорода и азота производят исследуя скорость обратной реакции при атмосферном давлении:



поскольку проведение реакции в прямом направлении с достаточным выходом продукта возможно только при давлении около 100 атм и в связи с этим сопряжено со значительными техническими трудностями.

Одним из важных свойств катализатора является селективность (избирательность) его действия. Под селективностью подразумевают способность ускорять одно из возможных направлений протекания реакции. Так, например, разложение этилового спирта на различных катализаторах сопровождается образованием разных продуктов:



На катализаторе из металлической меди образуется ацетальдегид и водород, на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – этилен и вода, на смеси  $\text{ZnO}$  с  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – бутадиен (дивинил) и вода. Последний катализатор был предложен С.В. Лебедевым для процесса полу-

чения синтетического каучука путем полимеризации бутадиена. Количественной мерой селективности ( $S_i$ ) является отношение скорости образования целевого продукта ( $r_i$ ) к суммарной скорости превращения исходного реагента по всем направлениям:

$$S_i = \frac{r_i}{\sum r_i} . \quad (\text{V.3})$$

Для реакции (V.2)

$$S_3 = \frac{r_3}{r_1 + r_2 + r_3} .$$

Различают дифференциальную ( $S_i$ ) и интегральную селективность. Последняя равна отношению общего количества целевого продукта, образовавшегося к моменту достижения конечной степени превращения исходного вещества, к теоретически возможному (когда образуется только один продукт). Селективность катализатора определяется, прежде всего, его природой, но также зависит и от условий проведения реакции. Следует различать селективность и специфичность действия катализатора. Специфичность определяет способность катализатора проявлять свою активность в строго ограниченном типе реакций. Это свойство особенно характерно для ферментативного катализа, проявляющегося в биохимических процессах. По высказыванию Ле-Шателье «хороший» катализатор должен подходить к субстрату (исходному веществу) «как ключ к замку».

Рассматривая основные свойства катализаторов, следует упомянуть еще два эффекта, характерные для катализатора: промотирование и ингибирование (действие катализаторных ядов).

Эффект промотирования проявляется в резком возрастании каталитической активности при введении в катализатор малых добавок различных веществ. Так, добавка окиси свинца в количестве не более 1% от массы катализатора на основе  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в несколько раз повышает его активность в реакции конверсии окиси углерода с водяным паром:



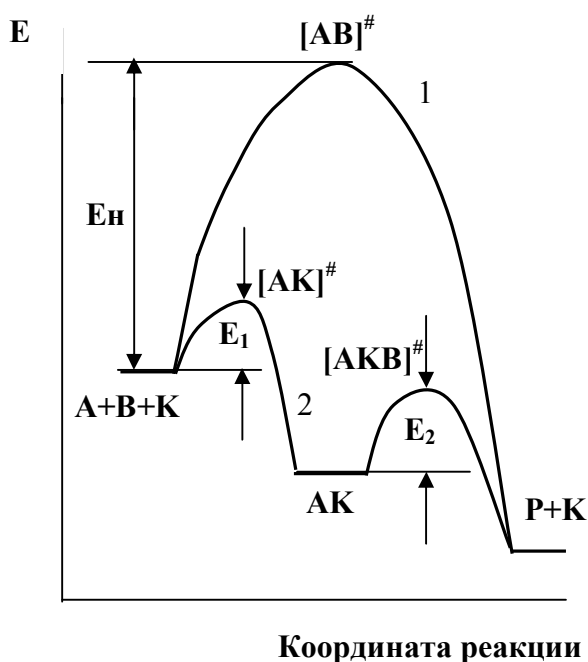


используемой в промышленном методе получения водорода.

Ингибиторы можно рассматривать как «актипротомоторы». Они резко снижают каталитическую активность, «отравляют» катализатор. Катализаторным ядом (ингибитором) являются, например, соединения мышьяка, которые резко уменьшают активность платиновых и барийалюминийванадиевых катализаторов окисления сернистого ангидрида в производстве серной кислоты. Объяснение всех перечисленных эффектов и основных свойств катализаторов можно получить, обратившись к механизму каталитического процесса.

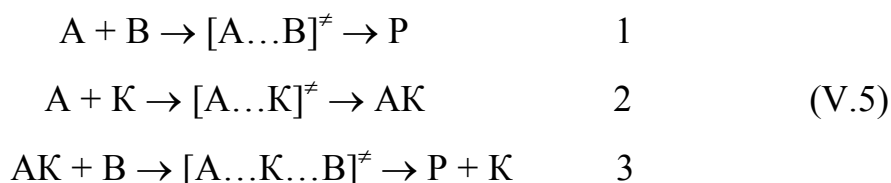
## 2. Механизмы катализа

Как показывают экспериментальные и теоретические исследования, действие катализаторов обусловлено изменением стадийного механизма (маршрута) реакции. Это изменение иллюстрирует рис.26, на котором схематично изображены энергетические профили некаталитической (1) и каталитической (2) реакции.



Современное состояние квантовой химии и компьютерных технологий позволяет произвести оценочные расчеты поверхности потенциальной энергии и энергии активации отдельных стадий простейших каталитических реакций и дать качественное обоснование схемы, представленной на рис.26. Эта схема соответствует стадийному механизму бимолекулярной реакции:

Рис.26. Энергетические профили реакции, протекающей по разделному механизму катализа: 1 – без катализатора, 2 – в присутствии катализатора



В отсутствие катализатора реакция является одностадийной (1), протекает через активированный комплекс  $[A\dots B]^\ddagger$  и имеет энергию активации  $E_H$ .

В присутствии катализатора реакция протекает через две последовательные стадии: 2 и 3. Стадия 2 протекает через активированный комплекс  $[AK]^\ddagger$  и заканчивается образованием промежуточного соединения АК. В стадии 3 промежуточное соединение АК реагирует с веществом В через активированный комплекс  $[AKB]^\ddagger$ , который распадается с образованием продукта Р и исходной молекулы катализатора К.

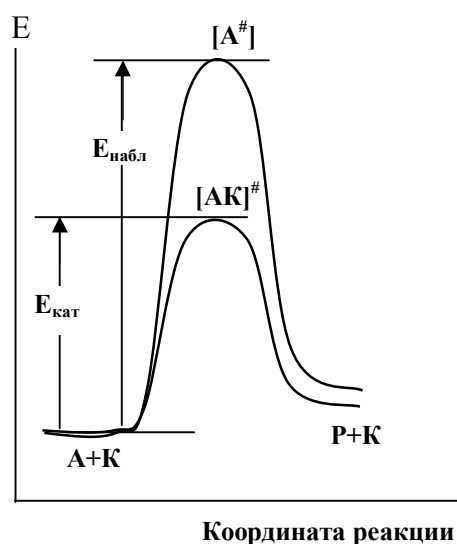


Рис.27. Энергетические профили реакции, протекающей по синхронному механизму катализа: 1 – без катализатора, 2 – в присутствии катализатора

Каталитический процесс будет возможен лишь в том случае, когда энергии активации стадий образования ( $E_1$ ) и распада ( $E_2$ ) промежуточного соединения АК, будут ниже энергии активации некаталитической реакции ( $E_H$ ).

Таким образом, катализатор открывает новый, менее энергоемкий, маршрут протекания реакции.

Рассмотренная схема отражает раздельный (стадийный) механизм катализа.

Возможен второй вариант – слитный (синхронный) механизм (рис.27). Этот механизм чаще наблюдается в реакциях, катализируемых ферментами и протекающих по схеме:



Здесь исходный реагент А, вступая во взаимодействие с катализатором К, образует не относительно стабильное промежуточное соединение, а активированный комплекс  $[AK]^\ddagger$ , который в результате поступательного движения

вдоль координаты реакции разрушается с образованием продукта Р и исходной молекулы катализатора К. Снижение энергии активации в данном случае, как и при стадийном механизме, обусловлено образованием активированного комплекса между исходным веществом и катализатором. Согласно теории активированного комплекса константа скорости реакции выражается уравнением Эйринга:

$$k = \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{E}{RT}} \quad (\text{V.6})$$

В случае стадийного механизма кинетические параметры каталитического процесса ( $k$ ,  $\Delta S^\ddagger$  и  $E$ ) будут функциями кинетических параметров отдельных стадий. При слитном механизме кинетические параметры определяются процессом образования активированного комплекса  $[\text{AK}]^\ddagger$ . В обоих случаях, в соответствии с уравнением Эйринга, рост скорости реакции в присутствии катализатора определяется двумя факторами: снижением энергии активации и возрастанием энтропии активации. Влияние катализатора на энтропию активации обусловлено рядом противоположно действующих факторов: уменьшением числа частиц при образовании активированного комплекса, изменением сольватации взаимодействующих частиц, изменением внутренних составляющих движения молекул (вращательных, колебательных, электронных). Экспериментальные данные показывают, что в присутствии ката-

лизатора предэкспоненциальный множитель  $\frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}}$  изменяется в меньшей

степени, чем множитель  $e^{-\frac{E}{RT}}$ . Поэтому определяющее влияние имеет энергетический фактор – снижение энергии активации, которая в среднем составляет 50 кДж/моль. Однако следует заметить, что с ростом температуры

энергетический член  $\left( e^{-\frac{E_a}{RT}} \right)$  уменьшается, а энтропийный  $\left( e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \right)$  остается

постоянным. Поэтому с ростом температуры вклад энтропийного фактора становится более заметен.

Влияние энергетического фактора иногда оценивают величиной степени компенсации, которая определяется выражением:

$$\alpha = \frac{\Sigma D_i - E}{\Sigma D_i}, \quad (\text{V.7})$$

где  $\Sigma D_i$  – сумма энергий разрываемых связей в молекулах реагирующих веществ;  $E$  – энергия активации реакции. Физический смысл величины  $\alpha$  объясняется тем, что при движении активированного комплекса вдоль координаты реакции «старые» связи разрываются (эндоэффект), но образуются новые, что сопровождается выделением энергии в виде  $E$ . Для некаталитических реакций между стабильными молекулами  $\alpha \approx 70\%$ . Катализатор снижает энергию активации и тем самым увеличивает степень компенсации до 85-90%, что приводит к росту скорости реакции.

Снижение энергии активации в каталитических реакциях вызвано различными причинами. Образование промежуточных соединений облегчает электронные переходы, происходящие через молекулу катализатора, может обеспечить оптимальную взаимную ориентацию реагирующих молекул, может снять квантово-механические запреты по спину и орбитальной симметрии (правило Витмера-Вигнера, Вудворта-Гоффмана).

В исследованиях каталитических реакций решаются две взаимосвязанные задачи:

- 1) прогнозирование катализаторов, обладающих высокой каталитической активностью.
- 2) оптимизация условий проведения каталитического процесса, производимая на основе анализа кинетических уравнений.

Предсказать активность катализатора можно было бы путем расчетов энтальпии и энтропии активации всех стадий каталитического процесса. Однако в настоящее время такие расчеты не дают надежных результатов даже для простейших реакций. Поэтому прибегают к полуэмпирическим методам,

в частности к расчетам, основанным на принципе линейного соотношения свободных энергий (ЛСЭ), рассмотренным в разделе «Кинетика реакций в растворах»:

$$\Delta G_i^\ddagger - \Delta G_0^\ddagger = \rho(\Delta G_i^0 - \Delta G_0^0), \quad (\text{V.8})$$

здесь  $\Delta G_0^\ddagger$  и  $\Delta G_0^0$  относятся к опорной реакции и являются величинами постоянными,  $\Delta G_i^\ddagger$  и  $\Delta G_i^0$  – относятся к реакции, принадлежащей одной реакционной серии. Реакционная серия может состоять из группы родственных (однотипных) реакций, проводимых на одном катализаторе, или из одной реакции, проводимой на разных, близких по строению и составу катализаторах. Обозначив  $\Delta G_0^\ddagger - \rho\Delta G_0^0 = A$ , получаем

$$\Delta G_i^\ddagger = A + \rho\Delta G_i^0, \quad (\text{V.9})$$

где  $\Delta G_0^\ddagger$  – изменение энергии Гиббса активации каталитической реакции,  $\Delta G_i^0$  – стандартное изменение энергии Гиббса. Учитывая, что  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  и  $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$ , получаем

$$\Delta H^\ddagger = A + \rho\Delta H^0 + T(\Delta S^\ddagger - \rho\Delta S^0). \quad (\text{V.10})$$

Величина  $\Delta S$  обычно на три порядка меньше  $\Delta H$ , поэтому допустим, что  $(\Delta S^\ddagger - \rho\Delta S^0) \approx 0$ . С учетом этого допущения получим выражение, называемое эмпирическим соотношением Бренстеда-Поляни:

$$\Delta H^\ddagger = A + \rho\Delta H^0, \quad (\text{V.11})$$

где  $\Delta H^\ddagger$  – энтальпия активации, практически равная энергии активации каталитической реакции;  $\Delta H^0$  – стандартный тепловой эффект реакции – термодинамическая величина, одинаковая как для каталитической, так и для некаталитической реакции.

Используя уравнения Аррениуса:

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + B$$

и уравнение изобары:

$$\ln K = -\frac{\Delta H_0^0}{RT} + B'$$

уравнение (V.11) можно преобразовать к виду:

$$\ln k = \text{const} + \rho \ln K^0, \quad (\text{V.12})$$

где  $k$  – константа скорости каталитической реакции;  $K^0$  – стандартная константа равновесия этой же реакции.

Значение соотношений линейности (V.11 и V.12) состоит в том, что они устанавливают связь между кинетическими и термодинамическими параметрами. Соблюдение приведенных соотношений показано на большом экспериментальном материале.

Каталитические реакции классифицируются по разным признакам. В зависимости от фазового состояния катализатора и реагентов различают гомогенный и гетерогенный катализ. В гомогенном катализе катализатор и реагенты находятся в одной фазе, обычно в жидком растворе или в газовой смеси. Разновидностью гомогенного катализа является ферментативный катализ. Ферменты – высокомолекулярные вещества белковой природы, размеры макромолекул которых достигают коллоидной степени дисперсности  $\sim 1$  нм. В гетерогенном катализе катализатор, как правило, является твердым пористым телом, а реагенты находятся в газовой или жидкой фазе.

Гетерогенно-каталитические реакции обычно протекают по отдельному (стадийному) механизму, в гомогенном катализе может проявляться как отдельный, так и слитный механизм, причем последний особенно характерен для ферментативного катализа.

Как было отмечено выше, в разделе «Кинетика реакций в растворах», химические реакции можно разделить на две большие группы: гомолитические, протекающие с разрывом старых и образованием новых электронных пар, и гетеролитические – донорно-акцепторное взаимодействия. Следуя этой классификации, каталитические реакции в зависимости от их механизма также можно разделить на две группы:

1) реакции, протекающие по механизму окислительно-восстановительного катализа (гомолитический катализ);

2) реакции, протекающие по механизму координационного катализа (гетеролитический катализ).

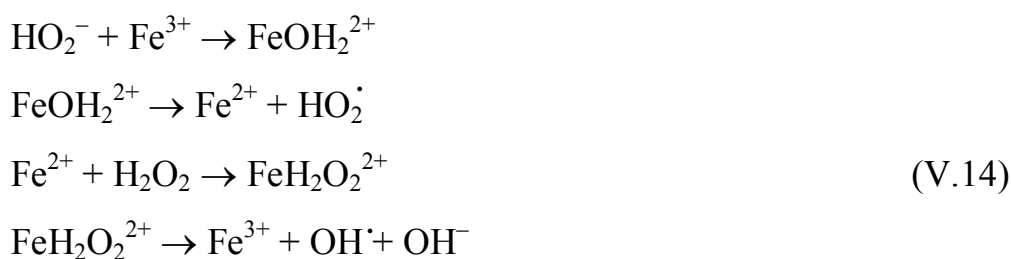
Внутри этой группы следует выделить подгруппы:

- а) металлокомплексный катализ;
- б) ферментативный катализ;
- в) кислотно-основной катализ.

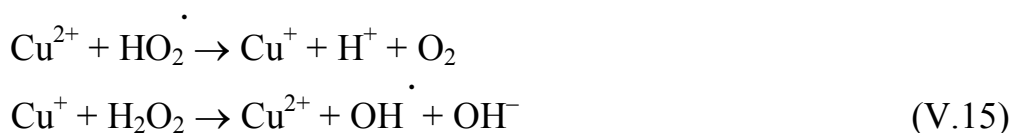
Можно полагать, что за пределами данной классификации остаются автокатализ и катализ цепных реакций. Однако детальное рассмотрение этих процессов показывает, что и они находят свое место в рамках предлагаемой классификации. Примером автокатализа является ускорение реакции окисления железа II перманганатом в кислой среде, обусловленное ионами  $Mn^{2+}$ , являющимися продуктом реакции:



В цепных реакциях каталитический эффект может проявляться в стадиях инициирования и продолжения цепи. Так, например, цепное разложение  $H_2O_2$  ускоряется микроколичествами ионов  $Fe^{3+}$  по схеме:



Продолжение цепи разложения  $H_2O_2$  ускоряют ионы  $Cu^{2+}$ :



Реакции, в которых стадии инициирования и продолжения цепи происходят каталитически, называются цепно-каталитическими.

