

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Факультет естественных наук

Кафедра физической химии

К. И. Замараев

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Курс лекций

Часть 3

Второе издание, дополненное

Новосибирск
2004

ББК Г542Я73-2

УДК 544.4(075)

З 260

Замараев К. И. Химическая кинетика: Курс лекций: В 3 ч. / Под ред. А. Г. Окунева, К. П. Брылякова; Новосиб. гос. ун-т. Новосибирск, 2004. Ч 3. 106 с.

Предназначен для слушателей курса «Химическая кинетика» факультета естественных наук. Может быть использован при самостоятельном изучении этого предмета.

Рекомендовано редакционно-издательским советом НГУ для специальностей 510500, 510600.

© Новосибирский государственный университет, 2004

Замараев Кирилл Ильич

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Курс лекций

Часть 3

Второе издание, дополненное

Ответственные редакторы
А. Г. Окунев, К. П. Брыляков

Редактор С. Д. Андреева

Компьютерная верстка
Н. А. Чистякова

Оглавление

Глава 6

Сложные реакции. Инициирование и катализ	3
§ 6.1. Ускорение реакций путем инициирования и катализа	3
§ 6.2. Химическое инициирование. Сопряженные реакции.....	5
§ 6.3. Фотохимические реакции.....	8
§ 6.4. Радиационно-химические реакции.....	16
§ 6.5. Катализ	18
6.5.1. Сущность катализа.....	18
6.5.2. Гомогенный катализ	20
6.5.3. Бренстедовский кислотнo-основнoй катализ .	26
6.5.3.1. <i>Общй и специфический кислотнo-</i> <i>основнoй катализ</i>	27
6.5.3.2. <i>Катализ в сильноокислых средах</i>	31
6.5.4. Катализ кислотами Льюиса.....	33
6.5.5. Механизмы катализа комплексами металлов	34
6.5.6. Катализ ферментами. Схема Михаэлиса– Ментен	36
6.5.7. Гетерогенный катализ.....	38
6.5.8. Автокаталитические реакции.....	52

Глава 7

Цепные реакции	63
§ 7.1. Неразветвленные цепные реакции.....	64
7.1.1. Реакции зарождения цепи	65
7.1.2. Реакции продолжения цепи.....	65
7.1.3. Реакции обрыва цепи.....	69
7.1.4. Стационарный режим реакции	75
7.1.5. Выражение для средней длины цепи.....	78
7.1.6. Нестационарный режим реакции	79

§ 7.2. Разветвленные цепные реакции	81
7.2.1. Критические явления в химической кинетике.	81
7.2.2. Реакция разветвления цепей	83
7.2.3. Кинетика разветвленных цепных реакций	85
7.2.4. Нижний и верхний пределы самовоспламенения. Полуостров самовоспламенения	88
§ 7.3. Цепные реакции с вырожденным разветвлением....	93
§ 7.4. Тепловой взрыв.....	98
§ 7.5. Цепные реакции с энергетическим разветвлением. Химические лазеры.....	101
 Заключение	 103

Глава 6

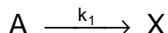
Сложные реакции. Инициирование и катализ

§ 6.1. Ускорение реакций путем инициирования и катализа

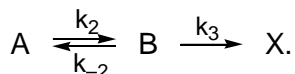
Ранее отмечалось, что реакции между насыщенными молекулами, как правило, требуют большой энергии активации. Поэтому для осуществления подавляющего большинства химических реакций требуется предварительное превращение исходных малоактивных молекул в активные промежуточные соединения.

В каких случаях сложная реакция при этом окажется более выгодной, чем простая, можно понять из следующего очень простого примера.

Сравним скорость простой реакции



(константа скорости k_1 , свободная энергия активации ΔA_1^\ddagger) со скоростью сложной реакции



В первом случае скорость реакции

$$W_n = k_1 C_A = \frac{k_B T}{h} \cdot e^{-\Delta A_1^\ddagger / RT} \cdot C_A. \quad (6.1)$$

Во втором случае

$$W_{сл} = k_3 C_B = \frac{k_B T}{h} \cdot e^{-\Delta A_3^\ddagger / RT} \cdot C_B. \quad (6.2)$$

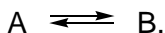
Считая концентрацию промежуточных частиц C_B стационарной, находим

$$C_B = \frac{k_2}{k_{-2} + k_3} \cdot C_A \leq \frac{k_2}{k_{-2}} \cdot C_A = \tilde{C}_B,$$

где \tilde{C}_B – равновесная концентрация частиц В:

$$\tilde{C}_B = C_A \cdot e^{-\Delta A_2 / RT},$$

где ΔA_2 – изменение свободной энергии для реакции



Таким образом, в стационарном режиме

$$W \leq k_3 \tilde{C}_B = \frac{k_B T}{h} \cdot C_A \cdot e^{-(\Delta A_2 + \Delta A_3^\ddagger) / RT}. \quad (6.3)$$

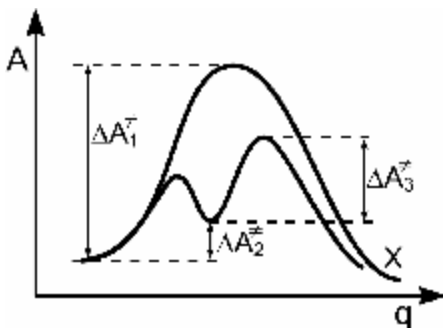


Рис. 6.1. Понижение суммарного барьера реакции $A \rightarrow X$ в результате образования промежуточной частицы В

Сопоставив выражение (6.1) для W_n с выражениями (6.2) и (6.3) для W_{cn} , нетрудно заметить, что, для того чтобы W_{cn} была больше W_n , необходимо выполнить одно из двух условий:

$$1) \Delta A_2 + \Delta A_3^\ddagger < \Delta A_1^\ddagger,$$

т. е. образование промежуточной частицы В понижает суммарный барьер реакций, как показано на рис. 6.1;

$$2) C_B > \tilde{C}_B,$$

т. е. в системе создается сверхравновесная концентрация промежуточных частиц.

Первый путь ускорения реакции называется **катализом**. При соединении исходной молекулы А с катализатором К образуется активная форма реагента (комплекс АК), вступающая в дальнейшие превращения с пониженной свободной энергией активации. Возможные механизмы понижения сво-

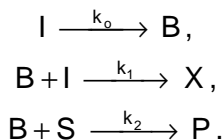
бодной энергии активации при комплексообразовании были рассмотрены в § 5.1.

Второй путь – повышение концентрации активных промежуточных частиц сверх равновесной — связан с так называемым **инициированием реакции**, т. е. введением в реагирующую систему активных частиц за счет другой химической реакции, облучением системы светом или проникающей радиацией и т. п. Классическими примерами сложных реакций, осуществляемых с большими скоростями за счет инициирования, являются сопряженные, фотохимические, радиационно-химические и цепные реакции.

§ 6.2. Химическое инициирование. Сопряженные реакции

Концентрацию активных частиц в системе можно повысить за счет их генерации в другой, параллельно идущей химической реакции. Такие реакции, имеющие общую активную промежуточную частицу, называют сопряженными, а инициирование одной химической реакции протеканием другой реакции – **химическим инициированием**.

Упрощенно механизм сопряженных реакций можно представить в виде



В этом механизме инициатор I (другое его название – индуктор) генерирует активные частицы B, которые приводят к полезному превращению субстрата S в продукт P. Наряду с этим полезным процессом идет бесполезный процесс превращения I по реакции с B в побочный продукт X. Вещество S в этой схеме принято называть **акцептором**.

Коэффициент полезного действия рассматриваемой сопряженной реакции характеризует **фактор индукции**

$$\frac{dC_S}{dC_I},$$

который показывает, сколько молекул акцептора S вступает в реакцию при исчезновении одной молекулы индуктора I.

Для расчета фактора индукции надо найти стационарную концентрацию активных промежуточных частиц B:

$$\frac{dC_B}{dt} = k_0 \cdot C_I - k_1 \cdot C_B \cdot C_I - k_2 \cdot C_B \cdot C_S = 0,$$

↓

$$C_B = \frac{k_0 \cdot C_I}{k_1 \cdot C_I + k_2 \cdot C_S}.$$

Далее запишем кинетические уравнения

$$-\frac{dC_S}{dt} = k_2 \cdot C_B \cdot C_S, \quad -\frac{dC_I}{dt} = k_0 \cdot C_I + k_1 \cdot C_B \cdot C_I,$$

↓

$$\begin{aligned} \frac{dC_S}{dC_I} &= \frac{k_2 \cdot C_S}{k_0 \cdot \frac{C_I}{C_B} + k_1 \cdot C_I} = \frac{k_2 \cdot C_S}{\frac{k_0 C_I (k_1 C_I + k_2 C_S)}{k_0 C_I} + k_1 \cdot C_I} = \\ &= \frac{k_2 \cdot C_S}{2 k_1 \cdot C_I + k_2 \cdot C_S} = \frac{1}{1 + \frac{2 k_1 \cdot C_I}{k_2 \cdot C_S}}, \end{aligned}$$

↓

$$\boxed{\frac{dC_S}{dC_I} = \frac{1}{1 + \frac{2 k_1 \cdot C_I}{k_2 \cdot C_S}}}. \quad (6.4)$$

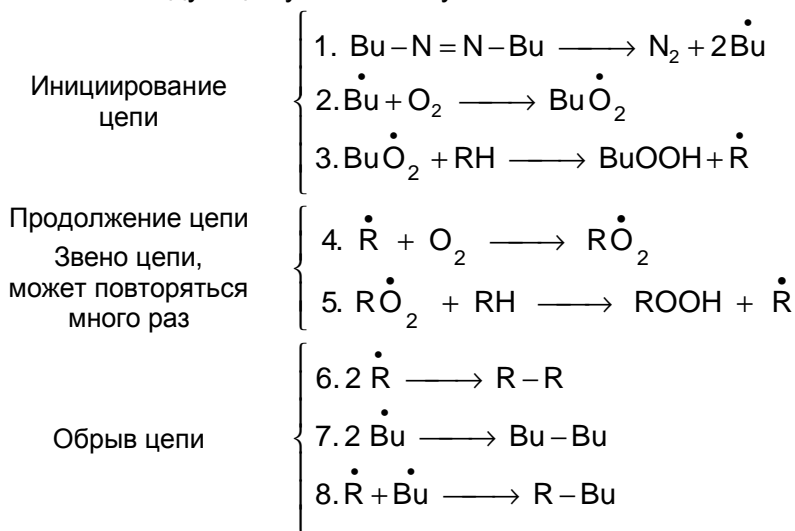
Таким образом, фактор индукции может меняться от 0 до 1 в зависимости от отношения констант скорости k_1/k_2 и концентраций C_I/C_S :

При $k_2 C_S \gg 2 k_1 C_I$

$$\frac{dC_s}{dC_I} \longrightarrow 1.$$

Реальные механизмы химического инициирования, как правило, гораздо сложнее приведенного выше упрощенного механизма. Но в главном они близки к этому механизму: индуктор генерирует активные промежуточные частицы, ведущие распад акцептора.

Например, низкотемпературное окисление углеводорода, инициированное распадом азосоединения $Bu-N=N-Bu$, протекает по следующему механизму:



На первый взгляд этот механизм значительно отличается от рассмотренного выше упрощенного механизма. Но на деле оба механизма близки по своей сути. Действительно, распад инициатора $I \equiv Bu-N=N-Bu$ приводит к образованию бутильных радикалов \dot{Bu} , появление которых в итоге приводит к быстрому окислению углеводорода RH в пероксид $ROOH$. Этот процесс сопряжен с превращением индуктора в набор продуктов: N_2 , $BuOOH$, $Bu-Bu$ и $R-Bu$.

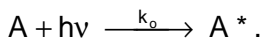
При больших концентрациях растворенного кислорода радикалы инициатора Bu^\bullet быстро превращаются в радикалы R^\bullet и фактор индукции $\frac{dC_{\text{RH}}}{dC_{\text{Bu-N=N-Bu}}}$ приближается к единице. При малых концентрациях растворенного O_2 становится заметной реакция рекомбинации радикалов Bu^\bullet и фактор индукции может стать существенно меньше единицы. (Эти утверждения о значении фактора индукции, строго говоря, относятся к этапу иницирования цепи. Если учесть наличие стадий продолжения цепи (реакции 4 и 5), то применительно к реакции в целом фактор индукции будет в ν раз больше, где ν – длина цепи.)

Отметим, что использование свободной энергии, освобождающейся в химических реакциях, для иницирования других реакций играет исключительно важную роль в биологических процессах. Примером является обратимая реакция образования и распада аденозинтрифосфорной кислоты, которая используется в живой природе для запасаания свободной энергии, выделяющейся в ходе экзоэргонных реакций, и ее использования для осуществления эндоэргонных реакций.

§ 6.3. Фотохимические реакции

Одним из распространенных способов иницирования химических реакций является **фотохимическое иницирование**.