Как видим, во всех приведенных примерах происходят превращения в системах  $Mn(II)/Mn(VII)$ ;  $Fe(II)/Fe(III)$  и  $Cu(II)/Cu(I)$ . Это дает основание отнести приведенные процессы к окислительно-восстановительному катализу. Между отдельными группами реакций в рамках предлагаемой классифика-

ции не существует четких границ. Так, многие реакции, протекающие по окислительно-восстановительному механизму, включают стадии комплексообразования между катализатором и реагентами и, наоборот, металлокомплексный катализ часто сопровождается окислительно-восстановительными процессами.

### 3. Кинетика гомогенного катализа.

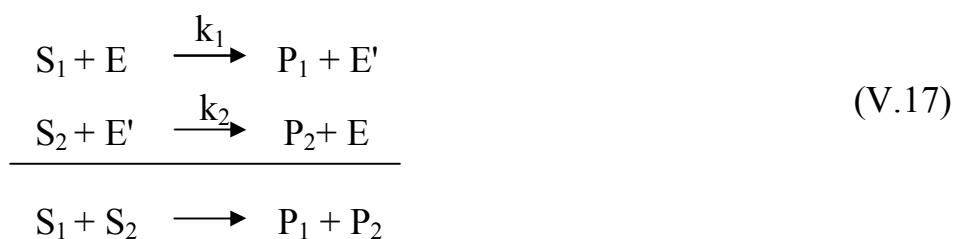
#### Окислительно-восстановительный катализ. Координационный катализ

Рассмотрим типичные случаи протекания гомогенно-каталитических реакций.

**Окислительно-восстановительный механизм** (другое название - механизм взаимокompенсирующих реакций). По этому механизму протекают реакции, катализируемые ионами металлов переменной валентности. Такие реакции находят применение в гидрометаллургии. Примером является процесс купрокатализа – ускорение реакции  $V^{2+}$  с  $Fe^{2+}$  ионами меди:



В общем виде:



здесь  $S_1$  и  $S_2$  – исходные вещества,  $P_1$  и  $P_2$  – продукты,  $E$  и  $E'$  соответственно окисленная и восстановленная формы катализатора.

Кинетические уравнения всех каталитических реакций выводятся с помощью метода квазистационарных концентраций (КСК). Согласно этому методу

$$\frac{dc_{E'}}{dt} = k_1 c_{S_1} c_E - k_2 c_{S_2} c_{E'} = 0. \quad (V.18)$$

Общая концентрация катализатора



$$c_{E_0} = c_{E'} + c_E. \quad (V.19)$$

После подстановки (V.19) в (V.18) и алгебраических преобразований получаем выражение для квазистационарной концентрации восстановленной формы катализатора:

$$c_{E'} = \frac{k_1 c_{S_1} c_{E_0}}{k_1 c_{S_1} + k_2 c_{S_2}}. \quad (V.20)$$

В стационарном режиме скорости обеих стадий процесса одинаковы, поэтому скорость реакции выражаем по продукту  $P_2$ :

$$\frac{dc_{P_2}}{dt} = k_2 c_{S_2} c_{E'}, \quad (V.21)$$

окончательно:

$$r = \frac{dc_{P_2}}{dt} = \frac{k_1 k_2 c_{E_0} c_{S_1} c_{S_2}}{k_1 c_{S_1} + k_2 c_{S_2}}. \quad (V.22)$$

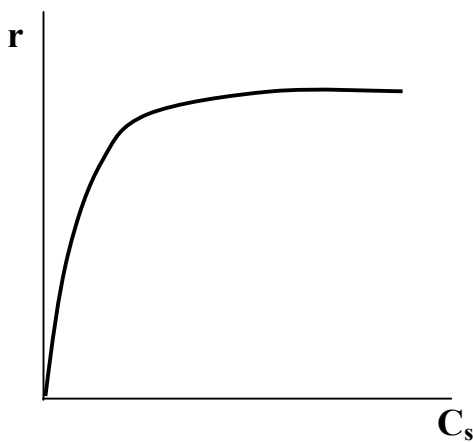


Рис.28. Зависимость скорости каталитической реакции от концентрации исходного реагента  $S_1$  исходного реагента при  $C_{S_1} \ll C_{S_2}$ :

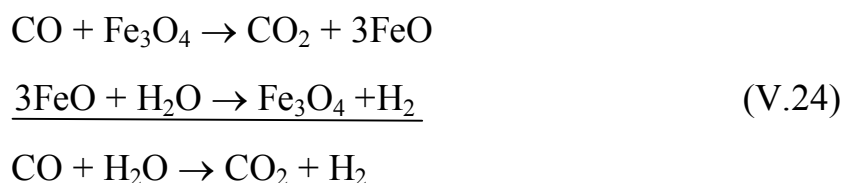
$$r = k_1 c_{E_0} c_{S_1} \quad (V.23)$$

скорость реакции прямо пропорциональна концентрации реагента. При высокой концентрации реагента  $C_{S_1} \gg C_{S_2}$  концентрация  $S_1$  остается практически постоянной, и кинетическая кривая переходит в прямую, параллельную

Согласно (V.22) скорость реакции прямо пропорциональна общей концентрации катализатора. Такая зависимость характерна для всех гомогенно-каталитических, в том числе и ферментативных реакций. Зависимость скорости от концентраций реагентов описывается кривой, представленной на рис.28.

При низкой концентрации

оси абсцисс. Аналогичный вид имеет и зависимость скорости от  $C_S$ . Если одна из стадий каталитического процесса является лимитирующей, (например, когда  $k_1 \ll k_2$ ), то кинетическое уравнение принимает вид (V.23), и прямая пропорциональная зависимость сохраняется практически до полного исчезновения одного из реагентов. Этот механизм наблюдается также и в некоторых гетерогенно-каталитических реакциях. Например, реакция конверсии окиси углерода с водяным паром на катализаторе  $Fe_3O_4$  протекает по схеме:

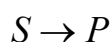


Здесь  $3FeO$  – условное обозначение поверхностного промежуточного соединения.

### Координационный механизм катализа

#### а) Металлокомплексный и ферментативный катализ

Этому механизму соответствуют многочисленные варианты стадий образования и разрушения промежуточных соединений, протекающих через разнообразные переходные состояния. Причем наряду со стадийным возможен и слитный механизм катализа. Чтобы познакомиться с принципом описания кинетики реакции, протекающей по координационному механизму, рассмотрим простейшую мономолекулярную реакцию:



в присутствии катализатора  $E$ :



Здесь общая концентрация катализатора равна сумме концентраций свободной и связанной формы:

$$c_{E_0} = c_E + c_{SE}. \quad (V.26)$$

Применив метод квазистационарных концентраций:

$$\frac{dc_{SE}}{dt} = k_1 c_S c_E - k_{-1} c_{SE} - k_2 c_{SE} = 0 \quad (\text{V.27})$$

и учитывая условие материального баланса по катализатору (V.26), получим следующие выражения:

$$c_{SE} = \frac{k_1 c_{E_0} c_S}{k_1 c_S + k_{-1} + k_2}, \quad (\text{V.28})$$

$$r = \frac{dc_p}{dt} = \frac{k_1 k_2 c_{E_0} c_S}{k_1 c_S + k_{-1} + k_2} \quad (\text{V.29})$$

или

$$r = \frac{k_2 c_{E_0}}{1 + \frac{k_{-1} + k_2}{k_1 c_S}}. \quad (\text{V.30})$$

Последнее выражение получило название уравнения Михаэлиса-Ментен. Оказалось, что уравнением Михаэлиса-Ментен описывается кинетика разнообразных реакций катализа ферментами, металлокомплексами, кислотами и щелочами, органическими соединениями. Его в качестве первого приближения можно применять и для описания кинетики более сложных, например, бимолекулярных реакций в начальный период их протекания. В последнем случае прибегают к приему искусственного понижения порядка методом избытка.

В связи с широким применением уравнения Михаэлиса-Ментен, остановимся на его анализе более подробно. Согласно этому уравнению скорость реакции прямо пропорциональна общей концентрации катализатора. Зависимость скорости от концентрации исходного реагента  $c_s$  описывается кривой, подобной той, которая показана на рис.28 для окислительно-восстановительного механизма. При малой величине  $c_s$

$$\frac{k_{-1} + k_2}{k_1 c_s} \gg 1,$$

и тогда

$$r = \frac{k_1 k_2 c_{E_0} c_S}{k_{-1} + k_2} \quad (\text{V.31})$$

имеет прямо пропорциональную зависимость  $r$  от  $c_S$ . При высокой концентрации исходного вещества:

$$\frac{k_{-1} + k_2}{k_1 c_S} \ll 1, \quad (\text{V.32})$$

из (V.30) получаем

$$r_m = k_2 \cdot c_{E_0}, \quad (\text{V.33}),$$

скорость реакции максимальна и не зависит от концентрации исходного вещества. Константа

$$\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} = K_M \quad (\text{V.34})$$

получила название константы Михаэлиса. Эту величину легко определить из опытных данных. Для этого уравнение (V.30) преобразуют к линейному виду (анаморфоза Лайнуивера-Берка):

$$\frac{1}{r} = \frac{K_M}{r_m c_S} + \frac{1}{r_m}. \quad (\text{V.35})$$

В координатах  $1/r - 1/c_S$  получают линейную зависимость, по которой легко определяется  $K_M$  и  $r_m$ , а зная  $r_m$ , по уравнению (V.33) вычисляют  $k_2$ . Расчеты показывают, что обычно  $k_2 \ll k_{-1}$ . В этом случае уравнение Михаэлиса-Ментен приобретает следующий вид:

$$r = \frac{k_2 c_E}{1 + \frac{1}{K_C c_S}}, \quad (\text{V.36})$$

где  $K_c = k_1/k_{-1}$  – константа равновесия стадии образования промежуточного соединения SE.  $K_c$  является малой величиной, так как равновесие первой стадии смещено в левую сторону. В этом случае

$$\frac{1}{K_c c_s} \gg 1,$$

и уравнение (V.36) приобретает вид:

$$r = k_2 K_c c_E c_s. \quad (\text{V.37})$$

Отметим, что выражение (V.37) можно также легко получить методом квазиравновесного приближения. В случае соблюдения соотношения (V.37) промежуточное соединение SE быстро образуется, но медленно распадается ( $k_2 \ll k_{-1}$ ), причем равновесная (точнее, квазиравновесная) концентрация SE – невелика. Соединение, обладающее такими свойствами, называется промежуточным соединением Аррениуса. Через промежуточные соединения Аррениуса протекают реакции металлокомплексного катализа, в частности, реакция разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  в присутствии катализаторов  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$  и др. (каталазное разложение), подробно исследованная Н.И. Кобозевым.

На примере реакции каталазного разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  можно проиллюстрировать условность деления механизмов катализа на окислительно-восстановительный и координационный. Первой стадией каталазного разложения перекиси водорода:



в присутствии  $\text{MoO}_4^{2-}$  является образование перекисного соединения  $\text{MoO}_6^{2-}$ , в котором степень окисления центрального атома остается постоянной, равной +6. Связь между перекисной группировкой – O – O – и Mo(VI) является координационной. Никакого попеременного окисления-восстановления Mo(VI) в ходе каталитического процесса не происходит. С этой точки зрения механизм катализа не является окислительно – восстановительным. С другой стороны, присоединение и затем отщепление атомной перекисной группировки – O – O – можно рассматривать как окисление-восстановление. По-

этому ряд авторов [21] относят каталазное разложение пероксида водорода к окислительно-восстановительному катализу.

Продолжим анализ уравнения Михаэлиса-Ментен. Допустим, что в уравнении (V.30)  $k_2 \gg k_{-1}$ . Учтем, что в этом случае соблюдается также неравенство  $k_2 \gg k_{-1}$ , так как  $K_c = k_1/k_{-1}$  продолжает оставаться малой величиной. Пренебрегая величиной  $k_{-1}$  по сравнению с  $k_2$  и считая, что  $k_2/k_1c_S \gg 1$ , получаем

$$r = k_1 c_{E_0} c_S \quad (\text{V.38})$$

В данном случае промежуточное соединение SE будет медленно образовываться (стадия I каталитического процесса – лимитирующая), но быстро разрушаться. Такое соединение называется промежуточным соединением Вант-Гоффа. Через промежуточное соединение Вант-Гоффа протекают реакции кислотно-основного катализа.

#### **б) Кислотно-основной катализ**

Разновидности механизмов каталитических кислотно-основных реакций зависят от типа кислот или оснований, выступающих в роли катализаторов.

По Бренстеду кислотой является вещество, способное отдавать протоны – донор протонов (HCl, CH<sub>3</sub>COOH, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, H<sub>2</sub>O, ROH), а основаниями – акцептор протонов (Cl<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, NH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, RO<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O). Льюисом была предложена более широкая классификация. Кислотой по Льюису, будет любое вещество, способное присоединять пару электронов. Кислотами Льюиса являются все кислоты Бренстеда и дополнительно к ним такие вещества, как BF<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, HgCl<sub>2</sub>, SnCl<sub>4</sub>. В число оснований по Льюису входят все основания Бренстеда плюс NH<sub>3</sub>, RN<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>CO и др. Таким образом, как по Бренстеду, так и по Льюису кислота должна иметь вакантную высоко расположенную орбиталь, а основание – высокорасположенную занятую молекулярную орбиталь. Иначе говоря, кислота это электрофильный реагент, а основание – нуклеофильный реагент.

В соответствии с приведенной классификацией различают следующие виды кислотно-основного катализа:

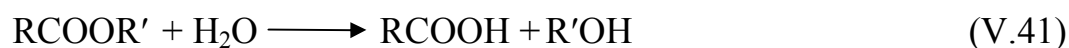
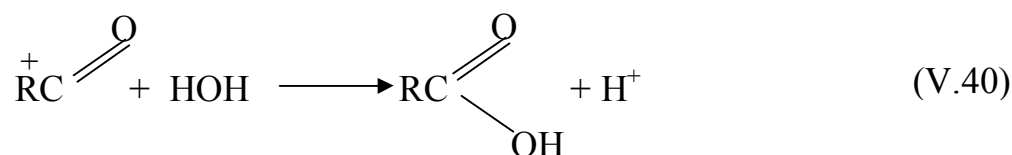
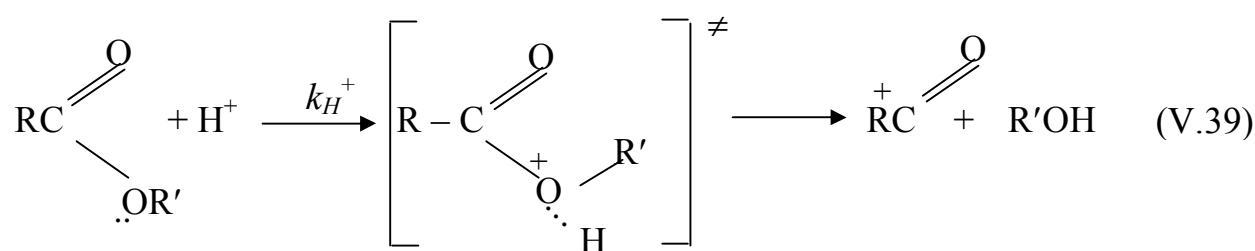
- 1) специфический кислотный катализ (катализатор -  $H^+$  или  $H_3O^+$ );
- 2) специфический основной катализ (катализатор -  $OH^-$ );
- 3) специфический кислотно-основной катализ (в разных стадиях каталитического процесса участвуют как  $H^+$ , так и  $OH^-$ );
- 4) общий кислотный катализ (катализатор – любая кислота Бренстеда, за исключением  $H^+$ );
- 5) общий основной катализ (катализатор – любое основание Бренстеда, за исключением  $OH^-$ );
- 6) общий кислотно-основной катализ (катализатор – любое основание или кислота Бренстеда, за исключением  $H^+$  и  $OH^-$ );
- 7) электрофильный, нуклеофильный катализ и электрофильно-нуклеофильный катализ (катализатор – кислота или основание Льюиса или и то, и другое, но участвующие в разных стадиях одного и того же процесса);
- 8) иногда наблюдается так называемый пушпульный механизм катализа. Если в кислотно-основном механизме кислота и основание поочередно участвуют в следующих друг за другом или параллельно протекающих стадиях, то в пушпульном механизме кислота и основание одновременно атакуют молекулу субстрата с разных концов, на которых находятся соответствующие реакционноспособные группы.

Механизм и кинетика кислотно-основного катализа интенсивно изучаются, начиная с 20-х годов XX в. вплоть до настоящего времени.