Если энергия квантов падающего света соответствует частоте электронного спектра поглощения реагирующей молекулы, то может произойти поглощение этого кванта. При этом образуется электронно-возбужденная молекула A^* :



Переход молекулы A в электронно-возбужденное состояние A^* резко увеличивает ее реакционную способность. Например, снижается энергия активации для процессов диссоциации, уменьшается потенциал ионизации молекулы и увеличивается ее сродство к электрону. Иногда становятся воз-

можными реакции, которые вообще не идут при термической активации. Например, для реакции возбужденной молекулы может быть снят запрет по симметрии, существовавший для реакции невозбужденной молекулы.

А. Фотофизические процессы, сопутствующие фотохимическим реакциям

Участие молекулы A^* в химических реакциях типа



зависит не только от констант скорости собственно этих реакций, но и от констант скорости многих сопутствующих физических превращений, которые может претерпеть возбужденная молекула.

Эти сопутствующие превращения ведут, как правило, к полной или частичной дезактивации возбужденной молекулы. Вследствие этого число прореагировавших в единицу времени молекул N_A , может быть меньше числа квантов света, поглощенных в единицу времени, N_{hv} .

Величину $\phi = \frac{N_A}{N_{hv}}$ называют **квантовым выходом** реакции.

Для обычных реакций $\phi \leq 1$. Однако для цепных реакций (см. гл. 7) ϕ может быть и больше 1.

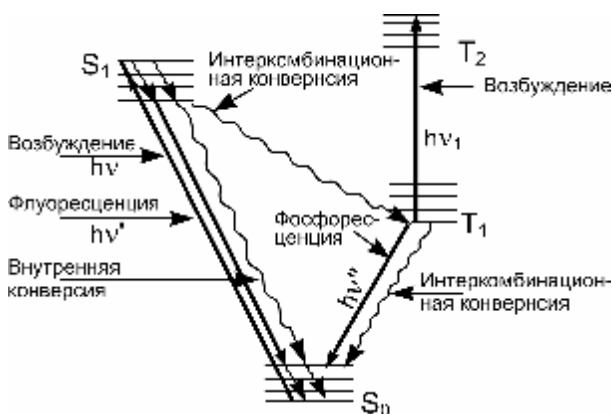


Рис. 6.2. Типичная схема уровней энергии органической молекулы с указанием различных фотофизических процессов, сопутствующих фотохимической реакции

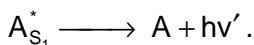
В качестве примера на рис. 6.2 приведена типичная схема уровней энергии органической молекулы с указанием различных **фотофизических процессов**, сопутствующих фотохимической реакции.

На этой схеме сплошными стрелками обозначены излучательные переходы, а волнистыми – безызлучательные переходы. Короткие волнистые стрелки обозначают безызлучательные переходы между колебательными уровнями. Обозначены четыре разных электронных состояния: основное синглетное состояние S_0 , в котором находится молекула A , первое возбужденное синглетное состояние (молекула $A_{S_1}^*$), первое возбужденное триплетное состояние (молекула $A_{T_1}^*$) и второе возбужденное триплетное состояние (молекула $A_{T_2}^*$).

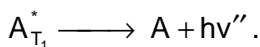
Основное состояние молекул чаще всего является синглетным, т. е. спины электронов, находящихся на НОМО, антипараллельны в соответствии с принципом Паули. При возбуждении один из электронов переходит на более высоко лежащую орбиталь; запрет Паули снимается, и одной и той же электронной конфигурации отвечают два состояния: синглетное S_1 (спины электронов антипараллельны) и триплетное T_1 (спины электронов параллельны).

Устойчивость возбужденного состояния характеризуют его временем жизни τ , т. е. средним временем, в течение которого молекула существует в данном состоянии после возбуждения. Для синглетного возбужденного состояния $A_{S_1}^*$ типичными являются значения $\tau \approx 10^{-8} \div 10^{-9}$ с. Для триплетного состояния $A_{T_1}^*$ типичными являются значения $\tau \approx 10^{+1} \div 10^{-4}$ с.

Флуоресценцией называют **излучательный** переход из возбужденного синглетного состояния, например S_1 , в основное синглетное состояние S_0 , т. е. переход типа



Фосфоресценцией называют оптически запрещенный излучательный переход из метастабильного (например, триплетного T_1) состояния в основное, т. е. переход типа



Время жизни τ для состояния $A_{T_1}^*$ велико по сравнению со временем жизни для состояния $A_{S_1}^*$ именно потому, что переход $T_1 \rightarrow S_0$ оптически запрещен.

Существуют, кроме того, безызлучательные переходы, когда переход из одного электронного состояния в другое идет без испускания кванта света. Избыток колебательной энергии, возникающий у молекулы A в основном состоянии при таком переходе, быстро размещается в тепло при столкновениях с молекулами среды.

Известны два основных типа безызлучательных переходов: **внутренняя конверсия** и **интеркомбинационная конверсия**.

Внутренняя конверсия – это внутримолекулярный безызлучательный переход между электронными состояниями одинаковой мультиплетности.

Интеркомбинационная конверсия – это внутримолекулярный безызлучательный переход между состояниями разной мультиплетности.

Для описания кинетики фотохимической реакции необходимо учесть в ее схеме, наряду с химическим превращением возбужденной частицы, все отмеченные выше фотофизические процессы, а также процессы передачи энергии и тушения возбужденного состояния:

- 0) $A + hv \xrightarrow{W_0} A_{S_1}^*$ – возбуждение;
- 1) $A_{S_1}^* \xrightarrow{k_1} A + hv'$ – флуоресценция;
- 2) $A_{S_1}^* \xrightarrow{k_2} A_{T_1}^*$ – интеркомбинационная конверсия;
- 3) $A_{S_1}^* \xrightarrow{k_3} A$ – внутренняя конверсия;

- 4) $A_{S_1}^* + X \xrightarrow{k_4} A + X^*$ – передача энергии;
 5) $A_{S_1}^* + Y \xrightarrow{k_5} A + Y$ – тушение;
 6) $A_{S_1}^* \xrightarrow{k_6} P$ – химическая реакция.

Скорость химической реакции в рассматриваемом случае:

$$\frac{dC_P}{dt} = W_6 = k_6 \cdot C_{A_{S_1}^*}.$$

Учитывая высокую реакционную способность частиц $A_{S_1}^*$, применим для них метод квазистационарных концентраций:

$$0 = \frac{dC_{A_{S_1}^*}}{dt} = W_0 - (k_1 + k_2 + k_3 + k_4 C_X + k_5 C_Y + k_6) \cdot C_{A_{S_1}^*}$$

$$\Downarrow$$

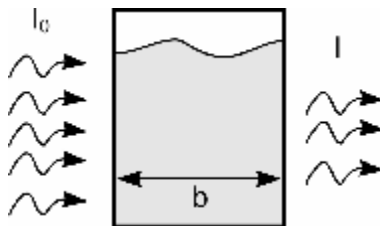
$$C_{A_{S_1}^*} = \frac{W_0}{k_1 + k_2 + k_3 + k_4 C_X + k_5 C_Y + k_6}, \quad (6.5)$$

Скорость W_0 стадии фотохимического инициирования можно рассчитать по закону Бугера–Ламберта–Бэра:

$$I = I_0 10^{-D} = I_0 10^{-\varepsilon \cdot b \cdot C_A}, \quad (6.6)$$

где D – оптическая плотность (безразмерна); I_0 – интенсивность света, падающего на образец, выраженная в Эйнштейн / с (1 Эйнштейн представляет собой 1 моль фотонов, т. е. $6,02 \cdot 10^{23}$ фотонов, с данной энергией $h\nu$); I – интенсивность прошедшего света; b – длина кюветы; ε – коэффициент экстинкции (размерность m^2). Коэффициент экстинкции зависит от длины волны и природы облучаемого вещества и практически не зависит от температуры и давления. Разность между интенсивностью падающего и прошедшего света $\frac{dN_{h\nu}}{dt} = \Delta I = I_0 - I$ составит количество квантов, поглощенных образцом в единицу времени (рис. 6.3).

Рис. 6.3. Иллюстрация для расчета скорости фотохимического инициирования



Рассчитаем количество возбуждаемых молекул А, используя определение квантового выхода:

$$\frac{dN_A}{dt} = \varphi_0 \frac{dN_{hv}}{dt} = \varphi_0 \cdot \Delta I = \varphi_0 \cdot I_0 \cdot (1 - 10^{-\varepsilon \cdot b \cdot C_A}). \quad (6.7)$$

Квантовый выход $\varphi_0 \leq 1$ стадии фотохимического инициирования учитывает, что некоторые кванты света могут реагировать с молекулами растворителя, а также возбуждать другие электронные уровни частицы А. Чтобы перейти к скорости химической реакции, необходимо разделить полученное выражение на объем образца:

$$\frac{dN_A}{V dt} = W_0 = \varphi_0 \cdot \frac{\Delta I}{V} = \varphi_0 \cdot \frac{I_0}{V} \cdot (1 - 10^{-\varepsilon \cdot b \cdot C_A}). \quad (6.8)$$

Практический интерес представляют два предельных случая:

$$D \gg 1,$$

⇓

$$W_0 = \varphi_0 \cdot \frac{I_0}{V}$$

и

$$D \ll 1,$$

⇓

$$W_0 = \varphi_0 \cdot \frac{I_0}{V} \cdot 2.3 \cdot \varepsilon \cdot b \cdot C_A.$$

Находим квантовый выход образования продукта Р, используя выражения (6.5) и (6.7):

$$\varphi = \frac{dN_P}{dt} / \frac{dN_{hv}}{dt} = \frac{VdC_P}{dt} / \Delta I = \frac{V}{\Delta l} \cdot k_6 \cdot \frac{W_0}{k_1 + k_2 + k_3 + k_4 C_X + k_5 C_Y + k_6} ,$$

$$\Downarrow$$

$$\varphi = \frac{\varphi_0 k_6}{k_1 + k_2 + k_3 + k_4 C_X + k_5 C_Y + k_6} \leq 1 .$$

Б. Первичные и вторичные реакции фотохимических процессов

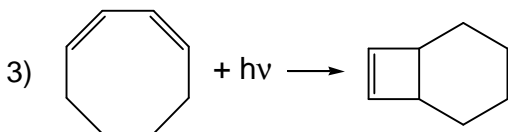
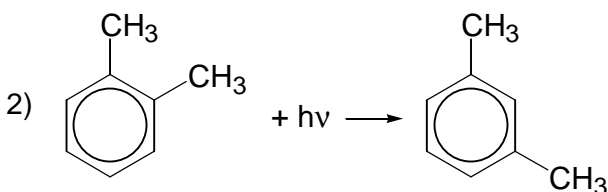
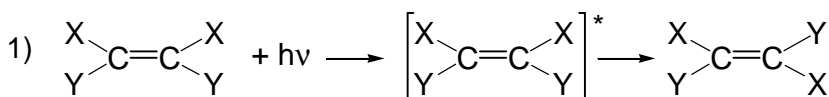
Первичными фотохимическими реакциями называются реакции, в которых участвуют электронно-возбужденные молекулы.

Вторичными реакциями называются реакции химических соединений, образовавшихся в результате первичных процессов.

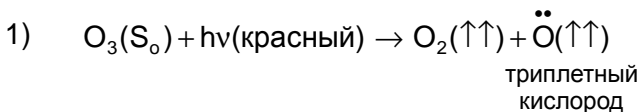
Рассмотрим типичные примеры реакций обоих типов.

а) Первичные фотохимические процессы

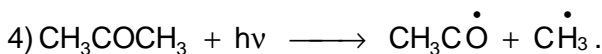
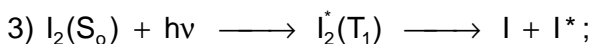
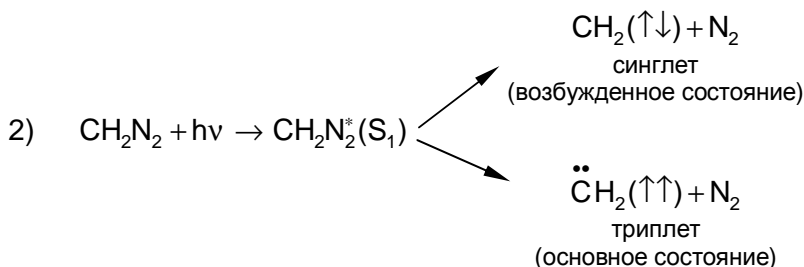
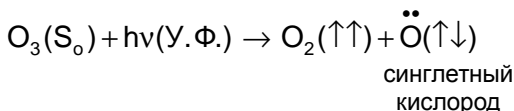
1. Изомеризация



2. Диссоциация



и



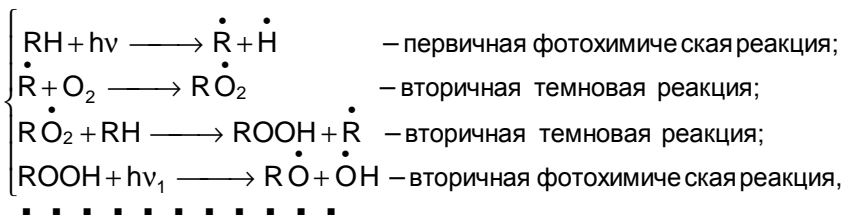
В результате диссоциации возбужденных молекул образуются реакционноспособные промежуточные продукты, которые могут участвовать в дальнейших превращениях, называемых вторичными реакциями.

б) Вторичные реакции

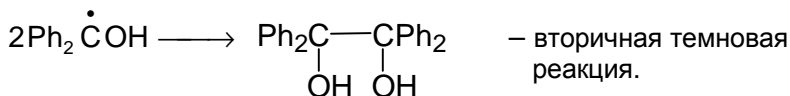
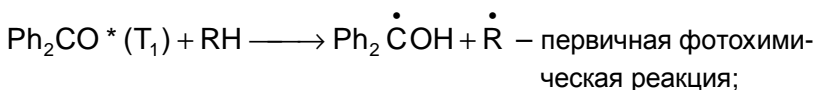
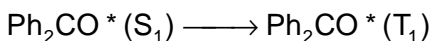
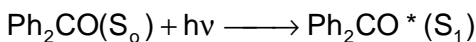
Различают два типа вторичных реакций: **вторичные фотохимические** и **вторичные темновые** реакции.

Во **вторичных фотохимических реакциях** один из промежуточных продуктов снова поглощает квант света и дает новую цепь реакций. **Вторичные темновые реакции** идут без поглощения дополнительных квантов света.

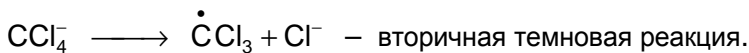
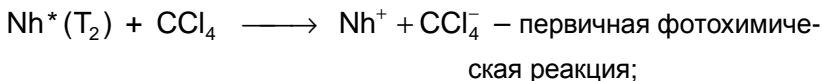
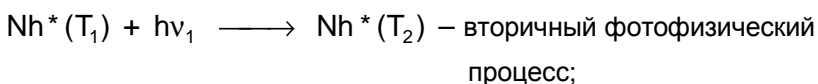
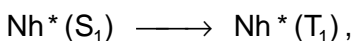
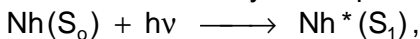
1) Например, при окислении углеводородов RH в присутствии O_2 могут идти следующие реакции:



2) При фотовосстановлении бензофенона идут такие реакции:



3) При возбуждении нафталина Nh ультрафиолетовым светом он может вступать в реакцию с CCl₄:



§ 6.4. Радиационно-химические реакции

В радиационно-химических реакциях активные промежуточные частицы образуются в результате воздействия на реагенты **ионизирующего** излучения. Это излучение с энер-

гией квантов более 50 эв, т. е. более $5 \cdot 10^3$ кДж / моль. Оно может представлять собой коротковолновые электромагнитные кванты (например, γ -лучи) или частицы высоких энергий (α - и β -частицы, нейтроны, космические лучи).

Эффективность радиационного инициирования реакций характеризуется величиной **радиационного выхода G**, который определяется как число актов превращения на 100 эв поглощенной энергии. Типичными являются значения G, равные нескольким единицам.

Первичные стадии радиационно-химических и фотохимических реакций существенно различны. Фотон избирательно поглощается молекулой определенного типа, возбуждая в ней определенный электронный уровень. Радиационное воздействие неселективно и распространяется на любую молекулу, находящуюся на пути ионизирующей частицы. При этом происходит ионизация молекул и возбуждается широкий набор электронных состояний. Взаимодействуя между собой и с другими молекулами, эти возбужденные частицы и ионы дают сложное многообразие продуктов.

Различие между фотохимическим и радиационно-химическим инициированием хорошо видно на примере разбавленного раствора: в первом случае излучение поглощается растворенным веществом, во втором – главным образом, растворителем.

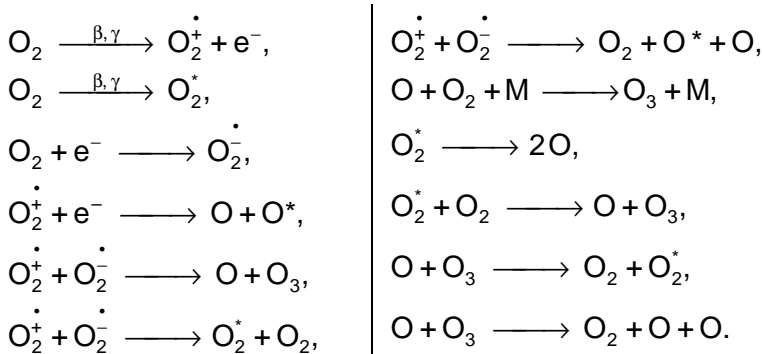
Суммарный результат поглощения энергии проникающего излучения состоит в образовании ионов и электронно-возбужденных атомов и молекул вдоль пути прохождения излучения. Часто эти ионы, атомы и молекулы располагаются в образце неравномерно, концентрируясь вдоль траекторий ионизирующих частиц, называемых **треками**.

В жидкостях и твердых телах имеется ряд очень быстрых переходных процессов, которые протекают во временном промежутке между **первичным** взаимодействием радиации с веществом и **вторичными** реакциями ионов и возбужденных молекул. Это **сольватация** ионов и электронов, процессы диссоциации, интеркомбинационная и внутренняя конвер-

сия и **термализация**, т. е. тепловое выравнивание энергии всех частиц вдоль треков.

Вторичные радиационно-химические реакции – это, главным образом, термические реакции ионов, возбужденных молекул и свободных радикалов.

В качестве примера приведем одну из простейших радиационно-химических реакций – реакцию радиолиза O_2 :



§ 6.5. Катализ

6.5.1. Сущность катализа

Катализом называется явление, состоящее в ускорении химических реакций под влиянием специальных веществ-катализаторов, многократно вступающих в промежуточное химическое взаимодействие с участниками реакции и восстанавливающих свой химический состав после каждого цикла промежуточных взаимодействий.

Отметим следующие принципиально важные черты каталитических реакций:

1. Катализатор вступает в химическое взаимодействие с реагентами. При этом образуются более реакционноспособные промежуточные частицы (комплексы, ионы, свободные радикалы), чем исходные вещества.

2. Активные промежуточные частицы реагируют в дальнейшем таким образом, что их превращения приводят в итоге

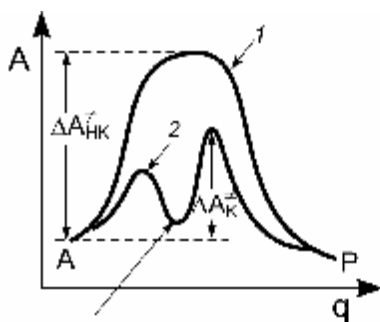
к образованию конечных продуктов и регенерации частиц катализатора.

3. Таким образом, каталитические реакции являются циклическими по отношению к катализатору. Первоначальное состояние катализатора регенерируется после каждого цикла промежуточных взаимодействий катализатора с реагентами.

4. Количество катализатора в системе остается неизменным в ходе каталитической реакции. Этим он отличается от инициатора химической реакции, который расходуется в ходе реакции.

5. Вследствие того что в результате каталитической реакции катализатор не изменяет свое химическое состояние, т. е. он не входит в состав конечных продуктов реакции), он не оказывает влияния на положение равновесия между конечными продуктами реакции и исходными веществами.

6. Как показано в § 6.1, ускорение реакции в присутствии катализатора достигается за счет того, что максимальное значение свободной энергии, которое реагирующая система достигает при движении от начального состояния к конечному, для каталитического маршрута ($\Delta A_{\text{К}}^{\ddagger}$) ниже, чем для некаталитического ($\Delta A_{\text{НК}}^{\ddagger}$) (рис. 6.4).



Комплекс катализатора с реагентом или какое-нибудь другое промежуточное соединение каталитической реакции

Рис. 6.4. Понижение максимального значения свободной энергии для каталитического маршрута реакции:

- 1 – некаталитический маршрут;
 - 2 – каталитический маршрут;
- $(\Delta A_{\text{К}}^{\ddagger}) < (\Delta A_{\text{НК}}^{\ddagger})$

Катализ обычно формально делят на **гомогенный** и **гетерогенный**. Если все участники каталитической реакции находятся в **одной фазе** (например, в жидком растворе), то говорят о **гомогенном** катализе. Если катализатор представляет собой фазу, отличную от фазы, образуемой реакционной средой, то говорят о **гетерогенном** катализе.

Принципиального отличия между этими двумя формами катализа нет, однако у каждой из них имеются кинетические особенности, на которых мы остановимся ниже.

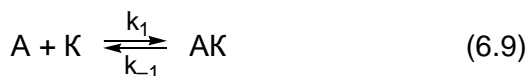
В отдельную форму выделяют также **ферментативный** катализ, т. е. катализ под действием биологических катализаторов – ферментов.

Принципиального отличия в механизмах действия обычных гомогенных и гетерогенных катализаторов, с одной стороны, и ферментов, с другой стороны, также нет. Однако благодаря длительному отбору в процессе эволюции живой природы ферменты на сегодня являются, как правило, более активными и селективными катализаторами, чем гомогенные и гетерогенные катализаторы небиологического происхождения.

6.5.2. Гомогенный катализ

В простейшем случае каталитическая реакция состоит из двух стадий:

1) образования реакционноспособной формы АК исходного реагента А при его взаимодействии с катализатором К:



и

2) превращения АК в продукт реакции Р с регенерацией начальной формы катализатора К:



Случай 1. Рассмотрим сначала наиболее общий случай, когда стадии 1 и 2 обратимы, а скорости прямых и обратных реакций близки по величине.

Кинетические уравнения для Р и АК имеют вид

$$\frac{dC_P}{dt} = k_2 \cdot C_{AK} - k_{-2} \cdot C_P \cdot C_K,$$

$$\frac{dC_{AK}}{dt} = (k_1 \cdot C_A \cdot C_K + k_{-2} \cdot C_P \cdot C_K) - (k_{-1} \cdot C_{AK} + k_2 \cdot C_{AK}). \quad (6.11)$$

Пусть реакционная способность АК достаточно велика для того, чтобы можно было применить метод стационарных концентраций. Тогда

$$\begin{aligned} \frac{dC_{AK}}{dt} &= 0, \\ \Downarrow \\ C_{AK} &= \frac{k_1 \cdot C_A + k_{-2} \cdot C_P}{k_{-1} + k_2} \cdot C_K. \end{aligned} \quad (6.12)$$

Учтем далее уравнение материального баланса по катализатору

$$C_K^{(0)} = C_K + C_{AK},$$

т. е.

$$C_K = C_K^{(0)} - C_{AK}.$$

Подставляя это выражение для C_K в правую часть выражения (6.12) для C_{AK} , находим

$$\begin{aligned} C_{AK} &= \frac{k_1 \cdot C_A + k_{-2} \cdot C_P}{k_{-1} + k_2} \cdot C_K^{(0)} - \frac{k_1 \cdot C_A + k_{-2} \cdot C_P}{k_{-1} + k_2} \cdot C_{AK}, \\ \Downarrow \\ C_{AK} &= \frac{k_1 \cdot C_A + k_{-2} \cdot C_P}{k_{-1} + k_2} \cdot C_K^{(0)} \Bigg/ 1 + \frac{k_1 \cdot C_A + k_{-2} \cdot C_P}{k_{-1} + k_2} = \\ &= C_K^{(0)} \cdot \frac{k_1 \cdot C_A + k_{-2} \cdot C_P}{k_{-1} + k_2 + k_1 \cdot C_A + k_{-2} \cdot C_P} \end{aligned} \quad (6.13)$$

(эта дробь равна вероятности найти частицу катализатора в форме АК)

Найдем теперь выражение для C_K :

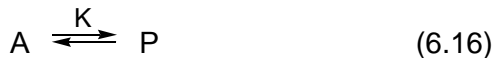
$$\begin{aligned}
 C_K &= C_K^{(0)} - C_{AK} = C_K^{(0)} \cdot \left[1 - \frac{k_1 \cdot C_A + k_{-2} \cdot C_P}{k_{-1} + k_2 + k_1 \cdot C_A + k_{-2} \cdot C_P} \right] = \\
 &= C_K^{(0)} \cdot \frac{k_{-1} + k_2}{k_{-1} + k_2 + k_1 \cdot C_A + k_{-2} \cdot C_P} \quad (6.14)
 \end{aligned}$$

(эта дробь равна вероятности найти частицу катализатора в форме К)