Согласно Лаури (1925 – 1928 гг.) и результатам позднейших исследований кислотно-основной катализ обусловлен поочередным взаимодействием молекулы реагента с кислотой и основанием, причем в качестве донора или акцептора протонов могут участвовать как молекулы катализатора, так и растворителя (чаще всего это молекулы воды). Промежуточные соединения субстрата с молекулами катализатора образуются через переходные состояния (активированные комплексы). Существенно, что при движении активи-

рованного комплекса вдоль координаты реакции в нем происходит, по образному выражению Лаури, – «внутренний электролиз» – перемещение электрических зарядов от одной функциональной группы к другой. Все кислотно-основные каталитические реакции протекают через образование и разрушение промежуточных соединений Вант-Гоффа, которые медленно образуются, но быстро разрушаются. Лимитирующей является стадия образования промежуточного соединения. Помимо катализатора в образовании промежуточных продуктов могут участвовать ионы, принадлежащие растворителю (в случае воды это  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ ). При одновременном действии нескольких катализаторов результирующая скорость равна сумме скоростей реакций образования отдельных промежуточных продуктов. Все эти положения отражены в теории кислотно-основного катализа, разработанной Е.И. Шпитальским и развиты в последующих исследованиях.

Рассмотрим типичные примеры реакций, протекающих по механизму кислотно-основного катализа. Примером специфического кислотного катализа является реакция омыления сложных эфиров, протекающая по механизму Дея и Ингольда (упрощенная схема):



Согласно этой схеме частицы  $\text{H}^+$  (точнее,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) осуществляют электрофильную атаку на нуклеофил – атом кислорода группы  $\text{OR}'$ . В возникшем переходном состоянии эффективный положительный заряд кислорода пере-



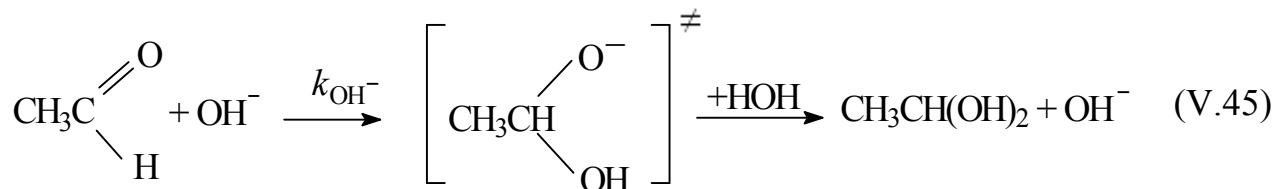
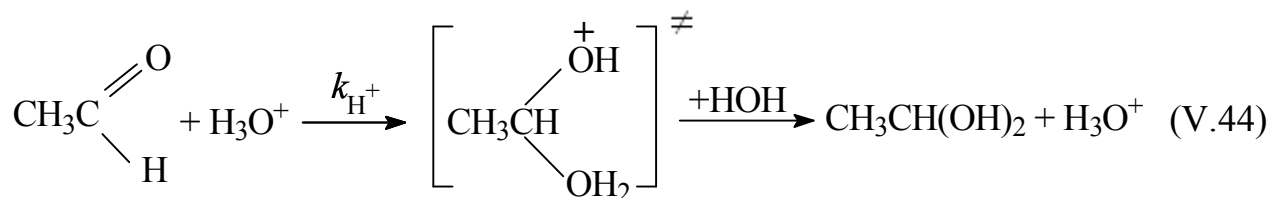
мещается к атому С, связь С – О разрывается, в результате чего возникает карбоний-катион  $RC = O$  и молекула спирта  $R'OH$ . Взаимодействие карбоний-катиона с водой (стадия V.40), который в данном случае выступает как сопряженное основание, приводит к образованию карбоновой кислоты и регенерации  $H^+$  ионов. Скорость реакции описывается в соответствии с уравнением (V.38) следующим выражением:

$$r_{H^+} = k_1 c_{H^+} c_{эф}. \quad (V.42)$$

Гидратация ацетальдегида

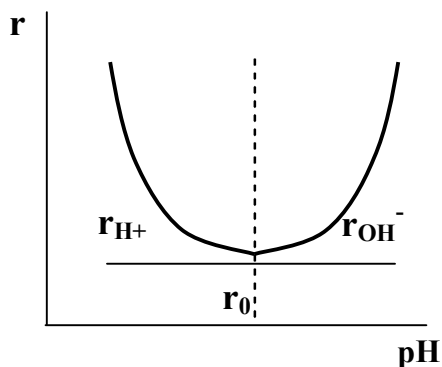


протекает по механизму специфического кислотно-основного катализа. Этой схеме соответствуют два параллельных маршрута:



Общая скорость складывается из скорости некаталитической реакции и реакций в присутствии  $H_3O^+$  и  $OH^-$ :

$$r = r_0 + r_{H^+} + r_{OH^-}, \quad (V.46)$$



$$r = (k_0 + k_{H^+} c_{H^+} + k_{OH^-} c_{OH^-}). \quad (V.47)$$

Для реакции кислотно-основного катализа характерна колоколообразная кривая зависимости скорости от pH среды (рис.29). При низких значениях pH реакция протекает преимущественно по кислотному

Рис.29. Зависимость скорости реакции от pH для кислотно-основного катализа

механизму, при высоких рН преобладает основной механизм. В нейтральной среде протекает некаталитическая реакция.

### **Применение гомогенного катализа**

Гомогенные катализаторы находят широкое применение в химической технологии и биотехнологии. Они играют большую роль в разнообразных биологических процессах. Важное положительное свойство гомогенных катализаторов заключается в их способности проявлять свое действие в «мягких» условиях (низкие температуры, давления, неагрессивная среда), не разрушая молекулярную и надмолекулярную структуру реагирующих веществ. Это свойство в наибольшей степени присуще ферментам (энзимам) – специфическим высокомолекулярным белковым телам, выполняющим свои функции в живых организмах. Практически все процессы жизнедеятельности организмов: дыхание, пищеварение, обмен веществ протекают под влиянием ферментов. В последние годы ферментативный катализ находит все более широкое применение в биотехнологических процессах – в пищевой и фармацевтической промышленности (например, гидролиз крахмала и целлюлозы, получение L-аспарагиновой кислоты).

В настоящее время существует более 20 крупнотоннажных производств, которые основаны на применении гомогенных катализаторов. Так, в органическом синтезе широко применяется катализ протонными кислотами –  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{ArSO}_2\text{OH}$ ,  $\text{HCOOH}$  и др., которые используются в процессах гидратации, дегидратации, этерификации, алкилирования, конденсации карбонильных соединений и т.д. [18]. Промышленные способы хлорирования и алкилирования ароматических соединений основаны на применении в качестве катализаторов кислот и оснований Льюиса – хлоридов железа и алюминия.

Особое место среди гомогенных катализаторов занимают металлокомплексы. Центральными атомами в металлокомплексных катализаторах обычно являются переходные металлы и металлы платиновой группы. В качестве лигандов используются молекулы, имеющие, наряду с заполненными, также

вакантные орбитали (моноксид углерода, олефины, фосфины и др.), которые могут взаимодействовать с заполненными орбиталями металла, образуя так называемые  $\pi$  – дативные связи. На применении металлокомплексных катализаторов основано производство ряда полимерных материалов. Так, в 1952 г. Циглером и Натта разработаны катализаторы на основе смесей хлоридов титана и этилалюминия:  $TiCl_4/C_2H_5AlCl_2$ , которые применяются для полимеризации этилена, пропилена, диенов. Процесс протекает в растворах бензола или толуола при атмосферном давлении и комнатной температуре.

Важное место в промышленности основного органического синтеза занимает также Вакер-процесс – каталитическое окисление олефинов кислородом воздуха, протекающее с образованием альдегидов, которые затем могут быть переведены в жирные кислоты. Синтез жирных кислот в значительной мере позволяет сократить расход природных растительных масел на технические цели. Вакер-процесс осуществляется на катализаторах состава  $PdCl_2 / CuCl_2$  в водном растворе  $HCl$  при температуре  $20 \div 60^{\circ} C$ .

К числу крупнотоннажных производств относится также гомогенно-каталитическое гидроформилирование олефинов, в котором при воздействии монооксида углерода и водорода получается смесь альдегидов, и многие другие процессы. [19,20]. Несмотря на ряд важных положительных качеств, таких как высокая активность, селективность, способность осуществлять каталитический процесс в мягких условиях, металлокомплексные катализаторы имеют ряд серьезных недостатков, что препятствует расширению направлений их технического применения. Главный из них обусловлен необходимостью отделения катализатора от продуктов реакции. Этот недостаток в меньшей степени относится к катализу кислотами и основаниями, поскольку стоимость последних относительно невелика. В случае металлокомплексного катализа разделение катализатора и продуктов является необходимым условием для практического осуществления процесса. Большие сложности вызывает также регенерация металлокомплексных катализаторов, необходимость которой усугубляется тем, что в состав катализаторов входят, как правило,

дорогостоящие благородные металлы. Тем не менее, работы в направлении совершенствования гомогенных и, в первую очередь, металлокомплексных катализаторов продолжаются. Перспективным направлением в этих работах является создание гетерогенизированных металлокомплексных катализаторов. Они занимают промежуточное положение между гомогенным и гетерогенными катализаторами. Гетерогенизированные металлокомплексные катализаторы называют также гибридными, закрепленными, иммобилизованными катализаторами. Приготовление таких катализаторов является довольно сложным процессом, включающим в себя присоединение цепочки  $\text{CH}_2$  – групп из 5-10 атомов углерода к инертному твердому носителю, обладающему достаточно развитой удельной поверхностью и стабильностью (активированный уголь, силикагель, поливинилхлорид, полистирол и др.). К другому концу углеводородной цепочки присоединяют группировку, образующую прочный комплекс с ионом металла-катализатора. Таким образом, ион металла как бы «плавает» в растворе около поверхности полимерного носителя, функционируя как гомогенный катализатор. В англоязычной научной литературе такие катализаторы называют заякоренными (anchored) или амфибийными (amphigeneous). [13]. Инертные носители применяются также и для закрепления ферментов. При этом получают иммобилизованные ферменты. Разработка и исследование методов приготовления и применения иммобилизованных катализаторов являются перспективным направлением химической кинетики, имеющим большое научное и практическое значение.

#### **4. Гетерогенный катализ.**

##### **Основные стадии гетерогенно-каталитического процесса**

Гетерогенные катализаторы представляют собой твердые пористые тела с высокоразвитой внутренней поверхностью. Активность гетерогенных катализаторов несколько ниже, чем гомогенных. Однако, по сравнению с гомогенными, гетерогенные катализаторы обладают важным преимуществом – при их использовании снимается проблема отделения катализатора от про-

дуктов реакции. Гетерогенный катализ широко применяется в химической технологии. Около 80 % всех химических производств основаны на каталитических процессах.

Гетерогенно-каталитические реакции проводят в двух вариантах. В первом реакционная смесь пропускается (прокачивается) через слой неподвижного катализатора. Во втором варианте суспензия катализатора перемешивается совместно с жидким раствором реагентов или поддерживается во взвешенном состоянии в «кипящем слое» движущимся снизу вверх потоком газа или жидкости. В гетерогенно-каталитических реакциях реакционным пространством является поверхность катализатора, в связи с чем, скорость реакции имеет размерность  $\text{моль} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$ . Основными характеристиками гетерогенных катализаторов являются их активность, определяемая скоростью реакции, отнесенной к единице массы или к единице внутренней поверхности катализатора (удельная каталитическая активность), и удельная поверхность, равная поверхности пор, приходящейся на единицу массы катализатора –  $S_{\text{уд}}$   $\text{м}^2/\text{г}$ . Величина удельной поверхности катализаторов колеблется в пределах от 10 до 500  $\text{м}^2/\text{г}$ .

В качестве гетерогенных катализаторов находят применение следующие вещества:

- 1) переходные металлы I подгруппы (Cu, Ag) и VIII группы (Fe, Ni, Co, Pt, Pd) периодической системы. Они применяются в процессах гидрирования, окисления, синтеза аммиака из  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2$ , окисления аммиака в производстве азотной кислоты;
- 2) оксиды металлов, являющиеся полупроводниками ( $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и др.) или смеси оксидов ( $\text{CuO} \cdot \text{CrO}_3$ ;  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{MoO}_3$ ). Область их применения – синтез метанола из  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ , конверсия  $\text{CO}$  с водяным паром, окисление сернистого ангидрида кислородом в производстве серной кислоты;
- 3) оксиды металлов типа  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  и их нейтральные и кислые соли, в том числе алюмосиликаты  $[(\text{Al}_2\text{O}_3)_m \cdot (\text{SiO}_2)_n \cdot (\text{H}_2\text{O})_x]$ , ионообменные смолы. В таких

катализаторах протекают реакции кислотного-основного катализа: дегидратация и гидратация, крекинг нефтяных фракций и др.;

4) бифункциональные катализаторы, являющиеся комбинацией оксида металла или носителя кислотного типа ( $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ) с переходными металлами или их оксидами, например смесь  $ZnO$  и  $Al_2O_3$ , применяемая для синтеза бутадиена 1,3 из этанола.

Из приведенных выше примеров видно, что по своему механизму гетерогенно-каталитические реакции, так же как и гомогенно-каталитические, могут быть разделены на две основные группы: окислительно-восстановительный и кислотно-основной (координационный) катализ, в том числе, металлокомплексный катализ (гомолитические и гетеролитические процессы соответственно).

Кинетика гетерогенно-каталитических реакций имеет существенные особенности. Они обусловлены тем, что в ходе реакции на гетерогенном катализаторе протекает два последовательных процесса: транспорт молекул к поверхности катализатора и химическая реакция на его поверхности. Эти два основных процесса можно разделить на следующие стадии:

- 1) внешняя диффузия – перемещение молекул реагентов из глубины газовой или жидкой фазы к внешней поверхности зерна (гранул) катализатора;
- 2) внутренняя диффузия – перемещение молекул реагентов через поры внутри зерна катализатора к внутренней поверхности пор;
- 3) адсорбция молекул реагентов на поверхности пор катализатора, заканчивающаяся образованием так называемых поверхностных (двумерных) соединений, являющихся интермедиатами каталитического процесса;
- 4) химическая реакция на поверхности между адсорбированными молекулами реагентов;
- 5) десорбция продуктов реакции в пространстве внутри пор катализатора;
- 6) обратная внутренняя, а затем внешняя диффузия продуктов реакции из пор в глубину жидкой или газовой фазы.

Кинетическая модель каталитического процесса должна учитывать все вышеперечисленные стадии. Разработка такой модели представляет очень сложную задачу. Однако обычно одна из последовательных стадий является лимитирующей. Это значительно упрощает задачу и делает возможным применение метода квазистационарных концентраций. Прежде чем ознакомиться с принципом разработки кинетической модели, кратко остановимся на основных законах, определяющих скорость отдельных стадий гетерогенной некаталитической реакции.

### *Диффузия*

Протекание диффузии может понизить скорость реакции за счет торможения доставки реагентов к внутренней поверхности зерна катализатора (диффузионное торможение). Влияние диффузии относят к макрокинетическим факторам, а математический аппарат, описывающий кинетику диффузии в условиях химической реакции, называют макрокинетикой. Если массоперенос происходит с постоянной скоростью, то есть в стационарных условиях, скорость диффузии описывается уравнением первого закона Фика:

$$\frac{dn}{Sdt} = -D \frac{dc}{dx}, \quad (\text{V.48})$$

где  $n$  - число молей реагента;  $t$  - время;  $S$  – площадь поверхности, через которую происходит диффузия,  $\text{м}^2$ ;  $D$  – коэффициент диффузии,  $\text{м}^2\text{с}^{-1}$ ;  $x$  – координата, вдоль которой протекает диффузионный поток,  $\text{м}$ ;  $c$  – концентрация диффундирующего вещества,  $\text{моль}\cdot\text{м}^{-3}$ .

Уравнение (V.48) можно применить как к внешней, так и к внутренней диффузии. При этом необходимо иметь в виду, что численные значения величин  $S$ ,  $D$  и  $dc/dx$  для внешней и внутренней диффузии будут различны. Однако для того чтобы произвести анализ влияния диффузии на скорость реакции на качественном уровне, можно сделать ряд грубых допущений и привести уравнение (V.48) к виду, пригодному для описания единого диффузионного процесса. Для этого рассмотрим схему распределения концентрации

реагента у внешней поверхности и внутри пористой гранулы катализатора (рис.30) [21].