Теперь подставим найденные выражения для C_{AK} и C_K в выражение (6.11) для $\frac{dC_P}{dt}$:

$$\begin{aligned}
 \frac{dC_P}{dt} &= k_2 \cdot C_K^{(0)} \cdot \frac{k_1 \cdot C_A + k_{-2} \cdot C_P}{k_{-1} + k_2 + k_1 \cdot C_A + k_{-2} \cdot C_P} - \\
 &- k_2 \cdot C_K^{(0)} \cdot C_P \cdot \frac{k_{-1} + k_2}{k_{-1} + k_2 + k_1 \cdot C_A + k_{-2} \cdot C_P} = \\
 &= \frac{k_2 \cdot k_1 \cdot C_A + k_2 \cdot k_{-2} \cdot C_P - k_{-1} \cdot k_2 \cdot C_P - k_2 \cdot k_{-2} \cdot C_P}{k_{-1} + k_2 + k_1 \cdot C_A + k_{-2} \cdot C_P} \cdot C_K^{(0)}, \\
 &\quad \Downarrow \\
 \frac{dC_P}{dt} &= \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot C_K^{(0)}}{k_{-1} + k_2 + k_1 \cdot C_A + k_{-2} \cdot C_P} \cdot C_A - \\
 &- \frac{k_{-1} \cdot k_2 \cdot C_K^{(0)}}{k_{-1} + k_2 + k_1 \cdot C_A + k_{-2} \cdot C_P} \cdot C_P. \quad (6.15)
 \end{aligned}$$

Таким образом, для каталитической реакции



получаем, что

$$\frac{dC_P}{dt} = k_{\text{прямая}} \cdot C_A - k_{\text{обратная}} \cdot C_P; \quad (6.17)$$

где

$$k_{\text{прямая}} = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_1 \cdot C_A + k_{-2} \cdot C_P + k_{-1} + k_2} \cdot C_K^{(0)}; \quad (6.18)$$

$$k_{\text{обратная}} = \frac{k_{-1} \cdot k_{-2}}{k_1 \cdot C_A + k_{-2} \cdot C_P + k_{-1} + k_2} \cdot C_K^{(0)}. \quad (6.19)$$

Как видим, эффективные константы скорости как для прямой реакции, $k_{\text{прямая}}$, так и для обратной реакции, $k_{\text{обратная}}$, прямо пропорциональны концентрации катализатора $C_K^{(0)}$. Следовательно, скорость реакции в целом

$$W = \frac{dC_P}{dt} = W_{\text{прямая}} - W_{\text{обратная}} \quad (6.20)$$

также прямо пропорциональна $C_K^{(0)}$.

В то же время обе эффективные константы скорости сложным (но сходным) образом зависят от концентраций C_A и C_P .

Убедимся, что присутствие катализатора не влияет на равновесие реакции (6.16). Для этого подставим в выражение для скорости каталитической реакции (6.17) равновесные концентрации \tilde{C}_A и \tilde{C}_P и учтем, что в условиях равновесия для каталитической реакции

$$\frac{dC_P}{dt} = 0,$$

т. е.

$$K_{\text{равн}} = \frac{\tilde{C}_P}{\tilde{C}_A} = \frac{k_{\text{прямая}}}{k_{\text{обратная}}} = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1} \cdot k_{-2}} = K_{\text{равн}}^{(1)} \cdot K_{\text{равн}}^{(2)}.$$

В последнем выражении

$$K_{\text{равн}}^{(1)} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{\tilde{C}_{AK}}{\tilde{C}_A \cdot \tilde{C}_K}$$

и

$$K_{\text{равн}}^{(2)} = \frac{k_2}{k_{-2}} = \frac{\tilde{C}_P \cdot \tilde{C}_K}{\tilde{C}_{AK}}$$

– константы равновесия стадий каталитической реакции.

Нетрудно видеть, что выражение для $K_{\text{равн}}$

$$K_{\text{равн}} = K_{\text{равн}}^{(1)} \cdot K_{\text{равн}}^{(2)} = \frac{\tilde{C}_{AK} \cdot \tilde{C}_P \cdot \tilde{C}_K}{\tilde{C}_A \cdot \tilde{C}_K \cdot \tilde{C}_{AK}} = \frac{\tilde{C}_P}{\tilde{C}_A}$$

не содержит множителей, которые зависели бы от концентрации катализатора. Таким образом, константа равновесия каталитической реакции не зависит от концентрации катализатора: она равна константе равновесия некаталитической реакции.

Случай 2. Рассмотрим теперь частный случай, когда вторая стадия каталитической реакции необратима, т. е. $k_{-2} = 0$. В этом случае

$$\frac{dC_P}{dt} = k_{\text{прямая}} \cdot C_A = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot C_A \cdot C_K^{(0)}}{k_{-1} + k_2 + k_1 \cdot C_A}. \quad (6.21)$$

Это уравнение для скорости реакции было впервые получено Михаэлисом и Ментен при изучении катализа ферментами.

Если обозначить через K_m кинетическую константу

$$K_m = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$$

(ее называют константой Михаэлиса), то уравнение (6.21) примет вид

$$\frac{dC_P}{dt} = \frac{k_2 C_K^{(0)} C_A}{K_m + C_A}. \quad (6.22)$$

Это так называемое уравнение Михаэлиса–Ментен.

Случай 3. Рассмотрим еще один частный случай, когда стадия 1 быстра и равновесна, а стадия 2 – медленна и необратима, т. е.

$$k_2 \ll k_1 C_A,$$

$$k_2 \ll k_{-1},$$

$$k_{-2} = 0.$$

В этом случае выражение (6.17) принимает вид

$$\begin{aligned} \frac{dC_P}{dt} &= k_{\text{прямая}} \cdot C_A = \frac{(k_1/k_{-1}) \cdot k_2 C_A C_K^{(0)}}{(k_1/k_{-1}) \cdot C_A + 1}, \\ &\Downarrow \\ \frac{dC_P}{dt} &= \frac{k_2 K_{\text{равн}}^{(1)} \cdot C_A C_K^{(0)}}{1 + K_{\text{равн}}^{(1)} \cdot C_A}. \end{aligned} \quad (6.23)$$

Нетрудно видеть, что порядок реакции по реагенту изменяется от первого при малых ($K_{\text{равн}}^{(1)} \cdot C_A \ll 1$) концентрациях А до нулевого при больших ($K_{\text{равн}}^{(1)} \cdot C_A \gg 1$) концентрациях А.

Случай 4. Если $K_{\text{равн}}^{(1)} \cdot C_A \gg 1$, то порядок реакции по реагенту А становится нулевым и

$$\frac{dC_P}{dt} = k_2 \cdot C_K^{(0)}.$$

Это кинетическое уравнение имеет простой физический смысл: в рассматриваемых условиях равновесие первой стадии смещено вправо, практически весь катализатор находится в форме АК, т. е.

$$C_{\text{АК}} = C_K^{(0)}.$$

При этом скорость реакции в целом, лимитируемая второй стадией, равняется

$$\frac{dC_P}{dt} = k_2 \cdot C_{\text{АК}} = k_2 \cdot C_K^{(0)}. \quad (6.24)$$

Случай 5. Противоположная ситуация наблюдается, если ($K_{\text{равн}}^{(1)} \cdot C_A \ll 1$). В этом случае равновесие первой стадии

сдвинуто влево, концентрация комплекса АК мала по сравнению с концентрацией свободного катализатора К и

$$C_{AK} = K_{\text{равн}}^{(1)} \cdot C_K = K_{\text{равн}}^{(1)} \cdot C_K^{(0)}.$$

При этом

$$\frac{dC_P}{dt} = k_2 \cdot C_{AK} = k_2 \cdot K_{\text{равн}}^{(1)} \cdot C_K^{(0)} \cdot C_A, \quad (6.25)$$

т. е. наблюдается первый порядок по реагенту А.

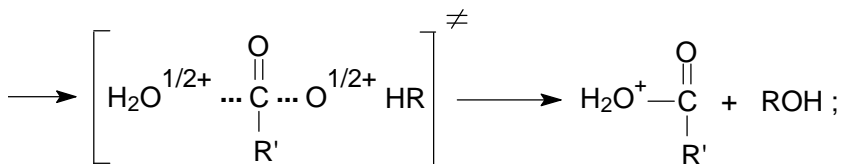
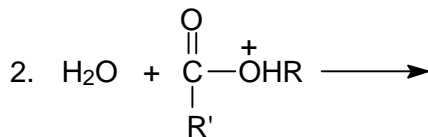
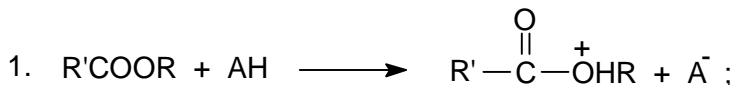
6.5.3. Бренстедовский кислотно-основный катализ

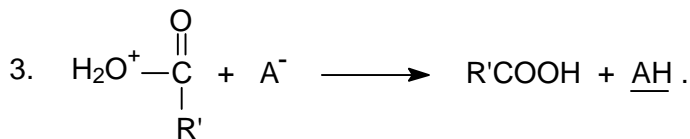
В бренстедовском кислотно-основном катализе катализаторами являются бренстедовские кислоты НА и бренстедовские основания В. Они активируют реагенты путем их протонирования или депротонирования.

Примеры

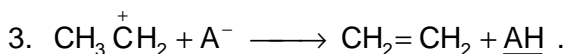
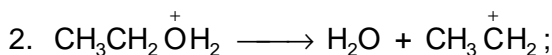
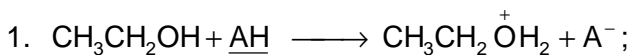
А. Кислотный катализ

1. Гидролиз сложных эфиров:



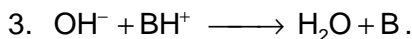
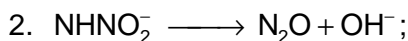
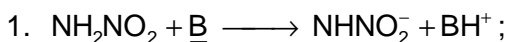


II. Дегидратация спирта:



Б. Основной катализ

III. Разложение нитрамида:



6.5.3.1. Общий и специфический кислотно-основный катализ

В растворе слабой кислоты одновременно присутствуют несколько видов частиц, являющихся кислотами и основаниями: растворитель (например, H_2O), неионизированная форма кислоты AH , анион A^- , протонированный растворитель (например, H_3O^+), гидроксильный ион OH^- и т. д.

Если каждая из этих частиц является катализатором для превращения исходного вещества – субстрата S , то скорость необратимого превращения S в конечный продукт P описывается уравнением

$$W = k_{\text{эф}} \cdot C_{\text{S}}, \quad (6.26)$$

где эффективная константа скорости $K_{\text{эф}}$ равняется

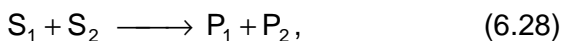
$$k_{\text{эф}} = k_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} + k_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot C_{\text{H}_3\text{O}^+} + k_{\text{AH}} \cdot C_{\text{AH}} + k_{\text{A}^-} \cdot C_{\text{A}^-} + k_{\text{OH}^-} \cdot C_{\text{OH}^-}. \quad (6.27)$$

Если в этом выражении для $K_{эф}$ хотя бы один из членов $k_{H_2O} \cdot C_{H_2O}$, $k_{AH} \cdot C_{AH}$ и $k_{A^-} \cdot C_{A^-}$ существен (т. е. превосходит сумму членов ($k_{H_3O^+} \cdot C_{H_3O^+} + k_{OH^-} \cdot C_{OH^-}$) или соизмерим с ней), то говорят об **общем кислотно-основном катализе**.

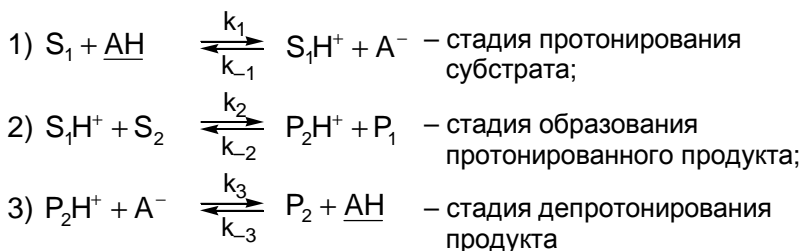
Если же в выражении (6.27) для $K_{эф}$ преобладают члены $k_{H_3O^+} \cdot C_{H_3O^+}$ и $k_{OH^-} \cdot C_{OH^-}$, то говорят о **специфическом кислотно-основном катализе**.

Проанализируем в качестве примера, в каких случаях ,ренстедовский **кислотный** катализ слабой кислотой АН будет описываться уравнениями, характерными для общего или специфического кислотного катализа.

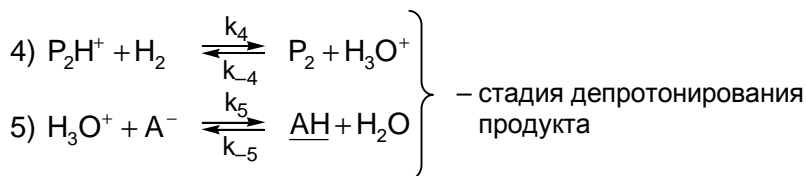
Рассмотрим кислотно-каталитическую реакцию



состоящую из последовательности стадий:



или



Совокупность стадий 4, 5 и стадия 3 представляют собой два различных маршрута регенерации исходной формы катализатора – частицы АН.