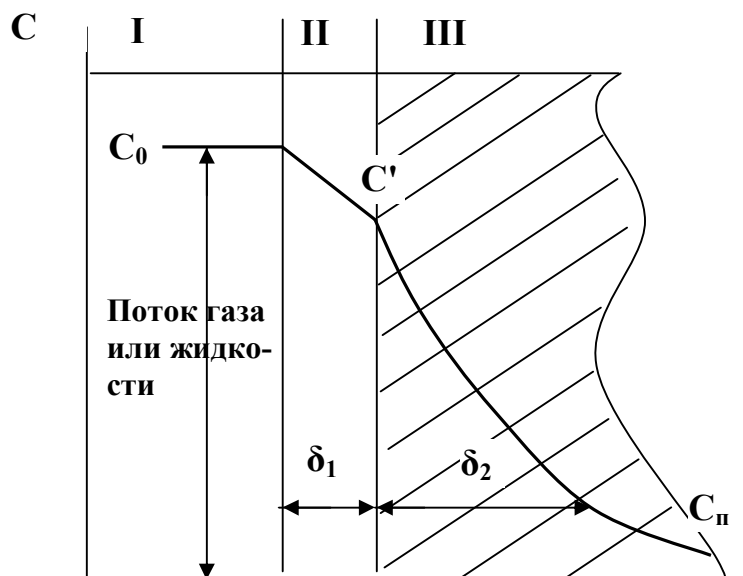


Рис.30. Изменение концентрации компонента (C) в процессе внешней и внутренней диффузии: I – газовая фаза; II – внешняя диффузия; III – внутренняя диффузия

Поток газа или жидкости, омывающий зерна (гранулы) катализатора, как правило, имеет турбулентный характер. Однако непосредственно вблизи внешней поверхности режим потока изменяется. Возникает неподвижная или ламинарно движущаяся пленка (зона II), слой Прандтля. В пределах этого слоя градиент концентрации  $dc/dx$  остается постоянной отрицательной величиной, поскольку диффузия протекает в направлении уменьшения концентрации. В том же направлении протекает диффузия и внутри пор катализатора (зона III). Скорость и коэффициент диффузии в порах зависят от их диаметра и формы. Для математического описания внутренней диффузии Я.Б. Зельдовичем была предложена псевдогомогенная модель зерна, согласно которой предполагается, что диффузионный поток, проходящий через все поры катализатора, характеризуется постоянной величиной эффективного коэффициента диффузии. Благодаря этому, градиент концентрации остается величиной постоянной.



В реальных условиях каталитического процесса при одновременном протекании массопереноса и химической реакции диффузионный поток может не достигать поверхности узких пор, расположенных в глубине зерна катализатора, так как молекулы реагента могут превратиться в продукты внутри пор, находящихся ближе к внешней поверхности. В этом случае степень использования поверхности катализатора будет меньше единицы:  $\eta < 1$ . В модели Я.Б. Зельдовича предлагается, что вся поверхность пор равнодоступна и  $\eta = 1$ . Несмотря на то, что псевдогомогенная модель зерна (теория равнодоступной поверхности) является очень упрощенной моделью, она находится в удовлетворительном согласии с опытными данными.

С целью дальнейшего упрощения задачи сделаем еще одно очень грубое допущение. Предположим, что как для внутренней, так и внешней диффузии градиент концентрации имеет одно и то же постоянное значение, чему соответствует постоянный эффективный коэффициент диффузии ( $D$ ). Это означает, что зависимость  $c = f(x)$  для зон II и III (на рис.30) будет описываться одной прямой линией с постоянным угловым коэффициентом  $dc/dx$ . Исходя из сделанного допущения, процесс массопереноса из глубины потока внутрь пор катализатора можно описать единым уравнением (V.48), записанным в следующем виде [22]:

$$\frac{dn}{Sdt} = + \frac{D_{\text{эф}}}{\delta_{\text{эф}}} (c_0 - c_n), \quad (\text{V.49})$$

где  $D_{\text{эф}}$  – эффективный коэффициент диффузии;  $\delta_{\text{эф}} = \delta_1 + \delta_2$  – толщина слоя, через который протекает диффузионный поток.

В уравнении (V.49)

$$\frac{dc}{dx} \approx \frac{c_n - c_0}{\delta_{\text{эф}}} < 0, \text{ тогда } (c_0 - c_n) > 0.$$

Обозначив  $D_{\text{эф}}/\delta_{\text{эф}} = \beta$  (эффективная константа скорости диффузии), получим

$$\frac{dn}{Sdt} = \beta(c_0 - c_n). \quad (\text{V.50})$$

## Адсорбция

В первых исследованиях гетерогенного катализа (Сабатье) предполагалось, что рост скорости реакции в присутствии гетерогенного катализатора вызван «сгущением» реагента, то есть повышением его концентрации вблизи поверхности катализатора за счет физической адсорбции. Это в соответствии с кинетическим законом действия масс вызывает повышение скорости реакции. Позднейшие исследования показали, что главной причиной катализа является химическое взаимодействие между реагентами и катализатором (хемосорбция), а физическая адсорбция является стадией, предшествующей этому взаимодействию.

Хемосорбция обусловлена возникновением химических связей, которые обладают свойством насыщаемости и малым радиусом действия (порядка нескольких ангстремов). Поэтому в результате хемосорбции на поверхности катализатора (адсорбента) возникает мономолекулярный слой реагента, а равновесие между катализатором и реагентом описывается уравнением изотермы адсорбции Лэнгмюра:

$$a = a_{\infty} \frac{bc}{1 + bc}, \quad (\text{V.51})$$

где  $a$  – количество адсорбированного вещества (адсорбата) – адсорбция, моль·м<sup>-2</sup>;  $a_{\infty}$  – предельная адсорбция, количество молей адсорбата, необходимое для покрытия поверхности адсорбента мономолекулярным слоем моль·м<sup>-2</sup>;  $c$  – концентрация адсорбата в объеме раствора, моль·м<sup>-3</sup> или моль·л<sup>-1</sup>\*;  $b$  – адсорбционный коэффициент.

Адсорбционный коэффициент  $b$  имеет физический смысл константы равновесия квазихимической реакции:



Так же как и любая константа равновесия, величина коэффициента  $b$  определяется энергетическим и энтропийным фактором:

---

\*) При адсорбции из газовой фазы вместо  $c$  в уравнении Лэнгмюра стоит  $p$  – парциальное давление.

$$b = e^{-\frac{\Delta H_{adc}}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta S_{adc}}{R}} \quad (V.53)$$

Уравнение (V.51) выведено, исходя из предположения, что поверхность адсорбента геометрически и энергетически однородна. В действительности на поверхности существуют шероховатости: впадины и выступы – активные центры, имеющие различную адсорбционную способность. В элементарном изложении ограничимся допущением об адсорбции на однородной поверхности, когда адсорбционная способность всех активных центров одинакова.

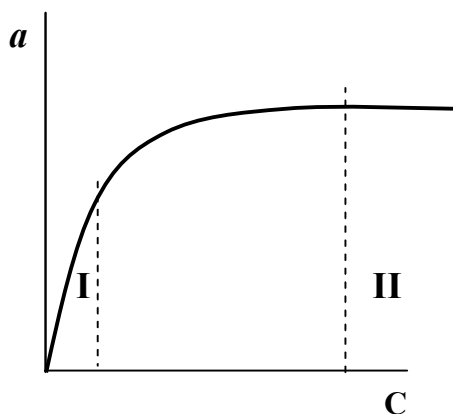


Рис.31. Изотерма адсорбции Лэнгмюра: I – область Генри ( $a=a_{\infty}bc$ ), II – область предельной адсорбции ( $a = a_{\infty}$ )

трации адсорбата

$$bc \ll 1, \quad (V.54)$$

и уравнение приобретает вид:

$$a = a_{\infty}bc, \quad (V.55)$$

адсорбция прямо пропорциональна концентрации адсорбата (область Генри).

При высоких значениях  $b$  или  $c$

$$bc \gg 1 \quad (V.56)$$

и

$$a = a_{\infty}$$

адсорбция достигает предельного значения и перестает зависеть от концентрации адсорбата. Изотерма адсорбции по Лэнгмюру представлена на рис.31.

Если в газовом или жидком растворе содержится не один, а несколько компонентов, способных к адсорбции, например, продукты реакции или различные молекулы реагентов, участвующих в бимолекулярной реакции, то

протекает конкурентная адсорбция. Так, для двухкомпонентной системы из веществ А и В, способных реагировать друг с другом на катализаторе, имеем

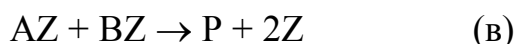
$$a_A = a_{A\infty} \frac{b_A c_A}{1 + b_A c_A + b_B c_B}, \quad (\text{V.57})$$

$$a_B = a_{B\infty} \frac{b_B c_B}{1 + b_A c_A + b_B c_B}. \quad (\text{V.58})$$

### **Химическая реакция**

Существует два основных механизма реакции с участием гетерогенного катализатора: Лэнгмюра-Гиншельвуда и Ридела-Или.

Рассмотрим эти механизмы на примере бимолекулярной реакции. По механизму Лэнгмюра-Гиншельвуда молекулы А и В сначала адсорбируются на катализаторе, в результате чего образуются поверхностные промежуточные соединения, реагирующие друг с другом:



здесь  $Z$  – обозначение активного центра на поверхности катализатора;  $AZ$  и  $BZ$  – промежуточные поверхностные соединения;  $P$  – продукт реакции.

Скорость реакции на поверхности катализатора, по предложению Лэнгмюра, выражается законом действующих поверхностей – аналогом закона действующих масс\*:

$$r = k_S \theta_A \theta_B, \quad (\text{V.60})$$

где  $k_S$  – константа скорости реакции на поверхности катализатора.

$$\theta_A = \frac{a_A}{a_{\infty A}}, \quad \theta_B = \frac{a_B}{a_{\infty B}} \quad (\text{V.61})$$

– доли занятой поверхности, соответственно молекулами А и В.

---

\*) Индекс «S» от англ. surface – поверхность

В механизме Ридела-Или (ударный механизм) адсорбируется только одна из реагирующих молекул (например, А). Молекула второго реагента (В) сталкивается с адсорбированной молекулой А:



В квазистационарном режиме

$$r = k_s \theta_A c_B. \quad (\text{V.63})$$

### 5. Кинетика мономолекулярной гетерогенно-каталитической реакции, протекающей в кинетической и диффузионной области

Базируясь на рассмотренных положениях и упрощающих допущениях получим выражение для скорости мономолекулярной реакции,



учитывающее влияние диффузии.

Реакция протекает по механизму:



Пусть лимитирует вторая стадия и при этом исходный реагент А имеет малую адсорбцию:

$$a_A = a_\infty b c_{II}. \quad (\text{V.66})$$

Здесь  $c_{II}$  – концентрация А в растворе внутри поры катализатора.

Тогда скорость реакции на поверхности поры катализатора будет равна:

$$r = k_s \theta, \quad (\text{V.67})$$

где 
$$\theta = \frac{a}{a_\infty} = b c_{II}$$

или 
$$r = k_s b c_{II}. \quad (\text{V.68})$$

Обозначим  $k_s b = k_{xp}$  – константа скорости реакции на поверхности катализатора. Таким образом, скорость каталитической реакции равна

$$r = k_{xp}c_{II} \quad (\text{V.69})$$

В стационарном режиме скорость диффузии (V.50) равна скорости реакции на поверхности катализатора:

$$\frac{dn}{sdt} = r$$

Поэтому в соответствии с (V.50) и (V.69) имеем

$$\beta(c_0 - c_{II}) = k_{xp}c_{II} \quad (\text{V.70})$$

Тогда из (V.70) получим следующее выражение для стационарной концентрации вещества А, находящегося в растворе внутри поры катализатора:

$$c_{II} = \frac{\beta c_0}{k_{xp} + \beta} \quad (\text{V.71})$$

Подставляя (V.71) в (V.69), окончательно получаем

$$r = \frac{k_{xp} \cdot \beta}{k_{xp} + \beta} \cdot c_0 \quad (\text{V.72})$$

Введем обозначение:

$$k_{эф} = \frac{k_{xp} \cdot \beta}{k_{xp} + \beta} \quad (\text{V.73})$$

$k_{эф}$  – эффективная константа скорости гетерогенно-каталитической реакции.

Возможны три режима протекания реакции:

1.  $k_{xp} \ll \beta$ , тогда, как видно из (V.73),

$$k_{эф} \approx k_{xp} \quad (\text{V.74})$$

Реакция протекает в кинетической области (точнее во внутрикинетической области, так как возможна еще внешнекинетическая область). Лимитирующей стадией является химическая реакция, протекающая на внутренней поверхности пор катализатора.

2.  $k_{xp} \gg \beta$ , тогда, как видно из (V.73),

$$k_{эф} = \beta \quad (\text{V.75})$$

Реакция протекает в диффузионной области, когда лимитирующей стадией является массоперенос молекул реагента к внутренней поверхности пор катализатора\*.

3. Если численные значения  $k_{xp}$  и  $\beta$  будут величинами одного порядка, кинетика реакции описывается полным уравнением (V.72). Режим, соответствующий такому соотношению констант, называют переходной областью.

Выражение (V.73) можно представить в следующем виде:

$$\frac{1}{k_{эф}} = \frac{1}{k_{xp}} + \frac{1}{\beta} \quad (V.76)$$

Последнее выражение аналогично формуле, определяющей электрическое сопротивление цепи, составленной из двух последовательно соединенных проводников. Такой же вид имеет выражение для гидравлического сопротивления системы из двух последовательно соединенных труб разного сечения. Таким образом, наблюдается полная аналогия математического описания систем, включающих последовательные стадии, независимо от физической сущности протекающих процессов. Поэтому величину  $1/\beta$  принято называть диффузионным сопротивлением, а  $1/k_{xp}$  – химическим сопротивлением.

Протекание реакции в той или иной макрокинетической области определяется различными факторами: температурой, скоростью потока жидкости или газа, омывающего зерна катализатора, размерами зерен, диаметром и формой пор зерен катализатора.

Влияние температуры проявляется в изменении констант скоростей  $k_{xp}$  и  $\beta$ . Температурная зависимость обеих величин описывается уравнением Аррениуса:

$$k_{x.p} = k_0 e^{-\frac{E_{xp}}{RT}} \quad \beta = \beta_0 e^{-\frac{E_d}{RT}} \quad (V.77)$$

---

\* Более строгое математическое описание показывает, что возможно существование внешнедиффузионной и внутридиффузионной области, когда лимитирует соответственно внешняя или внутренняя диффузия.

Энергия активации химической реакции ( $E_{xp}$ ) (~50–100 кДж/моль) на порядок выше энергии активации диффузии ( $E_{\delta}$ ) (~10 кДж/моль).

Из рис.32, на котором показаны температурные зависимости  $k_{xp}$  и  $\beta$ , соответствующие уравнению (V.77), видно, что при низких температурах  $k_{xp} < \beta$  – реакция протекает в кинетической области, при высоких температурах  $k_{xp} > \beta$  – реакция протекает в диффузионной области.

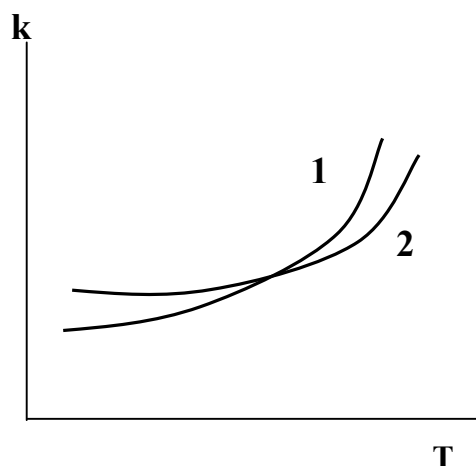


Рис.32. Температурные зависимости констант скоростей гетерогенно-каталитической реакции: 1 –  $k_{xp}$ , 2 –  $\beta$

Переход из кинетической в диффузионную область можно также проследить выразив величину эффективной энергии активации  $E_{\text{эф}}$  через энергии активации химической реакции и диффузии. Для этого прологарифмируем уравнение (V.73) и возьмем первые производные по температуре от обеих частей уравнения:

$$\frac{d \ln k_{\text{эф}}}{dT} = \frac{d \ln k_{xp}}{dT} + \frac{d \ln \beta}{dT} - \frac{d \ln(k_{\text{эф}} + \beta)}{dT} .$$

Учитывая, что в соответствии с уравнением Аррениуса  $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$ , после подстановок и элементарных преобразований получим

$$E_{\text{эф}} = E_{xp} + E_{\delta} - \frac{E_{xp}k_{xp} + E_{\delta}\beta}{k_{xp} + \beta} . \quad (\text{V.78})$$

Из (V.78) видно, что для кинетической области ( $k_{xp} \ll \beta$ )  $E_{\text{эф}} = E_{xp}$ , для диффузионной области ( $\beta \ll k_{xp}$ )  $E_{\text{эф}} = E_{\delta}$ .

Согласно уравнению Аррениуса

$$\ln k_{\text{эф}} = -\frac{E_{\text{эф}}}{RT} + \text{const} . \quad (\text{V.79})$$



Используя уравнение (V.78) и (V.79), построим график зависимости  $\ln k_{эф}$  от  $1/T$  (рис.33). График состоит из трех участков: I – диффузионная область (низкая энергия активации и соответственно малый угловой коэффициент  $\operatorname{tg}\alpha = E/R$ ), III – кинетическая область, II – переходная область.

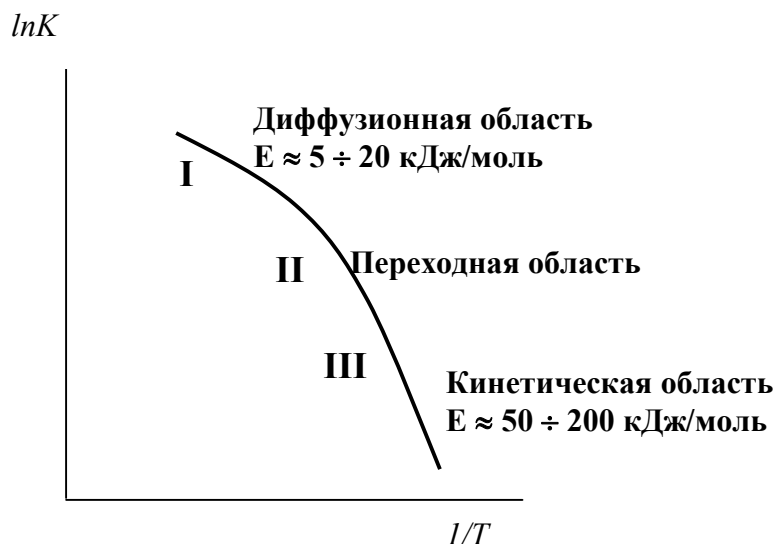


Рис.33. Зависимость эффективной константы скорости ( $k_{эф}$ ) гетерогенно-каталитической реакции от обратной температуры ( $1/T$ ): I – диффузионная, II – переходная, III – кинетическая область

Рис.33 дает схематическое изображение зависимости  $\ln k_{эф}$  от  $1/T$ . В действительности переход из одной области в другую происходит плавно, и для гетерогенно каталитической реакции линейная зависимость в широком диапазоне температуры не соблюдается. Для достижения

максимальной производительности реактора, в котором осуществляется каталитическая реакция, необходимо уменьшить или устранить полностью диффузионное торможение, то есть перевести реакцию в кинетическую область. С этой точки зрения снижение температуры не дает желаемого результата, так как в этом случае переход в кинетическую область вызывает падение скорости реакции и как следствие уменьшение производительности аппарата. Снятие внешедиффузионного торможения можно осуществить, увеличивая скорость потока жидкости или газа, омывающего зерна катализатора. Возрастание скорости потока вызывает снижение толщины ламинарной пленки  $\delta$  вблизи гранул катализатора (рис.30) и в соответствии с уравнением (V.49) приводит к росту константы скорости внешней диффузии:

$$\beta_{внеш} = -\frac{D_{внеш}}{\delta_1} \quad (V.80)$$

Снижения внутридиффузионного торможения возможно достигнуть путем дробления зерен катализатора. Уменьшение размеров зерна приводит к снижению эффективной толщины слоя  $\delta_2$ , через который происходит внутренняя диффузия (рис.30). Следствием этого будет возрастание константы скорости внутренней диффузии:

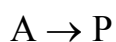
$$\beta_{внутр} = \frac{D_{внутр}}{\delta_2} \quad (V.81)$$

и увеличение степени использования внутренней поверхности пор катализатора  $\eta$ . Такой же результат можно получить, применяя катализатор с зернами повышенной пористости, то есть с более широкими и менее извилистыми порами.

При экспериментальном исследовании кинетики гетерогенно-каталитических реакций важное значение имеет исключение влияния макрокинетических факторов и проведение реакции в кинетической области. В свете вышеизложенного о наличии или отсутствии влияния макрокинетических факторов можно судить по данным о величине скорости реакции при различной температуре, скорости потока, размерах и пористости зерен катализатора, а также по величине энергии активации.

Выше было отмечено, что существенное влияние на скорость гетерогенно-каталитической реакции оказывает хемосорбция реагентов. Хемосорбция как стадия процесса аналогична стадии образования промежуточных соединений в гомогенном катализе, с другой стороны, установление хемосорбционных равновесий между катализатором и реагентами усложняет кинетику каталитических реакций. В частности, вызывает изменение порядка реакции при изменении концентраций реагентов.

Рассмотрим кинетическую модель простейшей мономолекулярной реакции (схема V.65), протекающей в кинетической области:



В этом случае концентрация реагента А в газовой или жидкой фазе внутри поры катализатора будет равна его концентрации в глубине раствора, омывающего зерна катализатора (рис.30):

$$c_{II} = c_0 . \quad (V.82)$$

Скорость реакции на поверхности катализатора в соответствии с законом действующих поверхностей будет

$$r = k_S \cdot \theta , \quad (V.83)$$

где  $\theta$  – доля поверхности, занятой молекулами вещества А.

Если пренебречь адсорбцией продукта реакции и предположить, что адсорбция протекает на энергетически однородной поверхности (модель идеального адсорбированного слоя Лэнгмюра), а в ходе реакции поддерживается равновесие между адсорбентом и адсорбатом (катализатором), то величина  $\theta$  будет определяться уравнением изотермы мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра:

$$\theta = \frac{bc_0}{1 + bc_0} . \quad (V.84)$$

При этом скорость реакции будет равна:

$$r = k_S \frac{bc_0}{1 + bc_0} . \quad (V.85)$$

График функции  $r(c_0)$  (V.85) представлен на рис. 34.

При низких концентрациях реагента А или низких значениях адсорбционного коэффициента  $b$  –  $bc_0 \ll 1$

$$r = k_S bc_0 . \quad (V.86)$$

Соблюдается прямая пропорциональная зависимость (область Генри).

При высоких концентрациях реагента А или высоких значениях  $b$  –  $bc_0 \gg 1$

$$r = k_S ,$$

реакция имеет нулевой порядок по веществу А. Постоянство скорости реакции объясняется достижением предела адсорбции:  $a = a_\infty$ . Если величина  $bc_0$

сопоставима с единицей в знаменателе, концентрационная зависимость скорости

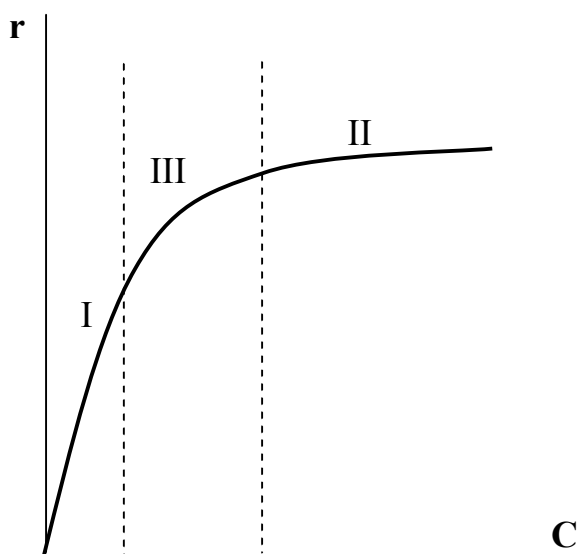


Рис.34. Зависимость скорости мономолекулярной гетерогенно-каталитической реакции от концентрации исходного реагента  $c_0$ : I – область Генри, II – область адсорбционного насыщения, III – переходная область

Как видим, даже в простейшем случае скорость одного и того же гетерогенно-каталитического процесса может довольно причудливо меняться в зависимости от значимости концентрационно-адсорбционных характеристик ( $c_0$  и  $b$ ).

Полезно отметить, что между уравнением для скорости гетерогенно-каталитической реакции (V.85), записанном в виде:

$$r = \frac{k_s}{1 + \frac{1}{bc_0}}, \quad (V.88)$$

и уравнением Михаэлиса-Ментен для скорости гомогенно-каталитической реакции (V.30):

$$r = \frac{k_s c_{E_0}}{1 + \frac{(k_{-1} + k_2)}{k_1} \cdot \frac{1}{c_s}}$$

наблюдается вполне очевидная аналогия. Эта аналогия становится еще более очевидной, если учесть, что в случае гетерогенного катализа концентрация катализатора (в данном случае масса катализатора на единицу объема системы) является величиной постоянной. Однако если скорость относить не к единице поверхности катализатора, а к его массе, приходящейся на единицу

описывается полным уравнением (V.85), которое можно заменить показательной функцией:

$$r = k_{эф} c^{1/n}, \quad (V.87)$$

где  $1/n < 1$ . Реакция имеет дробный порядок по концентрации реагента.

Как видим, даже в простейшем случае скорость одного и того же гетерогенно-каталитического процесса может довольно причудливо меняться в зависимости от значимости концентрационно-адсорбционных характеристик ( $c_0$  и  $b$ ).

объема реакционной системы, то можно говорить о прямой пропорциональности между скоростью реакции и количеством катализатора, так же как и в уравнении Михаэлиса-Ментен. Отмеченная аналогия не случайна. Она базируется на сходстве стадийных механизмов каталитических реакций.

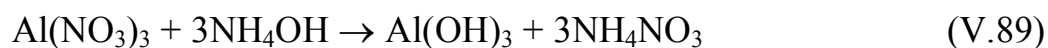
Реальные гетерогенно-каталитические реакции протекают на катализаторах с энергетически неоднородной поверхностью, в реакциях участвуют, как правило, не один, а не менее двух реагентов, причем продукты реакции обладают различной адсорбируемостью. В силу указанных причин невозможно построить универсальную модель кинетики гетерогенно-каталитической реакции даже для кинетической области. Для каждой отдельной реакции или совокупности родственных реакций (реакционные серии) разработаны свои кинетические модели, которые описаны в специальной литературе [18,23,24].

## **6. Каталитическая активность и пути ее прогнозирования**

Проблемы приготовления катализаторов, прогнозирования их активности и оптимизации условий протекания гетерогенно-каталитических процессов имеют огромное практическое значение.

Отправным моментом в рассмотрении этих проблем является определение понятия каталитической активности. Существует два определения этой величины: общая активность – количество продукта, получаемого в единицу времени с единицы массы катализатора, и удельная активность – отношение эффективной константы скорости реакции, протекающей в кинетической области, к удельной поверхности катализатора (Г.К. Боресков) [7]. Обе эти характеристики зависят от химического состава катализатора, способа его приготовления и природы добавок, вносимых в массу катализатора.

Большую часть катализаторов получают методом осаждения активной основы раствора соли, например,



с последующей отмывкой, фильтрованием и сушкой (осажденные катализаторы). Таким способом получают катализаторы на основе  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  для конверсии окиси углерода с водяным паром, барийалюминийванадиевые катализаторы окисления  $\text{SO}_2$  в производстве серной кислоты. Существует большая группа наносных катализаторов, которые получают методом пропитки твердых пористых тел водными растворами солей (пример – катализаторы синтеза метанола). Особую группу представляют скелетные катализаторы, из которых наиболее известен никель Ренея. Его получают выщелачиванием алюминия из никель-алюминиевого сплава и применяют в процессах гидрирования.

Менее распространены сухие методы приготовления катализаторов – путем термического разложения солей.

В большинство катализаторов в процессе их приготовления вносят добавки, повышающие каталитическую активность (промоторы). Различают структурообразующие и модифицирующие добавки. Введение первых способствует получению необходимой пористой структуры катализатора, определяемой распределением объема пор по радиусам.

Структурообразующие добавки препятствуют термической дезактивации (старению катализаторов) за счет процессов спекания и рекристаллизации, протекающих при длительной эксплуатации. Примером структурообразующей добавки является  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , вводимый в количестве 4% в массу железного катализатора синтеза аммиака. Модифицирующие добавки (промоторы) оказывают влияние непосредственно на удельную каталитическую активность, изменяя в нужном направлении скорость реакции на внутренней поверхности пор катализатора. Примером такой добавки является  $\text{PbO}$ , вводимый в катализатор  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  конверсии окиси углерода с водяным паром.

В процессе эксплуатации активность катализатора постепенно убывает. Происходит процесс «старения» катализатора и отравления его катализаторными ядрами. Катализаторными ядрами являются вещества, присутствующие в реагирующей смеси часто в ничтожном количестве ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CS}_2$ , свобод-

ные галогены, соединения фосфора, мышьяка и др). Действие ядов обусловлено блокировкой активных центров вследствие хемосорбции.

Существует большое число теоретических разработок, выполненных с целью выяснения механизма гетерогенного катализа, предсказания активности катализаторов, объяснения действия промотирующих добавок и катализаторных ядов. Каждая из теорий применима к определенной группе катализаторов и каталитических процессов. Так, согласно электронной теории катализа на полупроводниках, основанной на зонной теории электропроводимости твердых тел, каталитическая активность связана с положением энергетического уровня Ферми (химического потенциала электрона в полупроводнике). Действие промотирующих добавок и ядов в этой теории объясняется смещением уровня Ферми (Ф.Ф. Волькенштейн и др.).

Согласно мультиплетной теории (А.А. Баландин), необходимыми условиями проявления каталитической активности являются соблюдение принципов геометрического и энергетического соответствия между молекулами реагентов и кристаллической решеткой катализатора. Теория позволяет прогнозировать каталитическую активность металлических катализаторов в гетеролитических реакциях (например, дегидрирования циклогексана на металлическом никеле). Положения теории, однако, неприменимы к гомолитическим реакциям, в том числе к реакциям окисления-восстановления.

В последние десятилетия получили развитие исследования механизма гетерогенного катализа на соединениях переходных металлов. Этот тип катализа аналогичен металлокомплексному гомогенному катализу. Каталитическое действие здесь объясняется активированием реагента за счет его взаимодействия с атомами или ионами d-металла, принадлежащего твердому телу. Хемосорбция реагента, таким образом, обусловлена донорно-акцепторными взаимодействиями с d-орбиталями металла. Действие промотирующих добавок или ядов объясняется их влиянием на донорно-акцепторную способность d-металлов, принадлежащих катализатору.

Ввиду отсутствия универсальной теории гетерогенного катализа весьма перспективным является подход к прогнозированию каталитической активности на основе соотношения линейности Бренстеда–Поляни (V.11), записанного в следующей форме:

$$E = E_0 + \alpha Q . \quad (\text{V.90})$$

Согласно (V.90) наблюдается линейная корреляция между энергией активации  $E$  и энергией связи между реагентом и катализатором ( $Q$ ). Так, для реакций окисления кислородом на оксидах металлов для предсказания активности достаточно знать лишь энергию одной связи между металлом и кислородом. Последнюю можно определить по зависимости давления разложения оксида на поверхности катализатора от температуры по уравнению изобары:

$$\ln p = \ln C - \frac{Q}{R} \frac{1}{T} , \quad (\text{V.91})$$

где  $C$  – постоянная величина. Показано, что корреляция (V.90) удовлетворительно соблюдается для десяти различных металлов.

В последние десятилетия получены новые экспериментальные данные о состоянии поверхности гетерогенных катализаторов с помощью различных физических методов: термодесорбции, ЭПР, ИК– и Оже–спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и др. Развиваются квантово-химические исследования механизма катализа, в которых к системе реагент-катализатор применяются приближенные квантово-химические методы расчета. На основе новых опытных данных в сочетании с результатами квантово-химических расчетов можно ожидать создания новых теоретических обобщений и практических результатов в исследованиях гетерогенно-каталитических реакций.



## Глава VI. Гетерогенные реакции

### 1. Кинетика реакций в системе твердое тело – жидкость

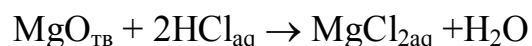
Гетерогенными называют реакции, протекающие между веществами, находящимися в двух соприкасающихся фазах. Элементарный акт в таких реакциях происходит на границе фаз. Поэтому реакционным пространством является поверхность и скорость реакции выражается как

$$r_{y\partial} = \frac{dn}{Sdt}, \quad (\text{VI.1})$$

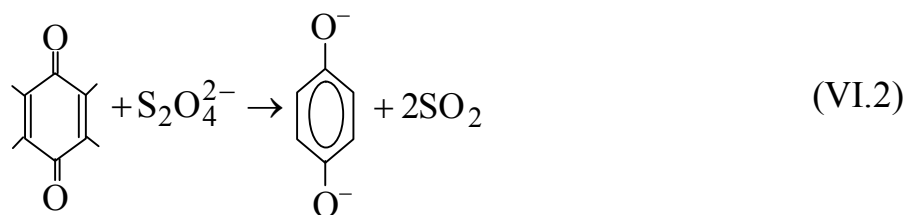
где  $n$  – количество реагента, моль;  $S$  – площадь поверхности раздела фаз, м<sup>2</sup>;  $t$  – время, с.

Величина  $r_{уд}$  называется удельной скоростью реакции. В зависимости от природы соприкасающихся фаз возможны разнообразные реакции на границах жидкость/жидкость (гетерофазные реакции на границе двух несмешивающихся жидкостей), жидкость/твердое тело, газ/жидкость, газ/твердое тело, твердое тело/твердое тело. Частным случаем гетерогенных реакций являются гетерогенно-каталитические реакции, рассмотренные в предыдущем разделе. Для описания кинетики всех гетерогенных реакций применяются общие подходы, вместе с тем имеются и существенные различия, определяемые спецификой отдельных реакций. Подробно информацию по кинетике гетерогенных реакций можно найти в специальной литературе [7,18,25-27].

Ознакомимся с принципом разработки кинетических моделей гетерогенных реакций на примере процесса, протекающего в системе жидкий раствор-твердое тело. Примером таких процессов является растворение окислов металлов в растворах минеральных кислот:



или восстановление кубовых красителей дитионитом натрия с целью перевода их в водорастворимую форму в виде лейкосоединений [28].