Рассмотрим теперь, каковы будут кинетические уравнения в случаях, когда лимитирующими будут разные стадии.

1. Пусть наиболее медленной, т. е. лимитирующей, является первая стадия – образование частицы S_1H^+ . В этом случае

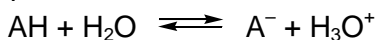
$$W = \frac{dC_{P_1}}{dt} = \frac{dC_{P_2}}{dt} = W_1 = k_1 \cdot C_{S_1} \cdot C_{AH}. \quad (6.29)$$

Имеем пример **общего** кислотного катализа.

2. Пусть концентрация S_1H^+ близка к равновесной, а лимитирующей является стадия 2. В этом случае

$$W = W_2 = k_2 \cdot C_{S_1H^+} \cdot C_{S_2} = k_2 \cdot K_{\text{равн}}^{(1)} \cdot \frac{C_{S_1} \cdot C_{AH}}{C_{A^-}} \cdot C_{S_2}. \quad (6.30)$$

Для равновесного протолитического взаимодействия катализатора с растворителем



имеем

$$\frac{C_{H_3O^+} \cdot C_{A^-}}{C_{AH}} = K_a,$$

(активность воды $a_{H_2O} = 1$ по определению)

↓

$$\frac{C_{AH}}{C_{A^-}} = \frac{C_{H_3O^+}}{K_a}, \quad (6.31)$$

Тогда из соотношений (6.30) и (6.31) имеем

$$W = k_2 \cdot K_{\text{равн}}^{(1)} \cdot C_{S_1} \cdot \frac{C_{AH}}{C_{A^-}} \cdot C_{S_2} = \frac{k_2 \cdot K_{\text{равн}}^{(1)}}{K_a} \cdot C_{H_3O^+} \cdot C_{S_1} \cdot C_{S_2}. \quad (6.32)$$

Как видим, $W \sim C_{H_3O^+}$ и не зависит в явном виде от C_{AH} .

Имеем пример **специфического** кислотного катализа.

3. Пусть стадии 1 и 2 проходят настолько быстро, что концентрация промежуточного вещества P_2H^+ близка к равновесной. Лимитирует регенерация катализатора по реакции 3. В этом случае

$$W = W_3 = k_3 \cdot C_{P_2H^+} \cdot C_{A^-} \quad (6.33)$$

Учтем, что

$$C_{P_2H^+} = K_{\text{равн}}^{(2)} \cdot \frac{C_{S_1H^+} \cdot C_{S_2}}{C_{P_1}},$$

$$C_{S_1H^+} = K_{\text{равн}}^{(1)} \cdot \frac{C_{S_1} \cdot C_{AH}}{C_{A^-}},$$

$$\Downarrow$$

$$C_{P_2H^+} = K_{\text{равн}}^{(1)} \cdot K_{\text{равн}}^{(2)} \cdot \frac{C_{S_1} \cdot C_{S_2} \cdot C_{AH}}{C_{P_1} \cdot C_{A^-}} \quad (6.34)$$

Тогда получим

$$W = k_3 \cdot C_{P_2H^+} \cdot C_{A^-} = k_3 \cdot K_{\text{равн}}^{(1)} \cdot K_{\text{равн}}^{(2)} \cdot \frac{C_{S_1} \cdot C_{S_2}}{C_{P_1}} \cdot C_{AH}, \quad (6.35)$$

т. е. имеем пример **общего** катализа.

4. То же, что в случае 3, но лимитирующая стадия регенерации катализатора идет через последовательность из медленной реакции 4 и быстрой равновесной реакции 5, а не по реакции 3. В этом случае

$$W = W_4 = k_4 \cdot C_{P_2H^+} \cdot C_{H_2O}; \quad (6.36)$$

$$C_{P_2H^+} = K_{\text{равн}}^{(1)} \cdot K_{\text{равн}}^{(2)} \cdot \frac{C_{S_1} \cdot C_{S_2} \cdot C_{AH}}{C_{P_1} \cdot C_{A^-}} \quad (6.34)$$

Но, согласно соотношению (6.31),

$$\frac{C_{AH}}{C_{A^-}} = \frac{C_{H_3O^+}}{K_a}$$

Поэтому

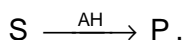
$$W = k_4 \cdot \frac{K_{\text{равн}}^{(1)} \cdot K_{\text{равн}}^{(2)}}{K_a} \cdot \frac{C_{S_1} \cdot C_{S_2}}{C_{P_1}} \cdot C_{H_3O^+} \quad (6.35)$$

Как видим, изменение маршрута регенерации катализатора привело к кинетической закономерности **специфического** катализа.

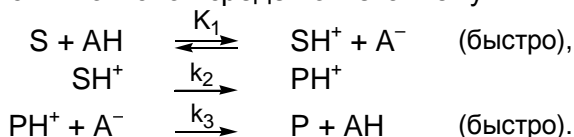
Таким образом, для одного и того же механизма реакции могут наблюдаться кинетические закономерности, свойственные как **общему**, так и **специфическому** катализу, в зависимости от того, какая из стадий реакции является лимитирующей.

6.5.3.2. Катализ в сильноокислых средах

Рассмотрим кислотно-каталитическую реакцию



протекающую в сильноокислой среде по механизму



Стадия протонирования, как правило, быстрая, поэтому обе формы субстрата находятся в равновесии. Лимитирует реакцию необратимая стадия превращения протонированной формы субстрата.

Следуя формализму § 5.4, запишем выражение для скорости реакции

$$W = W_2 = k_2 \frac{a_{SH^+}}{f_2^\ddagger},$$

где через f_2^\ddagger обозначен коэффициент активности активированного комплекса второй стадии.

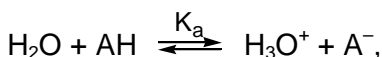
Полагая, что строение и распределение заряда в активированном комплексе для стадии 2 близки к таковым для SH^+ , можно принять, что

$$f_2^\ddagger = f_{SH^+}.$$

Тогда

$$W = k_2 \cdot \frac{f_{\text{SH}^+} \cdot C_{\text{SH}^+}}{f_2^\#} = k_2 \cdot C_{\text{SH}^+} \quad (6.37)$$

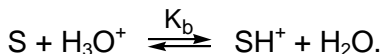
Концентрацию субстрата в протонированной форме можно выразить через параметры среды. Действительно, поскольку катализатор (кислота) находится в равновесии с растворителем (водой)



можно найти отношение концентраций протонированной и исходной форм субстрата

$$\begin{aligned} \frac{C_{\text{SH}^+}}{C_S} &= \frac{f_S}{f_{\text{SH}^+}} \cdot \frac{a_{\text{SH}^+}}{a_S} = \frac{f_S}{f_{\text{SH}^+}} \cdot K_1 \cdot \frac{a_{\text{AH}}}{a_{\text{A}^-}} = \\ &= \frac{K_1}{K_a} \cdot \frac{f_S}{f_{\text{SH}^+}} \cdot \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} = K_b \cdot \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{H}_2\text{O}}}, \end{aligned} \quad (6.38)$$

где K_b – константа равновесия для реакции



Экспериментально показано, что отношение коэффициентов активности $\frac{f_S}{f_{\text{SH}^+}}$ определяется главным образом концен-

трацией и количеством кислоты и почти не зависит от типа субстрата. Поэтому в качестве характеристики среды используют **кислотность по Гаммету**

$$h_0 = \frac{f_S}{f_{\text{SH}^+}} \cdot \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (6.39)$$

которую можно определить независимо, например по степени протонированности индикаторного основания.

Подставляя выражения (6.38) и (6.39) в уравнение массобаланса

$$C_S^{(0)} = C_S + C_{\text{SH}^+},$$

находим

$$C_{\text{SH}^+} = \frac{K_b \cdot h_o \cdot C_S^{(0)}}{1 + K_b \cdot h_o}.$$

Таким образом, скорость реакции (6.37) выражается через кислотность среды и константу основности субстрата как

$$W = k_2 \frac{K_b \cdot h_o \cdot C_S^{(0)}}{1 + K_b \cdot h_o} = k_{\text{эф}} \cdot C_S^{(0)}, \quad (6.40)$$

где

$$k_{\text{эф}} = \frac{k_2 \cdot K_b \cdot h_o}{1 + K_b \cdot h_o}.$$

Если $K_b \cdot h_o \ll 1$, то протонизация субстрата S мала и

$$W_{\text{кат}} = K_B \cdot k_2 \cdot h_o \cdot C_S^{(0)}, \quad (6.41)$$

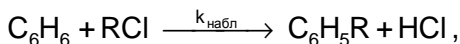
т. е. $W_{\text{кат}}$ прямо пропорциональна функции кислотности.

В обратном случае $K_b \cdot h_o \gg 1$ практически весь субстрат находится в протонированной форме и скорость реакции достигает предельного значения

$$(W_{\text{кат}})_{\text{макс}} = k_2 \cdot C_S^{(0)}. \quad (6.42)$$

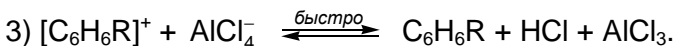
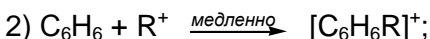
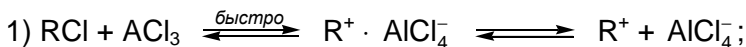
6.5.4. Катализ кислотами Льюиса

Классический пример катализа кислотами Льюиса – реакции Фриделя–Крафтса. Например:



протекающие в присутствии $AlCl_3$.

Эта реакция протекает по следующему механизму:



Как показали эксперименты, уравнение для скорости реакции имеет вид

$$W = k_{\text{набл}} \cdot C_{\text{C}_6\text{H}_6} \cdot C_{\text{RCl}} \cdot C_{\text{AlCl}_3}, \quad (6.43)$$

где $k_{\text{набл}}$ включает константу равновесия стадии 1 и константу скорости стадии 2.

6.5.5. Механизмы катализа комплексами металлов

Причины активации молекул реагентов при их координации к комплексам металлов были рассмотрены в п. 8 § 5.2. Типичными (хотя и не единственно возможными) являются механизмы каталитических циклов, состоящие из последовательности реакций окислительного присоединения реагентов к катализатору, внедрения фрагментов реагентов по связи металл–лиганд и восстановительного элиминирования продуктов реакции.

Примеры

1. Каталитическое гидрирование олефинов (рис. 6.5).

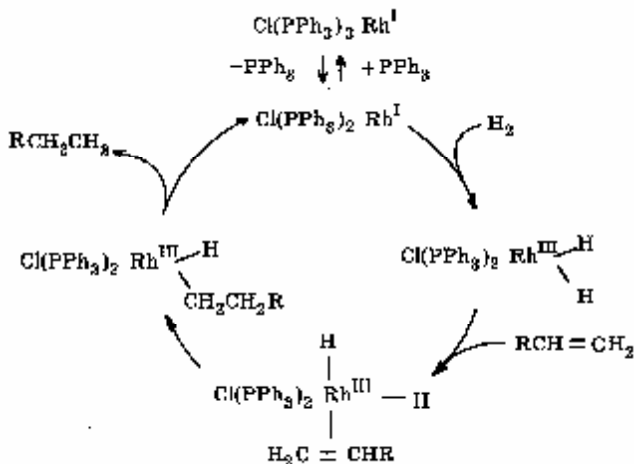


Рис. 6.5. Каталитический цикл реакции гидрирования олефинов

2. Каталитическая изомеризация олефинов (рис. 6.6).

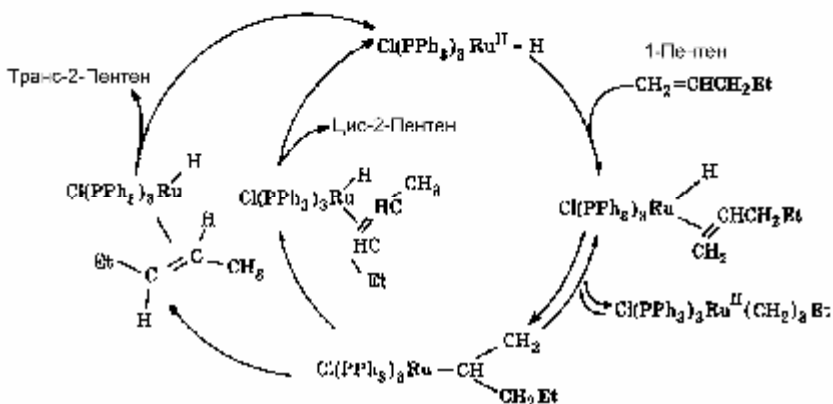


Рис. 6.6. Каталитический цикл реакции изомеризации олефинов

3. Полимеризация олефинов (рис. 6.7).

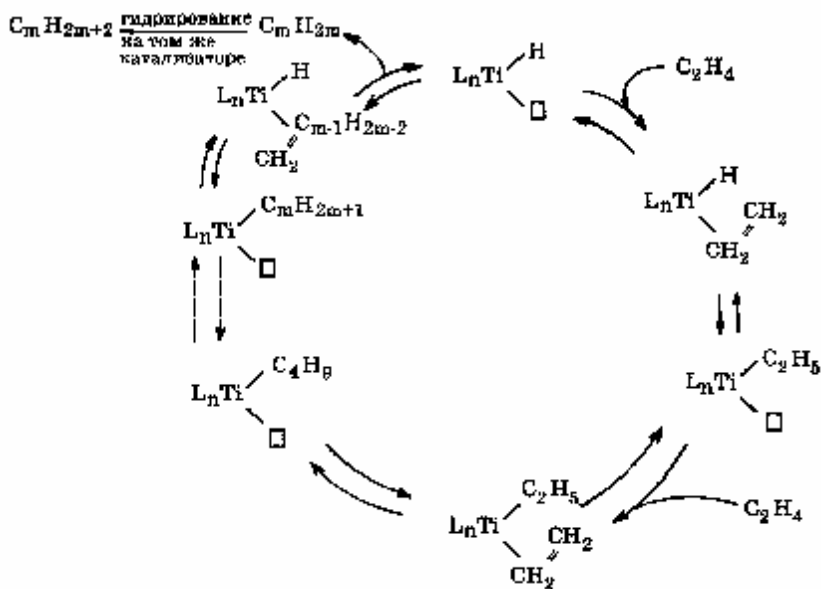


Рис. 6.7. Каталитический цикл реакции полимеризации олефинов

4. Гидроформилирование олефинов (рис. 6.8).

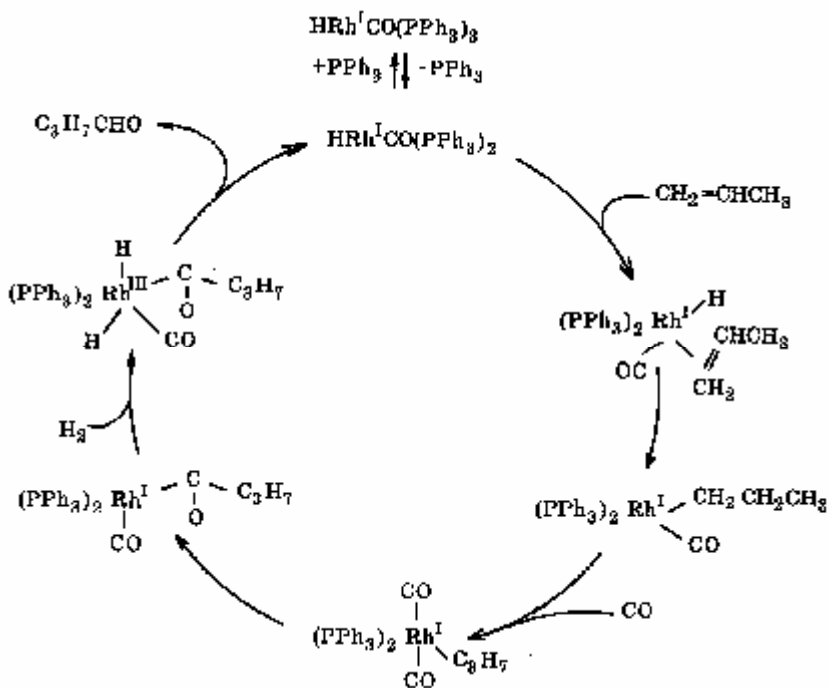


Рис. 6.8. Каталитический цикл реакции гидроформилирования олефинов

6.5.6. Катализ ферментами. Схема Михаэлиса–Ментен

Катализ ферментами можно описать следующей простейшей схемой, предложенной Михаэлисом и Ментен:



В этой схеме E – фермент; S – субстрат; ES – фермент-субстратный комплекс. Эта схема уже была рассмотрена нами выше (см. разд. 6.5.2, случай 2). Применяя метод стационарных концентраций и учитывая уравнение материального баланса

$$C_E^{(0)} = C_E + C_{ES},$$

получаем уравнение

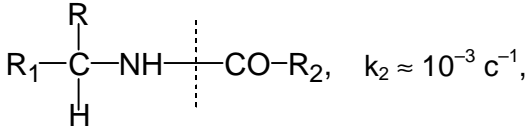
$$W = \frac{dC_P}{dt} = \frac{k_2 \cdot C_E^{(0)} \cdot C_S}{K_m + C_S} = \frac{V \cdot C_S}{K_m + C_S}, \quad (6.44)$$

где

$$V = k_2 \cdot C_E^{(0)}, \quad K_m = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$$

– константа Михаэлиса.

Константа k_2 , характеризующая скорость превращения комплекса ES в продукт реакции P, изменяется в широких пределах, в зависимости от природы фермента и субстрата. Например, при комнатной температуре для пепсина, расщепляющего пептидную связь



а для каталазы, разлагающей H_2O_2 , $k_2 \approx 10^6 \text{ с}^{-1}$.

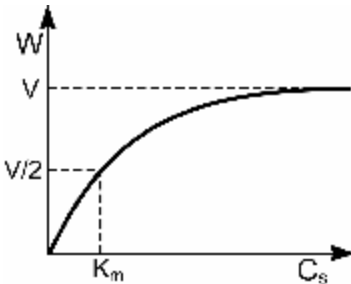


Рис. 6.9. Зависимость между скоростью ферментативной реакции и концентрацией субстрата, которая следует из уравнения Михаэлиса–Ментен

На рис. 6.9 приведена зависимость между W и C_S , которая следует из уравнения Михаэлиса–Ментен

При $C_S \gg K_m$ скорость достигает максимального значения $W = V = k_2 \cdot C_E^{(0)}$. В этих условиях весь фермент находится в форме комплекса ES и дальнейшее увеличение C_S уже не может увеличить W .

При $C_S = K_m$ получаем

$$W = V/2.$$

Зависимость, соответствующую уравнению Михаэлиса–Ментен, можно спрямить в координатах $\frac{1}{W} = \frac{1}{V} + \frac{K_m}{V} \cdot \frac{1}{C_s}$, из которой легко находятся параметры V и K_m .

6.5.7. Гетерогенный катализ

Классический гетерогенный катализ состоит в ускорении газофазных или жидкофазных химических реакций функциональными группами поверхности твердого тела. В качестве активных в катализе функциональных групп могут выступать, например,

1) гидроксильные группы $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{//////} \end{array}$ (это пример брэнстедовских кислотных центров);

2) координационно ненасыщенные ионы алюминия (это пример льюисовских кислотных центров);

3) атомы металлов в различных степенях окисления и различном лигандном окружении, например в окружении анионов кислорода кристаллической решетки для твердых оксидов металлов или в окружении других атомов металла для металлических катализаторов (это примеры активных центров, ведущих реакции по механизмам, аналогичным таковым для катализа комплексами металлов).

1. Строение гетерогенного катализатора

Типичное строение гетерогенного катализатора представлено на рис. 6.10.



Рис. 6.10. Типичное строение гранулы гетерогенного катализатора. Заштрихованные области обозначают решетку твердого тела, светлые области — систему пор, черные точки — активные центры катализатора

Катализатор представляет собой гранулу той или иной формы (сферической, цилиндрической, кольцеобразной и т. п.) и того или иного размера. Объем гранулы пронизан сис-

темой тонких пор, наличие которых обеспечивает высокую поверхность катализатора.

Различают **внешнюю** поверхность катализатора $S_{\text{внеш}}$, которая определяется формой и размером его гранулы, и **внутреннюю** поверхность катализатора $S_{\text{внутр}}$, которая определяется структурой его пор. Обычно выполняется условие

$$S_{\text{внутр}} \gg S_{\text{внеш}},$$

т. е. полная поверхность $S_{\text{п}} = S_{\text{внеш}} + S_{\text{внутр}} \approx S_{\text{внутр}}$.

Активные центры катализатора, т. е. функциональные группы, ведущие каталитическую реакцию, могут быть расположены как на внешней, так и на внутренней поверхности. Но обычно на внутренней поверхности их значительно больше, так как сама эта поверхность значительно больше внешней поверхности. Активные центры обозначены на рисунке черными точками.

2. Стадии гетерогенной каталитической реакции

Вследствие такого строения твердого катализатора, гетерогенные каталитические реакции включают следующие стадии:

1. **Транспорт** молекул реагентов из объема газовой или жидкой фазы к внешней поверхности катализатора. В промышленных каталитических реакциях, протекающих в жидкости или в газе при нормальном или повышенном давлении, этот транспорт идет путем **диффузии**. Поэтому данную стадию реакции называют **внешней диффузией**.

2. Диффузия молекул реагентов по порам от **внешней поверхности** в глубь **объема** катализатора. Эту стадию называют **внутренней диффузией**.

3. **Адсорбция** молекул хотя бы одного из реагентов на активных центрах поверхности катализатора.

4. **Химическая реакция на поверхности** между двумя адсорбированными молекулами или между молекулой, адсорбированной на поверхности, и молекулой из жидкой или газовой фазы.

5. **Десорбция** молекул продуктов реакции.
6. **Внутренняя диффузия** молекул продуктов.
7. **Внешняя диффузия** молекул продуктов.

В принципе, любая из этих стадий может лимитировать скорость реакции в целом.

3. Диффузионные стадии

Учет влияния диффузионных стадий 1, 2, 6 и 7 на скорость гетерогенного катализа в принципе проводится точно так же, как и для гомогенных реакций в жидкости (см. разд. 2.3.1). Следует лишь иметь в виду, что коэффициенты внешней и внутренней диффузии могут существенно различаться. Например, для гетерогенного катализа в газах длина свободного пробега молекулы (а значит, и коэффициент диффузии) определяется для внешней диффузии либо частотой ее столкновений с другими молекулами (если длина свободного пробега $\lambda \ll L$, где L – размер реакционного сосуда), либо прямо частотой ее столкновений с внешней поверхностью катализатора (если $\lambda \gg L$). В отличие от этого, коэффициент внутренней диффузии в порах достаточно малого размера ($d \approx 10 \text{ \AA}$) может определяться частотой столкновений молекулы со стенками поры.

Существует простой прием, позволяющий установить, контролируется ли гетерогенная каталитическая реакция диффузией. Для этого надо сравнить скорости реакций в присутствии одного и того же количества (по массе) катализатора, но приготовленного в виде гранул разного размера. Если реакция контролируется диффузией, то ее скорость возрастет при уменьшении размера гранул, так как при этом возрастут скорости как внешней диффузии (вследствие увеличения суммарной внешней поверхности гранул), так и внутренней диффузии (вследствие уменьшения расстояния, на которое приходится диффундировать). Если же реакция контролируется не диффузией, а стадиями 3–5, то при фиксированной массе катализатора скорость реакции не будет зависеть от размера гранул.

4. Стадии адсорбции и десорбции. Изотермы адсорбции Лэнгмюра

а) Для описания кинетики **адсорбции** воспользуемся законом действующих масс для взаимодействия частиц с поверхностью (см. разд. 2.1.2, пункт «а»). Напомним, что в упомянутом выше разделе мы получили для скорости реакции



между молекулами А из газовой фазы с поверхностью s следующее выражение:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_S \cdot \frac{S}{V} \cdot C_A, \quad (2.4)$$

где S – площадь поверхности, V – объем системы, а константа скорости $k_S = k_1 \cdot \lambda^*$ имеет размерность $[k_S] = [t^{-1} \cdot l] = [cm/c]$. Здесь k_1 – константа скорости мономолекулярной реакции между А и s в реакционном слое толщиной λ^* вблизи поверхности (рис. 6.11).

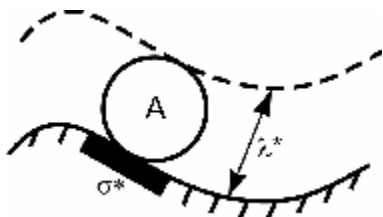


Рис. 6.11. Схематическое представление использования закона действующих масс для взаимодействия частиц с поверхностью

На этом рисунке через σ^* обозначена площадь элемента поверхности, взаимодействующего с частицей А.

Очевидно, что $V^* = \lambda^* \cdot \sigma^*$ – это реакционный объем вокруг элемента поверхности σ^* .

Для процесса адсорбции (6.45) частиц А газовой или жидкой фазы на поверхности твердого тела в соответствии с только что сказанным имеем

$$W_{\text{адс}} = - \left(\frac{dC_A}{dt} \right)_{\text{адс}} = k_S \cdot \frac{S}{V} \cdot C_A = k_{\text{адс}} \cdot \frac{S}{V} \cdot C_A, \quad (6.46)$$

где $k_{\text{адс}}$ – значение k_S для процесса адсорбции.