В общем виде:



Реакции подобного типа протекают через серию последовательных стадий, которые включают внешнюю и внутреннюю диффузию реагента из раствора к поверхности твердой фазы, адсорбцию, реакцию на поверхности твердой фазы, десорбцию продукта и обратный массоперенос продукта в жидкую фазу. Таким образом, наблюдается полная аналогия со стадийным механизмом гетерогенно-каталитической реакции. Отличие заключается в том, что если в случае гетерогенного катализа масса, а следовательно, и поверхность твердой фазы остаются постоянными, то в гетерогенной реакции по мере протекания реакции масса твердой фазы, ( $B_{\text{ТВ}}$ ) убывает, а значит, убывает и величина поверхности раздела фаз, приходящаяся на единицу объема реакционной системы. Осложняющее влияние последнего фактора можно устранить, используя в кинетической модели величину удельной скорости реакции, вычисленной по уравнению (VI.1) ( $\text{моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ )

В рассматриваемых реакциях твердая фаза ( $B_{\text{ТВ}}$ ) в виде мелкодисперсного порошка перемешивается с жидким раствором, находясь постоянно во взвешенном состоянии. Частицы дисперсной фазы, как правило, не имеют пористой структуры, что позволяет не учитывать стадию внутренней диффузии. Предположим, что концентрация исходного реагента А (кислоты в реакции (VI.2) или дитионит-иона в реакции (VI.3)) значительно превосходит условную концентрацию твердой фазы (количество молей твердого реагента (В) на единицу объема реакционной системы). В этом случае можно полагать, что концентрация исходного реагента А в жидкой фазе остается величиной практически постоянной. С учетом принятого допущения скорость

диффузии вещества А к поверхности твердой фазы можно выразить уравнением первого закона Фика:

$$r_{y\delta} = \frac{dn}{Sdt} = -D \frac{dc}{dx} . \quad (\text{VI.4})$$

Для принятых условий (высокая скорость перемешивания и постоянная концентрация исходного реагента А в жидкой фазе) величина  $dc/dx$  будет постоянной, тогда скорость массопереноса можно описать уравнением конвективной диффузии Нернста\*:

$$r_{y\delta} = \frac{dn_A}{Sdt} = +\frac{D}{\delta}(c - c_S) , \quad (\text{VI.5})$$

где  $D$  – коэффициент диффузии;  $\delta$  – толщина слоя Нернста, пленки жидкости, прилегающей к поверхности твердых частиц;  $c$  – концентрация реагента А в объеме раствора;  $c_S$  – концентрация А вблизи поверхности твердой фазы;  $dn$  – число молей А, продиффундировавших за время  $dt$ .

Поскольку  $c > c_S$ ,  $r_{y\delta} > 0$ . Представим, что вещество А, продиффундировавшее к поверхности частиц твердой фазы, адсорбируется на поверхности и затем вступает в химическую реакцию с веществом В. Удельная скорость химической реакции будет выражаться кинетическим законом:

$$r_{y\delta} = k_S \cdot \theta_A , \quad (\text{VI.6})$$

где, согласно уравнению изотермы адсорбции Лэнгмюра,

$$\theta_A = \frac{bc_S}{1 + bc_S} . \quad (\text{VI.7})$$

При малой адсорбции ( $bc_S \ll 1$ )

$$\theta_A = bc_S \quad \text{и} \\ r_{y\delta} = k_S \cdot b \cdot c_S . \quad (\text{VI.8})$$

---

\* В (VI.4) и (VI.5) за начало координат принята точка в глубине жидкой фазы. Поэтому  $-D \frac{dc}{dx} = -D \left( \frac{c_S - c}{\delta} \right) = \frac{D}{\delta}(c - c_S)$ .

В квазистационарном приближении скорость диффузии равна скорости химической реакции на поверхности:

$$r_{y\partial} = \frac{dn}{Sdt} = + \frac{D}{\delta} (c - c_S) = k_S b c_S. \quad (\text{VI.9})$$

Обозначим  $k_S \cdot b = k_{xp}$  и  $D/\delta = \beta$  и выразим из (VI.9) величину  $c_S$ :

$$c_S = \frac{\beta c}{k_{xp} + \beta}. \quad (\text{VI.10})$$

Подставляя (VI.10) в (VI.8), получим

$$r_{y\partial} = \frac{k_{xp} \cdot \beta}{k_{xp} + \beta} \cdot c, \quad (\text{VI.11})$$

где

$$\frac{k_{xp} \cdot \beta}{k_{xp} + \beta} = k_{\text{эф}}. \quad (\text{VI.12})$$

Получается уравнение, полностью совпадающее с уравнением скорости гетерогенно-каталитической реакции. В соответствии с этим уравнением в зависимости от численных значений  $k_{xp}$  и  $\beta$  реакция (VI.3) может протекать в кинетической ( $k_{xp} \ll \beta$ )

$$r_{\text{уд}} = k_{xp} \cdot c, \quad (\text{VI.13})$$

диффузионной ( $\beta \ll k_{xp}$ )

$$r_{\text{уд}} = \beta \cdot c \quad (\text{VI.14})$$

или переходной области (VI.11).

Если реакция протекает в кинетической области, то в соответствии с уравнением (VI.7) может наблюдаться первый, нулевой или дробный порядок по веществу А, как это показано в разделе «гетерогенный катализ».

В рассмотренной кинетической модели предполагается, что площадь поверхности раздела фаз в ходе реакции остается постоянной. В действительности она непрерывно снижается ввиду того, что уменьшается масса твердой фазы (В). Влияние этого фактора на скорость реакции можно коли-

чественно описать, приняв ряд упрощающих допущений и рассматривая, согласно (VI.1), не удельную, а общую скорость процесса:

$$r = r_{\text{уд}} \cdot S. \quad (\text{VI.15})$$

Предположим, что реакция (VI.3) протекает в кинетической области. Тогда согласно кинетическому закону действующих масс

$$r = -\frac{dn}{dt} = k_{xp} S_t c_A, \quad (\text{VI.16})$$

где  $n$  – масса твердой фазы В, приходящаяся на единицу объема реакционной системы, моль·л<sup>-1</sup>;  $S_t$  – текущее значение площади поверхности твердой фазы, в единице объема системы, м<sup>2</sup>·л<sup>-1</sup>;  $c_A$  – текущая концентрация вещества А, моль·л<sup>-1</sup>.

Обозначим убыль концентрации вещества А через  $x$  моль·л<sup>-1</sup>. Тогда в соответствии со стехиометрией реакции (VI.3) уравнение (VI.16) можно представить в следующей форме:

$$r = -\frac{d(n_0 - x)}{dt} = k_{xp} S_{y0} M_B (n_0 - x)(c_{A_0} - x), \quad (\text{VI.17})$$

где  $S_{y0}$  – удельная поверхность твердой фазы В, м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>;  $M_B$  – молекулярная масса твердого реагента В;  $n_0$  – число молей реагента В, приходящееся на единицу объема системы, моль·л<sup>-1</sup> в начальный момент времени ( $t = 0$ ).

В уравнении (VI.17)  $S_{y0} \cdot M_B (n_0 - x) = S_t$  – текущее значение площади поверхности твердой фазы, м<sup>2</sup>·л<sup>-1</sup>.

Твердый реагент В имеет полидисперсный характер. По мере протекания реакции в первую очередь исчезают частицы наименьших размеров. Это вызывает снижение удельной поверхности. С другой стороны, происходит общее уменьшение размеров всех частиц, что обуславливает возрастание удельной поверхности. Наличие этих взаимокompенсирующих факторов приводит к предположению, что изменение  $S_{y0}$  в ходе реакции не должно быть

существенным. Если принять, что  $S_{y\partial}$  является постоянной величиной, то уравнение (VI.17) приобретает вид:

$$\frac{dx}{dt} = k_{\text{эф}}(n_0 - x)(c_{A_0} - x), \quad (\text{VI.18})$$

где  $k_{\text{эф}} = k_{\text{хр}} \cdot S_{y\partial} \cdot M_B$ .

Уравнение (VI.18) тождественно кинетическому уравнению бимолекулярной реакции, когда концентрации исходных веществ не одинаковы. Интегрируя это уравнение в пределах от  $t = 0$  до  $t$  и от  $x = 0$  до  $x$ , получаем

$$k_{\text{эф}} \cdot t = \frac{1}{(c_{A_0} - n_0)} \ln \frac{n_0(c_{A_0} - x)}{c_{A_0}(n_0 - x)}. \quad (\text{VI.19})$$

Колебания значений  $k_{\text{эф}}$ , вычисленных по уравнению (VI.19), обусловлены изменением удельной поверхности дисперсной фазы в ходе реакции.

Уравнение (VI.18) является приближенным. Оно пригодно лишь для предварительной оценки кинетических параметров гетерогенной реакции в системе жидкость-твердое тело.

Повысить точность описания кинетики можно, получив аналитическое выражение функции  $S_{y\partial}(t)$ . Для решения этой задачи примем следующие допущения:

- 1) фракционный состав исходной полидисперсной твердой фазы известен;
  - 2) полидисперсная твердая фаза состоит из частиц сферической формы;
  - 3) убыль массы отдельных частиц в ходе реакции не зависит от их диаметра.
- Иначе говоря, радиус кривизны поверхности не влияет на скорость растворения твердой фазы.

Исходя из принятых допущений, выразим общую поверхность частиц в момент времени  $t$ , м<sup>2</sup>/л:

$$S_t = \sum_{i=1}^n N_{it} \pi d_{it}^2, \quad (\text{VI.20})$$

где  $n$  – число фракций;  $N_{it}$  – число частиц  $i$  - й фракции в момент времени  $t$  в единице объема жидкой фазы;  $d_{it}$  – диаметр частиц  $i$  - й фракции в момент времени  $t$ . (В пределах  $i$  - й фракции  $d$  величина постоянная).

Выразим бесконечно малую убыль массы дисперсной фазы ( $\Delta m$ ) за бесконечно малый интервал времени  $\Delta t$  как

$$\Delta m = \rho \Delta V = \rho S_t \frac{\Delta d}{2}, \quad (\text{VI.21})$$

где  $\rho$  - плотность твердой фазы;  $\Delta V$  – убыль объема твердой фазы;  $\Delta d$  – уменьшение диаметра частиц.

Согласно принятым допущениям, величина  $\Delta d$  зависит только от времени и будет одинакова для всех фракций. С учетом соотношения (VI.21) диаметр частиц  $i$  – й фракции в конце бесконечно малого интервала времени  $\Delta t$  будет равен

$$d_{i,t+\Delta t} = d_{it} - \Delta d = d_{it} - \frac{2\Delta m}{\rho S_t}, \quad (\text{VI.22})$$

а площадь поверхности дисперсной фазы,  $\text{м}^2 \cdot \text{л}^{-1}$ , в момент времени  $t$  выразится как

$$S_t = \frac{2\Delta m}{\rho \Delta d}. \quad (\text{VI.23})$$

Определив текущую массу  $m_t$  частиц из кинетической кривой, находим величину удельной поверхности в момент времени  $t$ :

$$S_{y\partial}(t) = \frac{S_t}{m_t}. \quad (\text{VI.24})$$

Определение величин  $\Delta d$  и  $S_t$  производили путем последовательных вычислений по кинетической кривой  $m(t)$ , разбивая ее на следующие друг за другом интервалы  $\Delta m(\Delta t)$ . Необходимые для расчетов начальные значения величин  $d_i$  и  $N_i$ , по которым вычислялась  $S_0$ , взяты из данных по фракционному составу исходной дисперсии. Последний определяется эксперимен-

тально, например, с помощью счетчика Коултера. Расчет произведен с использованием компьютерной технологии [29].

Предложенный метод использован в исследовании кинетики гетерогенной реакции восстановления кубового красителя тиюиндиго краснокоричневого гидроксиметилсульфинатом натрия [30].

Исходная дисперсия красителя имела следующий фракционный состав:

средний размер частиц (мкм)	0,85	1,95	2,45	3,05	3,85	4,85	6,10
число частиц	45515	76006	94896	37707	19252	5261	1626
средний размер частиц (мкм)	7,70	9,75	12,30	15,5	19,55	24,65	31,05
число частиц	693	302	134	47	27	5	0

Предполагалось, что в квазистационарном режиме скорость реакции определяется диффузией восстановленной формы (лейко-формы) красителя с поверхности твердых частиц в глубину раствора и выражается законом конвективной диффузии Нернста:

$$\frac{dm_{kp}}{dt} = \beta S_t (c_s - c_v) \quad (\text{VI.25})$$

где  $m_{kp}$  – масса красителя ( $\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$ );  $\beta$  – константа скорости внешней диффузии красителя;  $c_s$  – концентрация лейкоформы около поверхности частиц красителя;  $c_v$  – концентрация лейкоформы в объеме раствора.

Суспензия красителя является полидисперсной. Поэтому записав уравнение Нернста для каждой фракции, получим следующую систему уравнений для  $n$  фракций:

$$\begin{aligned} \frac{dm_{kp}^{(1)}}{dt} &= \beta^{(1)} S_t^{(1)} (c_s^{(1)} - c_v) , \\ \frac{dm_{kp}^{(2)}}{dt} &= \beta^{(2)} S_t^{(2)} (c_s^{(2)} - c_v) , \\ &\dots\dots\dots \\ \frac{dm_{kp}^{(n)}}{dt} &= \beta^{(n)} S_t^{(n)} (c_s^{(n)} - c_v) . \end{aligned} \quad (\text{VI.26})$$



Коэффициент массопереноса  $\beta$  неодинаков для частиц разного размера и зависит от гидродинамических условий обтекания частиц красителя жидкостью [31]. В рассматриваемом случае:

$$\beta = \frac{2D}{d^{(i)}} , \quad (\text{VI.27})$$

где  $D$  – коэффициент диффузии лейко соединения (  $1,71 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  при  $T=368\text{K}$  ).

Допустим, что концентрация лейко соединения около поверхности твердых частиц красителя ( $c_S$ ) не зависит от диаметра частиц. Тогда для одного и того же момента времени  $t$  величина

$$c_S - c_V = B_k = \text{const} \quad (\text{VI.28})$$

для всех фракций. Вместе с тем величина  $B_k$  по мере протекания реакции будет уменьшаться, так как значение  $c_V$  возрастает. Величину  $B_k$  как функцию от времени можно рассчитать, используя малые приращения величин  $\Delta m$  и  $\Delta t$ , которые определяются по кинетической кривой:

$$B_k = \frac{\Delta m_{кр}}{\Delta t \sum_{i=1}^n \beta^{(i)} S_t^{(i)}} . \quad (\text{VI.29})$$

Вычисления  $B_k$  производят по специальной программе с помощью компьютерной техники. Определив  $B_k$  и зная из опытных концентрацию лейкоформы в объеме ( $c_V$ ), по (VI.28) вычисляют концентрацию лейкоформы в приповерхностном слое ( $c_S$ ).

На рис.35 показано изменение общей ( $S$ ) и удельной поверхности ( $S_{y\partial}$ ) красителя в зависимости от времени. По мере протекания реакции (и уменьшения массы твердой фазы) общая поверхность ( $S$ ) уменьшается тем интенсивнее, чем выше температура. Удельная поверхность ( $S_{y\partial}$ ) при температуре ниже  $95^0\text{C}$  повышается, что обусловлено снижением размера частиц

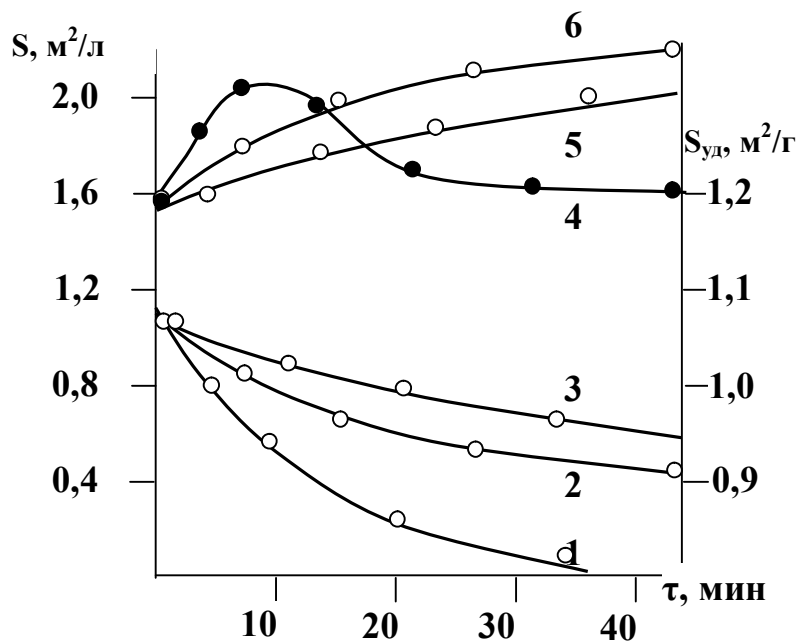


Рис.35. Изменение  $S$  (1-3) и  $S_{уд}$  (4-6) в зависимости от времени протекания реакции  $t^0$  С: 1,4 – 95; 2,5 – 90; 3,6 – 80

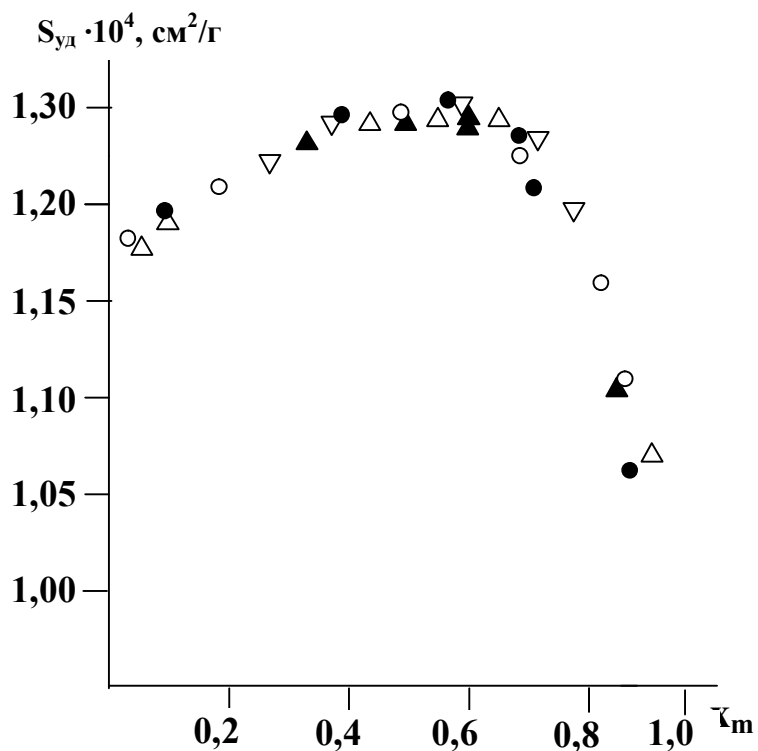


Рис.36. Зависимость  $S_{уд}$  от относительной убыли массы частиц твердой фазы  $x$ :  $\Delta - m_0 = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ г}$   $T=95^\circ \text{C}$ ;  $\bullet, \circ - m_0 = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ г}$   $T=90^\circ \text{C}$ ;  $\nabla - m_0 = 0,6 \cdot 10^{-4} \text{ г}$   $T=85^\circ \text{C}$

всех фракций и повышением степени дисперсности суспензии. При  $95^{\circ}\text{C}$  кривая  $S_{y\partial}(t)$  проходит через максимум при  $t = 10$  мин. Понижение  $S_{y\partial}$  после указанного времени связано с исчезновением частиц малых размеров, принадлежащих самым мелким фракциям. Таким образом, взаимокомпенсирующее влияние двух факторов: роста  $S_{y\partial}$  за счет убыли размеров частиц и падения за счет исчезновения мелких фракций наблюдается лишь при относительно высокой температуре, когда общая скорость реакции достаточно велика. Как видно из рис.36, изменение удельной поверхности дисперсной фазы в ходе реакции происходит в пределах 11 % для температур от  $80$  до  $95^{\circ}\text{C}$ . Поэтому приведенные ранее соображения о возможности описания кинетики гетерогенной реакции в предположении о постоянстве удельной поверхности полидисперсной твердой фазы не лишены основания. Такое приближение правомерно, когда не требуется высокой точности определения кинетических параметров.

Исходя из опытных данных, можно построить зависимость  $S_{y\partial}$  от относительной убыли массы красителя (рис.36). Указанная зависимость, которую можно назвать характеристической кривой, аппроксимируется уравнением:

$$S_{y\partial} = a_0 + a_1x_m + a_2x_m^2 + a_3x_m^3, \quad (\text{VI.30})$$

где

$$x_m = \frac{m_0 - m_t}{m_0}.$$

$a_0 = 1,258$ ;  $a_1 = -1,639$ ;  $a_2 = 6,649$ ;  $a_3 = -6,074$ ; здесь размерность  $S_{y\partial}$   $\text{м}^2/\text{г}$ .

Поскольку характер кривой  $S_{y\partial} - x_m$  не зависит от вида функции  $c_V(t)$  и температуры, найденная корреляция имеет универсальный характер для данного фракционного состава твердой фазы. Таким образом, для определения текущих значений  $S_t$  и  $S_{y\partial}$  в рамках предлагаемой модели достаточно знать кинетическую кривую и фракционный состав дисперсной фазы в начальный момент. Полученные значения  $S_t$  и  $S_{y\partial}$  могут быть использованы для кинетических расчетов при других температурных и концентрационных условиях.

Решением системы уравнений (VI.26) был определен коэффициент  $B_k$  в зависимости от времени. По этим величинам была рассчитана концентрация лейкоформы красителя в приповерхностном слое для различных моментов времени ( $c_S$ ). Оказалось, что разность

$$c_S - c_V = B_k$$

является малой величиной и не превышает 10% от  $c_V$  (концентрации красителя в объеме жидкой фазы). По мере протекания реакции обе величины:  $c_V$  и  $c_S$  – возрастают. Причем  $c_S$  стремится к  $c_V$  и практически совпадает с ней к моменту завершения реакции. Поэтому  $c_S$  нельзя считать концентрацией лейкоформы в насыщенном растворе. Исходя из полученных результатов, было сделано заключение о том, что стадия внешней диффузии не является скоростьюопределяющей (лимитирующей). Реакция восстановления кубового красителя протекает в кинетической области на поверхности твердых частиц красителя между адсорбированными молекулами восстановителя и активными группами красителя. Скорость реакции описывается в рамках модели Лэнгмюра-Хиншельвуда:

$$r = \frac{dc_S}{dt} = k \frac{bc_{восст}}{1 + bc_{восст}}, \quad (\text{VI.31})$$

где  $k$  – константа скорости реакции, величина, зависящая от  $S_i$ ;  $b$  – адсорбционный коэффициент;  $c_{восст}$  – концентрация восстановителя в объеме жидкой фазы.

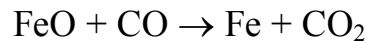
## 2. Кинетика топохимических реакций

Топохимическими называют реакции, в которых исходные реагенты и продукты являются твердыми веществами. Термин «топохимическая реакция» происходит от греческого *topos* – местный, что указывает на локализацию элементарного акта на поверхности или внутри фазы твердого тела. Название «топохимические реакции» предложено в 1929 г. Кольштюттером. Впервые наблюдал реакции данного типа еще М. Фарадей, который обнару-

жил характерную особенность процесса разложения кристаллогидрата  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ : реакция начиналась только после появления царапины на поверхности твердого тела. Топохимические реакции составляют многочисленную группу и имеют широкое практическое применение. К ним относятся разложение твердых веществ с образованием газообразных продуктов:



реакции твердых веществ с газами или жидкостями, например,



К числу топахимических реакций относятся такие процессы, как коррозия металлов, полиморфные превращения, пирометаллургические процессы, процессы получения огнеупоров, металлокерамики, строительного вяжущих материалов, полупроводников и многие другие.

Начало исследований топахимических реакций было положено в 20-х годах XX в. работами Хедвелла и Таммана, Лэнгмюра, Макдональда, Гиншельвуда и других ученых. Как и в любой гетерогенной реакции, при протекании топахимической реакции поверхность раздела фаз и масса реагентов изменяются, поэтому скорость реакции принято выражать через степень превращения реагента  $\alpha$ :

$$r = \frac{d\alpha}{dt}, \quad (\text{VI.32})$$

где 
$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0}, \quad (\text{VI.33})$$

$m_0$  – начальная масса реагента;  $m_t$  – масса реагента в момент времени  $t$ .

В большинстве случаев  $m_0 - m_t = m_{\text{II}}$  – масса продукта. Тогда

$$\alpha = \frac{m_{\text{II}}}{m_0}. \quad (\text{VI.34})$$

Кинетическая кривая топохимической реакции имеет своеобразный сигмоидный вид (рис.37), напоминающий вид кинетической кривой последовательной гомогенной реакции. Здесь также можно выделить три участка. В

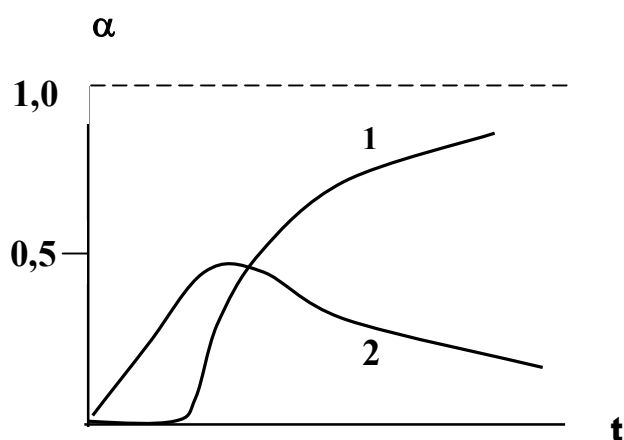


Рис.37. Кинетические кривые топохимической реакции: 1 –  $\alpha = f(t)$ ; 2 –  $r = d\alpha/dt = \varphi(t)$

начале кривой – индукционный период, в середине – протекание реакции с переменной скоростью через максимум и затем – участок падения скорости. Причем нередко скорость реакции снижается практически до нуля, не достигая степени превращения  $\alpha = 1$  – происходит процесс «самоторможения». Механизм топохимической

реакции включает три последовательно-параллельных стадии: зародышеобразование, рост зародышей, превращающихся в ядра (частицы твердого продукта), слияние ядер друг с другом. Как и любая гетерогенная реакция, топохимическая реакция протекает на поверхности раздела фаз. Здесь этой поверхностью является поверхность зародышей и затем ядер.

Допустим, что ядра имеют сферическую форму с радиусом  $r$ . Обозначим площадь поверхности всех ядер, образовавшихся к моменту времени  $t$ , как  $S(t)$ , плотность продукта реакции -  $\rho$ . Тогда масса продукта, образовавшегося за время  $dt$ , будет равна

$$dm = \rho dr \cdot S(t), \quad (VI.35)$$

где  $dr$  – приращение радиуса ядра.

В соответствии с уравнениями (VI.32) и (VI.34) скорость реакции выразим следующим образом:

$$r = \frac{\rho}{m_0} \frac{dr}{dt} S(t) \quad (VI.46)$$

Величина  $dr/dt$  есть линейная скорость роста ядер. В теории кинетики топохимических реакций, так же как и ранее при описании кинетики растворения твердых тел, предполагается, что линейная скорость роста ядер не зависит от радиуса ядер и является величиной постоянной. Обозначим ее как

$$v = \frac{dr}{dt} , \quad (\text{VI.37})$$

тогда

$$r = \frac{\rho}{m_0} v S(t) . \quad (\text{VI.38})$$

Наибольшую трудность в описании кинетики топохимической реакции представляет определение площади поверхности ядер  $S(t)$  как функции от времени. Для решения этой задачи рассмотрим основные стадии реакции.

Согласно Френкелю и Гецу (1925г.) реакция начинается в отдельных точках на поверхности или в массе твердого тела – на потенциальных центрах зародышеобразования. Ими могут быть дефекты кристаллической решетки – вакантные узлы или атомы (ионы), расположенные в междоузлиях (дефекты Шоттки и Френкеля). Таким дефектам свойственна повышенная свободная энергия и, следовательно, более высокая реакционная способность. Зародыши могут образовываться за счет влияния различных факторов: повышения температуры, механического воздействия, химического взаимодействия и т.п. Около поверхности зародышей начинается рост ядер. По мере протекания реакции поверхность ядер увеличивается, в связи с чем реакция ускоряется, и скорость ее достигает максимального значения. Вслед за этим происходит перекрывание (слияние) ядер, что сопровождается снижением их общей поверхности и, как следствие, уменьшением скорости реакции. Следует подчеркнуть, что процессы зародышеобразования, роста и слияния ядер протекают не строго последовательно, а частично параллельно, накладываясь один на другой. Так, рост ядер может протекать одновременно с образованием зародышей и их слиянием (рис.38).

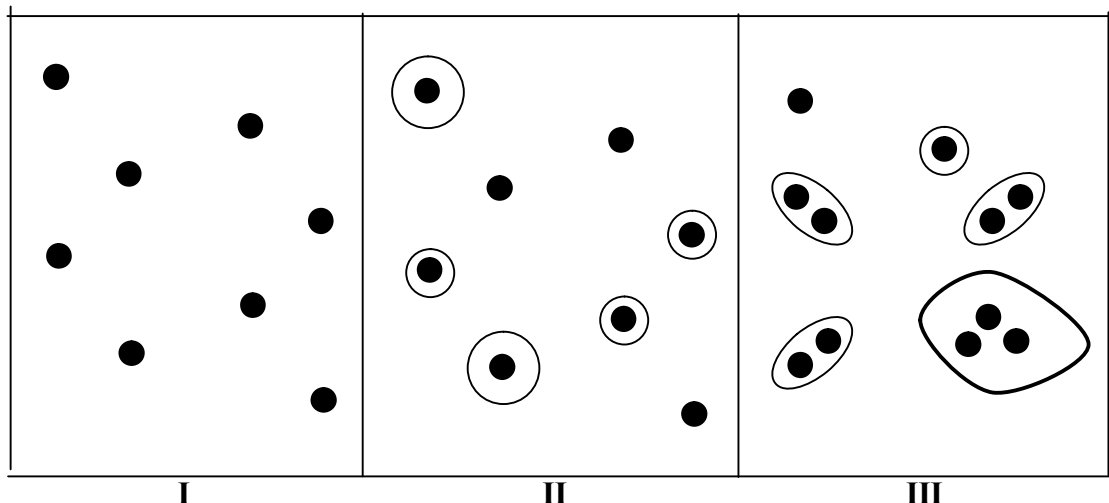


Рис.38. Схема возникновения, развития и слияния ядер при топохимической реакции: I – индукционный период; II – развитие и продолжение реакции III – «затухание» реакции (слияние ядер)

Процессы возникновения зародышей и роста ядер можно изобразить кривыми, изображенными на рис.39.

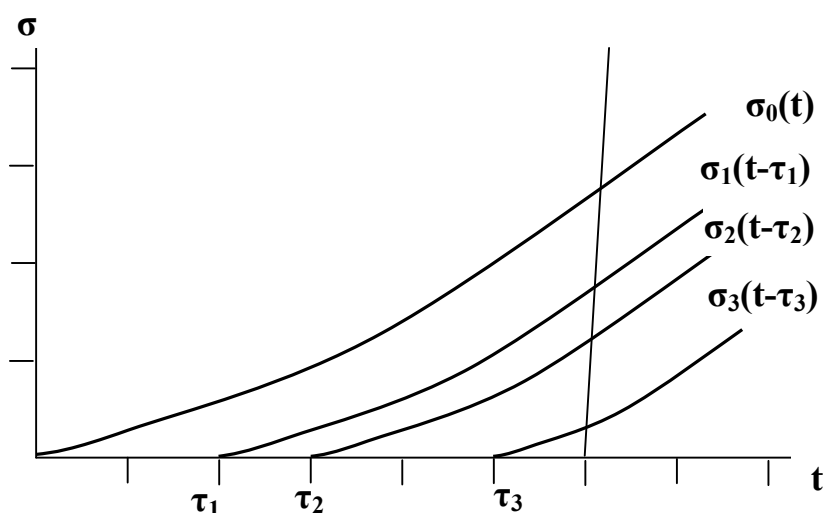


Рис.39. Рост поверхности зародышей ( $\sigma$ ) в ходе топохимической реакции при их возникновении в разные моменты времени ( $t$ )

Обозначим поверхность отдельных ядер, возникших из зародышей в разные моменты времени ( $\tau$ ), через  $\sigma_0$  ( $\tau = 0$ ),  $\sigma_1(\tau_1)$ ,  $\sigma_2(\tau_2)$ ,  $\sigma_3(\tau_3)$  и т.д. Площадь поверхности каждого отдельного ядра увеличивается с течением времени его

существования, которое равно  $(t - \tau)$ . Пусть  $N_0$  зародышей существовало в твердом теле в момент  $\tau = 0$ ,  $N_1$  зародышей возникло в момент  $\tau_1$ ,  $N_2$  зародышей – в момент  $\tau_2$ ,  $N_i$  – в момент  $\tau_i$  и т.д. Ранее было сделано допущение, что скорость роста всех ядер одинакова. С учетом этого допущения общая поверхность ядер в момент времени  $t$  выразится следующим образом:



$$S(t) = N_0\sigma_0(t) + N_1\sigma_1(t - \tau_1) + N_2\sigma_2(t - \tau_2) + \dots, \quad (\text{VI.39})$$

$$S(t) = \sum_{i=0}^{i=\tau} N_i\sigma_i(t - \tau_i). \quad (\text{VI.40})$$

Отметим, что образование зародышей происходит непрерывно. Поэтому кривые роста поверхности ядер, схематически изображенные на рис.37, в действительности будут располагаться очень близко друг к другу и практически сольются (иначе говоря, время  $\tau$  возникновения зародышей изменяется не дискретно, а непрерывно). С учетом сказанного определим бесконечно малое изменение (увеличение) числа зародышей за отрезок времени  $d\tau$  :

$$dN = \left( \frac{\partial N}{\partial t} \right)_{t=\tau} d\tau, \quad (\text{VI.41})$$

где  $dN/dt$  – скорость зародышеобразования.