Очевидно, что в этом выражении S – это **свободная** активная поверхность катализатора, т. е. поверхность, не занятая частицами $A_{\text{адс}}$.

Число N_A частиц A в газовой (или жидкой) фазе связано с их концентрацией соотношением

$$N_A = C_A \cdot V.$$

При $V = \text{const}$ из уравнения для $W_{\text{адс}}$ получаем следующее

уравнение для $\frac{dN_A}{dt}$:

$$-\left(\frac{dN_A}{dt}\right)_{\text{адс}} = k_{\text{адс}} \cdot S \cdot C_A. \quad (6.47)$$

Введем следующие обозначения:

1) σ_A^* – площадь поверхности, занимаемая одной частицей $A_{\text{адс}}$, $S_{\text{адс}}$ – площадь активной поверхности, занятой частицами $A_{\text{адс}}$, S_o – полная площадь активной поверхности; 2) N_o – полное число центров адсорбции, $N_{A_{\text{адс}}}$ – число адсорбированных частиц $A_{\text{адс}}$, N – число свободных центров адсорбции;

3) θ_A – доля активной поверхности, занятой частицами $A_{\text{адс}}$.

Тогда

$$N_o = N + N_{A_{\text{адс}}},$$

$$S_o = S + S_{\text{адс}},$$

$$S_o = N_o \cdot \sigma_A^*, \quad S = N \cdot \sigma_A^*, \quad S_{\text{адс}} = N_{\text{адс}} \cdot \sigma_A^*,$$

$$-\left(\frac{dN_A}{dt}\right)_{\text{адс}} = \left(\frac{dN_{A_{\text{адс}}}}{dt}\right)_{\text{адс}}$$

и выражение (6.47) для $\left(\frac{dN_A}{dt}\right)_{\text{адс}}$ преобразуется к виду

$$\begin{aligned}
 -\left(\frac{dN_A}{dt}\right)_{\text{адс}} &= k_{\text{адс}} \cdot S \cdot C_A, \\
 &\Downarrow \\
 \left(\frac{dN_{A_{\text{адс}}}}{dt}\right)_{\text{адс}} &= k_{\text{адс}} \cdot S \cdot C_A, \\
 &\Downarrow \\
 N_0 \left(\frac{d\theta_A}{dt}\right)_{\text{адс}} &= k_1^{(\text{адс})} \cdot \lambda^* \cdot (N_0 - N_{\text{адс}}) \cdot \sigma_A^* \cdot C_A, \\
 &\Downarrow \\
 \left(\frac{d\theta_A}{dt}\right)_{\text{адс}} &= \frac{k_1^{(\text{адс})} V^*}{k_2^{(\text{адс})}} \cdot (1 - \theta_A) \cdot C_A. \quad (6.48)
 \end{aligned}$$

В этих выражениях $k_1^{(\text{адс})}$ – константа скорости мономолекулярной реакции между частицей A и центром адсорбции с площадью σ_A^* ; $V^* = \lambda^* \cdot \sigma_A^*$ – элементарный реакционный объем для процесса адсорбции; $k_2^{(\text{адс})} = k_1^{(\text{адс})} \cdot V^*$ – константа скорости бимолекулярного процесса взаимодействия частиц A с поверхностью, приводящего к адсорбции.

Индекс «адс» у членов $\left(\frac{d\theta_A}{dt}\right)_{\text{адс}}$, $\left(\frac{dN_{A_{\text{адс}}}}{dt}\right)_{\text{адс}}$ и $\left(\frac{dN_A}{dt}\right)_{\text{адс}}$ означает, что рассматривается изменение величин θ_A , $N_{A_{\text{адс}}}$ и N_A , обусловленное только процессом адсорбции.

б) **Десорбцию** можно рассматривать как мономолекулярную реакцию



Тогда выражения для скорости десорбции имеет вид

$$W_{\text{дес}} = - \left(\frac{dC_{A_{\text{адс}}}}{dt} \right)_{\text{дес}} = k_1^{(\text{дес})} \cdot C_{A_{\text{адс}}} ; \quad (6.50)$$

⇓ ← умножаем на V обе части предыдущего уравнения

$$- \left(\frac{dN_{A_{\text{адс}}}}{dt} \right)_{\text{дес}} = k_1^{(\text{дес})} \cdot N_{A_{\text{адс}}} ; \quad (6.51)$$

⇓ ← делим на N₀ обе части предыдущего уравнения

$$\left(\frac{d\theta_A}{dt} \right)_{\text{дес}} = -k_1^{(\text{дес})} \cdot \theta_A . \quad (6.52)$$

Индекс «дес» у членов $\left(\frac{d\theta_A}{dt} \right)_{\text{дес}}$, $\left(\frac{dN_{A_{\text{адс}}}}{dt} \right)_{\text{дес}}$ и $\left(\frac{dC_{A_{\text{адс}}}}{dt} \right)_{\text{дес}}$

означает, что рассматривается изменение величин θ_A , $N_{A_{\text{адс}}}$ и $C_{A_{\text{адс}}}$, обусловленное только процессом десорбции.

в) Изотерма адсорбции

В ходе адсорбции при малых θ_A сначала выполняется условие

$$|W_{\text{адс}}| > |W_{\text{дес}}| .$$

Однако по мере увеличения θ_A , $W_{\text{адс}}$ непрерывно падает, а $W_{\text{дес}}$ возрастает. Это происходит до тех пор, пока не достигается условие адсорбционного равновесия

$$|W_{\text{адс}}| = |W_{\text{дес}}| , \quad (6.53)$$

⇓

$$k_2^{(\text{адс})} \cdot (1 - \theta_A) \cdot C_A - k_1^{(\text{дес})} \cdot \theta_A = 0 ,$$

⇓

$$\begin{aligned}
& k_2^{(\text{адс})} \cdot C_A - (k_1^{(\text{дес})} + k_2^{(\text{адс})} \cdot C_A) \cdot \theta_A = 0, \\
& \Downarrow \\
& \theta_A = \frac{k_2^{(\text{адс})} \cdot C_A}{k_1^{(\text{дес})} + k_2^{(\text{адс})} \cdot C_A}, \\
& \Downarrow \\
& \boxed{\theta_A = \frac{K_{\text{адс}} \cdot C_A}{1 + K_{\text{адс}} \cdot C_A}}, \tag{6.54}
\end{aligned}$$

где $K_{\text{адс}} = \frac{k_2^{(\text{адс})}}{k_1^{(\text{дес})}}$ – константа равновесия адсорбции.

Последнее выражение называют **изотермой адсорбции Лэнгмюра**.

Если в системе имеются два вещества А и В, конкурирующие друг с другом за одни и те же места адсорбции, то система кинетических уравнений, описывающая адсорбцию-десорбцию, принимает вид

$$\frac{d\theta_A}{dt} = k_{2A}^{(\text{адс})} \cdot (1 - \theta_A - \theta_B) \cdot C_A - k_{1A}^{(\text{дес})} \cdot \theta_A; \tag{6.55}$$

$$\frac{d\theta_B}{dt} = k_{2B}^{(\text{адс})} \cdot (1 - \theta_A - \theta_B) \cdot C_B - k_{1B}^{(\text{дес})} \cdot \theta_B. \tag{6.56}$$

В условиях адсорбционного равновесия

$$\frac{d\theta_A}{dt} = 0, \quad \frac{d\theta_B}{dt} = 0,$$

\Downarrow

$$(1 - \theta_A - \theta_B) = \frac{k_{1A}^{(\text{дес})} \cdot \theta_A}{k_{2A}^{(\text{адс})} \cdot C_A} = \frac{k_{1B}^{(\text{дес})} \cdot \theta_B}{k_{2B}^{(\text{адс})} \cdot C_B},$$

\Downarrow

$$\theta_B = \theta_A \cdot \frac{K_{\text{адс}}^{(B)} \cdot C_B}{K_{\text{адс}}^{(A)} \cdot C_A}$$

($K_{\text{адс}}^{(A)}$ и $K_{\text{адс}}^{(B)}$ – константы равновесия адсорбции для веществ А и В),

$$\downarrow$$

$$K_{2A}^{(\text{адс})} \cdot \left(1 - \theta_A - \theta_A \frac{K_{\text{адс}}^{(B)} \cdot C_B}{K_{\text{адс}}^{(A)} \cdot C_A} \right) \cdot C_A - k_{1A}^{(\text{дес})} \cdot \theta_A = 0,$$

$$\downarrow$$

$$K_{\text{адс}}^{(A)} \cdot C_A - K_{\text{адс}}^{(A)} \cdot \theta_A \cdot \left[1 + \frac{K_{\text{адс}}^{(B)} \cdot C_B}{K_{\text{адс}}^{(A)} \cdot C_A} \right] \cdot C_A - \theta_A = 0,$$

$$\downarrow$$

$$\theta_A = \frac{K_{\text{адс}}^{(A)} \cdot C_A}{1 + K_{\text{адс}}^{(A)} \cdot C_A + K_{\text{адс}}^{(B)} \cdot C_B}. \quad (6.57)$$

Аналогичным образом из соображений симметрии имеем

$$\theta_B = \frac{K_{\text{адс}}^{(B)} \cdot C_A}{1 + K_{\text{адс}}^{(A)} \cdot C_A + K_{\text{адс}}^{(B)} \cdot C_B}. \quad (6.58)$$

Доля незанятых центров адсорбции

$$1 - \theta_A - \theta_B = \frac{1}{1 + K_{\text{адс}}^{(A)} \cdot C_A + K_{\text{адс}}^{(B)} \cdot C_B}. \quad (6.59)$$

Для случая совместной адсорбции трех веществ А, В и Р нетрудно получить

$$\theta_A = \frac{K_{\text{адс}}^{(A)} \cdot C_A}{1 + K_{\text{адс}}^{(A)} \cdot C_A + K_{\text{адс}}^{(B)} \cdot C_B + K_{\text{адс}}^{(P)} \cdot C_P}; \quad (6.60)$$

$$\theta_B = \frac{K_{\text{адс}}^{(B)} \cdot C_B}{1 + K_{\text{адс}}^{(A)} \cdot C_A + K_{\text{адс}}^{(B)} \cdot C_B + K_{\text{адс}}^{(P)} \cdot C_P}; \quad (6.61)$$

$$\theta_P = \frac{K_{\text{адс}}^{(P)} \cdot C_P}{1 + K_{\text{адс}}^{(A)} \cdot C_A + K_{\text{адс}}^{(B)} \cdot C_B + K_{\text{адс}}^{(P)} \cdot C_P}. \quad (6.62)$$

5. Стадия химической реакции на поверхности

а) Мономолекулярные реакции на поверхности



или



В обоих случаях изменение θ_A во времени описывается выражением

$$W = -\frac{d\theta_A}{dt} = k_1 \cdot \theta_A.$$

Для изменения концентрации продукта имеем в первом случае

$$\frac{dC_P}{dt} = -\frac{d\theta_A}{dt} = k_1 \cdot \theta_A, \quad (6.65)$$

во втором случае

$$\begin{aligned} \frac{dC_P}{dt} &= \frac{dN_P}{dt} \cdot \frac{1}{V} = -\frac{dN_{A_{\text{адс}}}}{dt} \cdot \frac{1}{V} = -\frac{d(N_o \cdot \theta_A)}{dt} \cdot \frac{1}{V} = \\ &= -\frac{d\theta_A}{dt} \cdot \frac{N_o}{V} = k_1 \cdot \theta_A \cdot \frac{N_o}{V} = k_1 \cdot \frac{N_{A_{\text{адс}}}}{V}. \end{aligned}$$

Итак, получили следующие выражения для $\frac{dC_P}{dt}$:

$$\frac{dC_P}{dt} = k_1 \cdot \theta_A \cdot \frac{N_o}{V} \quad (6.66a)$$

или

$$\frac{dC_P}{dt} = k_1 \cdot \frac{N_{A_{\text{адс}}}}{V}. \quad (6.66b)$$

б) Бимолекулярная реакция между молекулой газа (жидкости) и адсорбированной молекулой

Такая реакция имеет вид



В соответствии с данными разд. 2.1.2 (случай «б») имеем следующие выражения для скорости расходования веществ А и В_{адс} :

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_S \cdot \frac{S_o}{V} \cdot C_A \cdot \theta_B,$$

$$\frac{d\theta_B}{dt} = -k_2 \cdot C_A \cdot \theta_B,$$

где

$$k_S = k_1 \cdot \lambda^*,$$

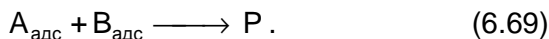
$$k_2 = k_S \cdot \sigma_B^* = k_1 \cdot V^*.$$

Очевидно, что

$$\frac{dC_P}{dt} = -\frac{dC_A}{dt} = k_S \cdot \frac{S_o}{V} \cdot C_A \cdot \theta_B. \quad (6.68)$$

в) *Бимолекулярная реакция в адсорбционном слое*

Такая реакция имеет вид



В соответствии с данными разд. 2.1.2 (случай «в») имеем следующее выражения для скорости расходования веществ А_{адс} и В_{адс} :

$$\frac{d\theta_A}{dt} = \frac{d\theta_B}{dt} = -k_{2\theta} \cdot \theta_A \cdot \theta_B, \quad (2.9)$$

где константа скорости

$$k_{2\theta} = k_{2S} \cdot C_o = k_1 \cdot \sigma^* \cdot C_o.$$

В последнем выражении $C_o = \frac{N_o}{S_o}$ – поверхностная концентрация центров адсорбции.