Исходя из уравнений (VI.39) и (VI.40) выразим бесконечно малое изменение поверхности ядер за время  $d\tau$ :

$$d[S(t)] = d\left[ \sum N_i\sigma(t - \tau_i) \right], \quad (\text{VI.42})$$

$$dS(t) = \sum dN_i\sigma(t - \tau).$$

После подстановки (VI.41) в (VI.42) и замены суммирования интегрированием получаем

$$S(t) = \int_{\tau=0}^{\tau=t} \left( \frac{dN}{dt} \right)_{t=\tau} \sigma(t - \tau) d\tau. \quad (\text{VI.43})$$

После подстановки (VI.43) в (VI.38) окончательно имеем

$$r = \frac{\rho v}{m_0} \int_{\tau=0}^{\tau=t} \left( \frac{dN}{dt} \right)_{t=\tau} \sigma(t - \tau) d\tau. \quad (\text{VI.44})$$

Полученное выражение является основным уравнением кинетики топохимических реакций. В этом уравнении величины, стоящие перед интегралом, не изменяются во времени и могут быть объединены в общую константу скорости. Для интегрирования уравнения (VI.44) необходимо знать закон, определяющий скорость зародышеобразования и форму ядер. Если ядра имеют сферическую форму, то

$$\sigma(t - \tau) = 4\pi r^2,$$

где  $r$  – радиус частиц. Поскольку  $v = dr/dt$ , согласно принятому допущению, является величиной постоянной, то

$$r = \int_{\tau}^t v dt = v(t - \tau)$$

и тогда

$$\sigma(t - \tau) = 4\pi v^2 (t - \tau)^2. \quad (\text{VI.45})$$

Функция  $N(t)$ , а вместе с ней и  $dN/dt$  может быть определена из опытных данных. Оказалось, что уравнение (VI.44) применимо не только к типичным топохимическим реакциям, но и к реакциям осаждения нанодисперсий металлов путем химического восстановления их солей в водных растворах. [32]. В этих реакциях скорость зародышеобразования определяется уравнением кинетики мономолекулярной реакции:

$$N_t = N_0 (1 - e^{-k_1 t}), \quad (\text{VI.46})$$

где  $k_1$  – константа скорости стадии зародышеобразования, величины  $N_t$  и  $N_0$  определяют путем измерения концентраций ионов металла спектрофотометрическим методом.

Экспоненциальный закон зародышеобразования соблюдается для многих топохимических реакций, в которых зародыши возникают на поверхности или в объеме твердой фазы. Этот закон легко обосновать, если предпо-

ложить, что на поверхности (или в объеме) твердого тела существует  $N_0$  потенциальных центров зародышеобразования, имеющих равную вероятность превратиться в зародыши. При этих условиях

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{t=\tau} = N_0 k_1 e^{-k_1 \tau}. \quad (\text{VI.47})$$

Подстановка уравнений (VI.47) и (VI.45) в (VI.44) и последующее интегрирование позволяют получить следующее выражение:

$$\alpha(t) = \frac{8\pi\rho N_0 v^3}{k_1^3 m_0} \left[ e^{-k_1 t} - 1 + k_1 t - \frac{(k_1 t)^2}{2} + \frac{(k_1 t)^3}{6} \right]. \quad (\text{VI.48})$$

Уравнение (VI.48) не учитывает торможение реакции за счет перекрывания (слияния) ядер, которое приводит к снижению степени превращения  $\alpha$ . Для учета этого обстоятельства Аврами предложил считать, что отношение приращения реальной (с учетом перекрывания) величины степени превращения ( $d\alpha$ ) к приращению фиктивной степени превращения, вычисленной по уравнению (VI.48) ( $d\alpha_f$ ), пропорционально количеству твердого вещества, непрореагировавшего к данному моменту:

$$\frac{d\alpha}{d\alpha_f} = 1 - \alpha. \quad (\text{VI.49})$$

После интегрирования (VI.49) имеем

$$\alpha_f = -\ln(1 - \alpha), \quad (\text{VI.50})$$

подставляя в (VI.48) (VI.50), получаем выражение, известное под названием уравнения Аврами:

$$-\ln(1 - \alpha) = \frac{8\pi\rho N_0 v^3}{k_1^3 m_0} \left[ e^{-k_1 t} - 1 + k_1 t - \frac{(k_1 t)^2}{2} + \frac{(k_1 t)^3}{6} \right]. \quad (\text{VI.51})$$

Уравнение Аврами весьма громоздко, однако применение компьютерной техники значительно облегчает решение задач с помощью этого уравнения.

Широкое практическое применение получило уравнение кинетики топохимической реакции, основанное на степенном законе зародышеобразования:

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{t=\tau} = \frac{d}{dt}(K_n t^n)_{t=\tau} = K_n n \tau^{n-1} . \quad (\text{VI.52})$$

Этот закон предусматривает образование зародышей с возрастающей скоростью. Математическое обоснование этого закона произведено в 1945г. Багдасарьяном. Исходя из степенного закона зародышеобразования А.Н. Колмогоровым, Б.В. Ерофеевым и П.И. Белькевичем получено уравнение скорости кристаллизации, которое известно под названием уравнения Ерофеева. Данное уравнение можно вывести из основного уравнения кинетики топохимической реакции (VI.44) путем подстановки в него уравнений (VI.52) и (VI.45). Поясним этот вывод. В соответствии с (VI.43), (VI.45) и (VI.52) имеем

$$S(t) = \int_0^t \left(\frac{dN}{dt}\right)_{t=\tau} \sigma(t-\tau) d\tau = \int_0^t K_n n \tau^{n-1} 4\pi v^2 (t-\tau)^2 d\tau . \quad (\text{VI.53})$$

После интегрирования (VI.53) и подстановки в (VI.44) получаем

$$r = \frac{d\alpha}{dt} = \frac{\rho v}{m_0} S(t) = \frac{8\pi K_n v^3 \rho}{m_0 (n+1)(n+2)} t^{n+2} . \quad (\text{VI.54})$$

Интегрирование (VI.54) дает следующее уравнение\*:

$$\alpha = \frac{8\pi \rho v^3 K_n}{m_0 (n+1)(n+2)(n+3)} t^{n+3} , \quad (\text{VI.55})$$

здесь  $n$  – число последовательных стадий образования зародышей.  $K_n$  – константа скорости зародышеобразования, физический смысл остальных величин указан ранее.

Полученное уравнение справедливо лишь при малых степенях превращения, когда не происходит слияния ядер, уменьшения вследствие этого ве-

---

\* Подробнее порядок интегрирования уравнения (VI.55) см. в [35].

личины  $S(t)$  и – скорости реакции. Для учета этого обстоятельства применяют тот же прием, что и при выводе уравнения Авраами. Принимают допущение, что за один и тот же промежуток времени  $dt$  отношение фактического приращения степени превращения  $d\alpha$  к фиктивному (вычисленному по уравнению (VI.55))  $d\alpha_f$  пропорционально количеству непрореагировавшего вещества  $(1-\alpha)$ . Тогда в соответствии с (VI.49) и (VI.50)

$$\alpha_f = -\ln(1-\alpha). \quad (\text{VI.56})$$

В уравнении (VI.55) величина

$$\frac{8\pi\rho v^3 K_n}{m_0(n+1)(n+2)(n+3)} = K \quad (\text{VI.57})$$

постоянная, не зависящая от времени протекания реакции.

Подставив (VI.56) и (VI.57) в (VI.55), получим уравнение Ерофеева в логарифмической форме:

$$-\ln(1-\alpha) = K \cdot t^{n+3} \quad (\text{VI.58})$$

После потенцирования имеем  $\alpha = 1 - e^{-Kt^r}$ , (VI.59)

где  $r = n + 3$ . Поскольку число последовательных стадий  $n$  не может быть меньше 1, величина  $r > 3$ . Для оценки параметров  $K$  и  $r$  уравнение (VI.58) логарифмируют:

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = \ln K + r \ln t \quad (\text{VI.60})$$

В соответствии с (VI.60) опытные данные в координатах  $\ln[-\ln(1-\alpha)] - \ln t$  должны располагаться на прямой. Отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен  $\ln K$ , а тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс соответствует величине  $r$ . При этом удобно пользоваться компьютерной обработкой данных с применением линейного метода наименьших квадратов. Благодаря своей простоте и удобству линеаризации, уравнение Ерофеева широко применяется в кинетике топохимических реакций. Однако необходимо отметить, что существенным недостатком уравнения является его чрезмерная «гибкость». Двойное логарифмирование приводит к сглаживанию ошибок. В результате этого в линейные координаты уравнения Ерофеева могут уклады-

ваться опытные данные по кинетике реакций, механизм которых существенно отличается от механизма, постулированного при выводе этого уравнения.

В заключение следует отметить, что уравнения Аврамы и Ерофеева представляют собой весьма приближенные кинетические модели. Они применимы при условии статистического распределения зародышей в объеме твердого тела, то есть при равной вероятности образования активных центров в разные моменты времени. Уравнения применимы только при экспоненциальном (Аврамы) или степенном (Ерофеев) законе зародышеобразования. Причем лимитирующей стадией реакции является стадия зародышеобразования. Оба уравнения основаны на предположении о постоянстве линейной скорости роста ядер и допущении о том, что ядра имеют сферическую форму. Уравнения не учитывают влияния на скорость реакции возможной неизотермичности процесса, а также макрокинетических факторов, например, массопереноса продуктов реакции из твердой фазы в газовую. Существуют теоретические разработки, выполненные с целью совершенствования кинетических моделей топохимических реакций [27]. Однако наиболее популярными в настоящее время остаются кинетические модели Ерофеева и Аврамы. С помощью этих моделей удастся описать кинетику реакций, не являющихся типично топохимическими. Так, например, теоретически и экспериментально обоснована возможность применения данных моделей к описанию кинетики химической металлизации диэлектриков [33] и реакций осаждения нанодисперсий металлов путем химического восстановления их солей в водных растворах [32]. Топохимические реакции лежат в основе технологических процессов получения новых твердофазных материалов с ценным комплексом свойств, таких как полупроводники, нанодисперсные материалы, в том числе нанодисперсные пленки на твердых носителях, металлокерамика и многих других. Поэтому исследования механизма и кинетики топохимических реакций является одним из важных и перспективных направлений химической кинетики.

## Список литературы

1. Эйринг, Г. Основы химической кинетики /Г. Эйринг, С.Г. Лин, С.М. Лин. - М. : Мир, 1983. - 528 с.
2. Денисов, Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций /Е.Т. Денисов. - М. : Высш. шк, 1988. - 392 с.
3. Эткинс, П. Физическая химия. Т.2 /П. Эткинс. - М.: Мир, 1980. - 584 с.
4. Буданов, В.В. Об изложении теории активированного комплекса в курсе физической химии и расчет активационных параметров химических реакций /В.В. Буданов //Изв. вузов. Химия и хим. технол., 2007. - Т.50, вып.6. - С.117-120.
5. Шмид, Р. Неформальная кинетика /Р.Шмид, В.Н. Сапунов. - М. : Мир, 1985. - 264 с.
6. Семиохин, И. А. Кинетика химических реакций /И.А. Семиохин, В.В. Страхов, А.И. Осипов. - М. : Изд-во Моск.ун-та, 1995. – 348 с.
7. Панченков. Г.М. Химическая кинетика и катализ /Г.М. Панченков, В.П. Лебедев. - М. : Химия, 1985. – 590 с.
8. Мельвин-Хьюз, Е. А. Равновесие и кинетика реакций в растворах /Е.А. Мельвин-Хьюз. - М. : Химия, 1975. – 470 с.
9. Еремин, Е.Н.. Основы химической кинетики /Е.Н. Еремин. - М.: Высш. шк., 1976. – 373 с.
10. Энтелис, С.Г. Кинетика реакций в жидкой фазе /С.Г. Энтелис, Р.П. Тигер. - М.: Химия, 1973. – 416 с.
11. Пальм, В.А. Основы количественной теории органических реакций /В. А. Пальм. - Л.: Химия, 1967. – 356 с.
12. Гутман, В. Химия координационных соединений в неводных растворах /В. Гутман. - М.: Мир, 1971. – 285 с.
13. Пурмаль, А.П. А, Б, В... химической кинетики /А.П. Пурмаль. - М. : Академкнига, 2004. – 277 с.

14. Буданов, В.В. Химическая термодинамика /В.В. Буданов, А.И. Максимов. - М.: Академкнига, 2007. – 311 с.
15. Семенов, Н.Н. Цепные реакции /Н.Н. Семенов. - М.: Наука, 1986. - 535 с.
16. Буданов, В.В. Химия и технология восстановителей на основе сульфоксидной кислоты /В.В. Буданов. - М. : Химия, 1984. – 159 с.
17. Денисов, Е.Т. Химическая кинетика /Е.Т. Денисов, О.М. Саркисов, Г.И. Лихтенштейн. - М. : Химия, 2000. – 565 с.
18. Лебедев, Н.Н. Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза /Н.Н. Лебедев, М.Н. Манаков, В.Ф. Швец. - М. : Химия, 1984. – 375 с.
19. Хенрици-Оливье, Г. Координация и катализ /Г. Хенрици-Оливье, С. Оливье. - М. : Мир, 1980, с.420.
20. Мастерс, К. Гомогенный катализ переходными металлами /К. Мастерс. - М. : Мир, 1983. – 300 с.
21. Физическая химия /под ред. К. С Краснова [и др]. Изд.2-е. - М.: Высш. шк., – 1995. – 319 с.
22. Франк-Каменецкий, Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике /Д.А. Франк-Каменецкий. – М. : Наука, 1967. – 491 с.
23. Киперман, С.Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе / С.Л. Киперман. - М. : Химия, 1979. – 349 с.
24. Боресков, Г.К. Гетерогенный катализ /Г. К. Боресков. - М. : 1986. – 352 с.
25. Розовский, А. Я. Кинетика топохимических реакций /А.Я. Розовский. - М. : Химия, 1974. – 224 с.
26. Розовский, А.Я. Гетерогенно-каталитическая реакция /А.Я. Розовский. - М. : Химия, 1980. – 322 с.
27. Дельмон, Б. Кинетика гетерогенных реакций /Б. Дельмон. - М. : Мир, 1972. – 554 с.
28. Буданов, В.В. Химия серосодержащих восстановителей / В.В. Буданов, С.В. Макаров. - М. : Химия, 1994. – 140 с.



29. Астафьева, И.В. Метод количественного учета изменения поверхности кубового красителя в ходе реакции восстановления его ронгалитом /И.В. Астафьева, Ю.В. Поленов, М.И. Долмат, В.В. Буданов //Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1989. - Т.32, вып.5. - С.101-106.
30. Астафьева, И.В. Кинетические закономерности восстановления тиоиндиго красно-коричневого гидрокси- и диметиламинометилсульфинатом натрия /И.В. Астафьева, Ю.В. Поленов, Е.А. Файн, В.В. Буданов //Журн. прикл. химии, 1991. - Т.64, №3. - С.697-701.
31. Аксельруд, Г. А. Растворение твердых веществ /Г.А. Аксельруд. - М.: Химия, 1977. – 272 с.
32. Буданов, В.В. Кинетика осаждения порошков никеля и меди при восстановлении хлоридов металлов диоксидом тиомочевины /В.В. Буданов, С.В. Ермолина, Ю.В. Поленов //Журн. общей химии, 2000. - Т.70, вып.5. - С.705-708.
33. Шалкаускас, М. Химическая металлизация пластмасс /М. Шалкаускас, А. Вашкялис. - Л.: Химия, 1972. – 168 с.
34. Буданов, В.В. Компенсационный эффект в кинетике химических реакций и определение возможности его существования /В.В. Буданов //Изв. вузов. Химия и хим. технол., 2009. - Т.52, вып.8. - С.23-27.
35. Стромберг, А.Г. Физическая химия / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко. - М.: Высш. шк., 1988. – 596 с.

Учебное издание

Буданов Вадим Васильевич  
Лефедова Ольга Валентиновна

**Химическая кинетика**

Учебное пособие

Редактор О.А. Соловьева

Подписано в печать 29.08.2011 Формат 60x84 1/8. Бумага писчая.

Усл. печ. л. 10.29. Уч.-изд. л. 11,39. Тираж 100 экз. Заказ

Ивановский государственный  
химико-технологический университет

Отпечатано на полиграфическом оборудовании  
кафедры экономики и финансов ФГБОУ ВПО "ИГХТУ"  
153000, г.Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7