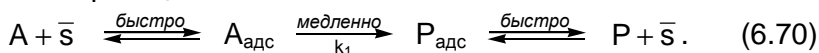
6. Кинетика гетерогенных каталитических реакций в условиях адсорбционного равновесия

Пусть скорость гетерогенной каталитической реакции лимитируется химической реакцией на поверхности, а стадии адсорбции и десорбции являются равновесными.

В условиях адсорбционного равновесия величины θ_A , θ_B и θ_P покрытия поверхности адсорбированными формами реагентов $A_{\text{адс}}$, $B_{\text{адс}}$ и продукта $P_{\text{адс}}$ можно выразить через изотермы Ленгмюра. Рассмотрим выражения для скорости гетерогенных каталитических реакций, получаемые в этих условиях, для некоторых практически важных случаев.

Случай 1. Мономолекулярная реакция на поверхности

Схема реакции:



Скорость реакции:

$$W = W_1 = k_1 \cdot \theta_A = k_1 \cdot \frac{K_{\text{адс}}^{(A)} \cdot C_A}{1 + K_{\text{адс}}^{(A)} \cdot C_A + K_{\text{адс}}^{(P)} \cdot C_P}. \quad (6.71)$$

Рассмотрим предельные случаи:

1. Продукт P не адсорбируется, реагент A адсорбируется слабо, т. е.

$$K_{\text{адс}}^{(P)} = 0, \quad K_{\text{адс}}^{(A)} \cdot C_A \ll 1. \quad (6.72)$$

Тогда

$$W = k_1 \cdot K_{\text{адс}}^{(A)} \cdot C_A. \quad (6.73)$$

Реакция имеет первый порядок по реагенту A.

Энергия активации

$$E = E_1 + \Delta H_{\text{адс}}^{(A)}. \quad (6.74)$$

Так как $\Delta H_{\text{адс}}^{(A)} < 0$, то $E < E_1$.

В принципе, возможна ситуация, когда $-\Delta H_{\text{адс}}^{(A)} > E_1$.

В этих условиях получаем $E < 0$, т. е. наблюдаемая скорость гетерогенной каталитической реакции **уменьшается** при повышении температуры. Физический смысл этого явления состоит в том, что с ростом T концентрация адсорбированных молекул A , равная $K_{\text{адс}}^{(A)} \cdot C_A$, уменьшается быстрее, чем растет константа скорости k_1 .

2. Продукт реакции P не адсорбируется, реагент A адсорбируется сильно, т. е.

$$C_P \cdot K_{\text{адс}}^{(P)} = 0, \quad K_{\text{адс}}^{(A)} \cdot C_A \gg 1. \quad (6.75)$$

В этом случае

$$W = k_1, \quad (6.76)$$

т. е. реакция имеет нулевой порядок по реагенту A .

3. Реагент A адсорбируется значительно более слабо, чем продукт P , а P адсорбируется сильно, т. е.

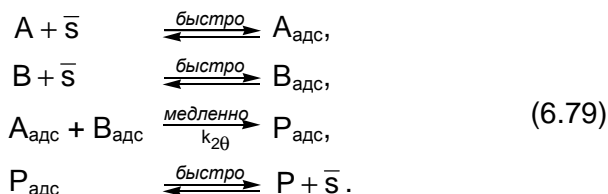
$$K_{\text{адс}}^{(A)} \cdot C_A \ll K_{\text{адс}}^{(P)} \cdot C_P, \quad K_{\text{адс}}^{(P)} \cdot C_P \gg 1. \quad (6.77)$$

В этом случае

$$W = k_1 \cdot \frac{K_{\text{адс}}^{(A)} \cdot C_A}{K_{\text{адс}}^{(P)} \cdot C_P}, \quad (6.78)$$

т. е. реакция имеет первый порядок по реагенту A и минус первый порядок по продукту P .

Случай 2. Бимолекулярная реакция в адсорбционном слое.
Схема реакции:



Скорость реакции

$$W = k_{2\theta} \cdot \theta_A \cdot \theta_B = k_{2\theta} \cdot \frac{K_{\text{адс}}^{(A)} \cdot K_{\text{адс}}^{(B)} \cdot C_A \cdot C_B}{\left(1 + K_{\text{адс}}^{(A)} \cdot C_A + K_{\text{адс}}^{(B)} \cdot C_B + K_{\text{адс}}^{(P)} \cdot C_P\right)^2}. \quad (6.80)$$

Рассмотрим предельные случаи.

1. Реагенты А и В адсорбируются слабо, а продукт Р не адсорбируется, т. е.

$$K_{\text{адс}}^{(A)} \cdot C_A \ll 1, \quad K_{\text{адс}}^{(B)} \cdot C_B \ll 1, \quad K_{\text{адс}}^{(P)} \cdot C_P = 0. \quad (6.81)$$

Тогда

$$W = k_{2\theta} \cdot K_{\text{адс}}^{(A)} \cdot K_{\text{адс}}^{(B)} \cdot C_A \cdot C_B. \quad (6.82)$$

Реакция имеет первый порядок по каждому из реагентов.

2. Реагент А адсорбируется сильно, а реагент В и продукт Р адсорбируются много слабее, чем А, т. е.

$$K_{\text{адс}}^{(A)} \cdot C_A \gg 1, \quad K_{\text{адс}}^{(A)} \cdot C_A \gg K_{\text{адс}}^{(B)} \cdot C_B, \quad K_{\text{адс}}^{(P)} \cdot C_P. \quad (6.83)$$

Тогда

$$W = k_{2\theta} \cdot \frac{K_{\text{адс}}^{(B)} \cdot C_B}{K_{\text{адс}}^{(A)} \cdot C_A}. \quad (6.84)$$

Реакция имеет первый порядок по реагенту В и минус первый порядок по веществу А. Физический смысл этого эффекта состоит в том, что реагент А «отравляет» катализатор путем вытеснения с его поверхности второго реагента В.

3. Реагенты А и В адсорбируются значительно более слабо, чем продукт Р, а продукт Р адсорбируется сильно, т. е.

$$K_{\text{адс}}^{(A)} \cdot C_A, \quad K_{\text{адс}}^{(B)} \cdot C_B \ll K_{\text{адс}}^{(P)} \cdot C_P$$

и

$$K_{\text{адс}}^{(P)} \cdot C_P \gg 1. \quad (6.85)$$

Тогда

$$W = k_{2\theta} \cdot \frac{K_{\text{адс}}^{(A)} \cdot K_{\text{адс}}^{(B)} \cdot C_A \cdot C_B}{\left(K_{\text{адс}}^{(P)} \cdot C_P\right)^2}. \quad (6.86)$$

Реакция имеет первый порядок по каждому из реагентов и минус второй порядок по продукту. Продукт «отравляет» катализатор путем вытеснения с его поверхности реагентов А и В.

6.5.8. Автокаталитические реакции

Автокатализом называется явление, состоящее в каталитическом действии на реакцию какого-либо из ее продуктов.

Для обычных каталитических реакций скорость максимальна в начальный момент времени $t=0$. С ростом t она убывает вследствие расходования реагентов. Для автокаталитических реакций скорость вначале возрастает с ростом t вследствие образования все большего количества катализатора. Лишь на более поздней стадии она начинает уменьшаться вследствие уменьшения концентрации реагентов. Качественное различие между ходом кинетических кривых для обычной каталитической и автокаталитической реакций показано на рис. 6.12.

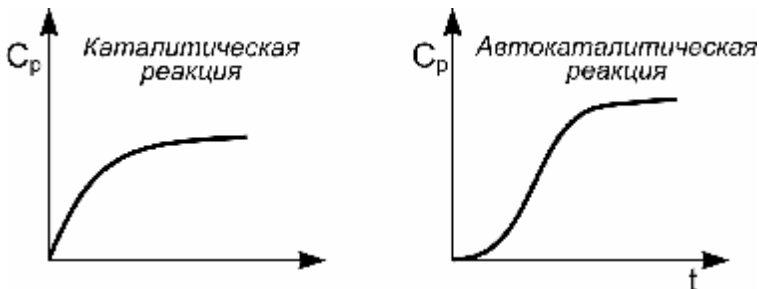
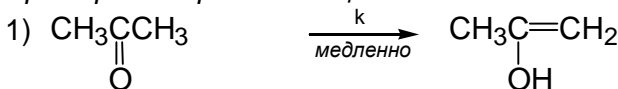
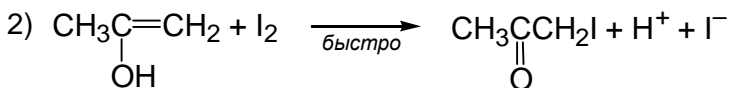


Рис. 6.12. Качественное различие между ходом кинетических кривых для обычной каталитической и автокаталитической реакций

Как видно из рисунка, кинетическая кривая для накопления продукта реакции P в случае автокаталитической реакции имеет S-образный вид.

Пример. Иодирование ацетона





Лимитирующая стадия 1 катализируется ионом H^+ .

Рассмотрим простейшую автокаталитическую реакцию



для которой

$$\frac{dC_B}{dt} = k \cdot C_A \cdot C_B$$

и при $t=0$ $C_A = a$, $C_B = b$.

Обозначим $x = C_B - b = a - C_A$.

Тогда кинетическое уравнение принимает вид

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot (a - x) \cdot (b + x) \Rightarrow \frac{dx}{dt} = -k \cdot (x - a) \cdot (x + b); \quad (6.88)$$

⇓

$$\int_{b}^x \frac{dx}{(x-a) \cdot (x+b)} = -k \int_0^t dt. \quad (6.89)$$

Напомним, что

$$\int \frac{Q(x)}{P(x)} dx = \int \frac{Q(x)}{(x-\alpha)(x-\beta)} dx = \int \frac{A}{x-\alpha} dx + \int \frac{B}{x-\beta} dx,$$

где

$$A = \frac{Q(\alpha)}{P'(\alpha)}, \quad B = \frac{Q(\beta)}{P'(\beta)}.$$

В нашем случае

$$\alpha = a, \quad \beta = -b, \quad Q(\alpha) = Q(\beta) = 1,$$

$$P'(x) = b + x + x - a = 2x + b - a,$$

$$P'(\alpha) = 2a + b - a = a + b,$$

$$P'(\beta) = -2b + b - a = -(a+b),$$

$$A = \frac{1}{a+b}, \quad B = -\frac{1}{a+b}.$$

Тогда

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{a+b} \int_0^x \frac{dx}{x-a} - \frac{1}{a+b} \int_0^x \frac{dx}{x+b} = \\ &= \frac{1}{a+b} \cdot \left[\ln \frac{x-a}{-a} - \ln \frac{x+b}{b} \right] = \frac{1}{a+b} \cdot \ln \frac{a-x}{b+x} \cdot \frac{b}{a}. \end{aligned} \quad (6.90)$$

При этом наше кинетическое уравнение

$$I = -k \int_0^t dt \quad (6.91)$$

принимает вид

$$\begin{aligned} k \cdot (a+b) \cdot t &= \ln \left(\frac{b+x}{a-x} \cdot \frac{a}{b} \right), \\ &\Downarrow \\ x &= \frac{b \{ \exp [k \cdot (a+b) \cdot t] - 1 \}}{1 + \frac{b}{a} \exp [k \cdot (a+b) \cdot t]}. \end{aligned} \quad (6.92)$$

Введем безразмерные переменные

$$\frac{x}{a} = \xi, \quad t \cdot k \cdot a = \tau, \quad \frac{b}{a} = \xi_0. \quad (6.93)$$

Тогда дифференциальное кинетическое уравнение принимает вид

$$\frac{d\xi}{d\tau} = (1-\xi) \cdot (\xi_0 + \xi), \quad (6.94)$$

а интегральное кинетическое уравнение принимает вид

$$\xi = \frac{\xi_0 [e^{(1+\xi_0)\tau} - 1]}{1 + \xi_0 \cdot e^{(1+\xi_0)\tau}}. \quad (6.95)$$

S-образная кинетическая кривая для ξ представлена на рис. 6.13.

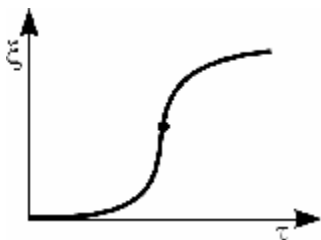


Рис. 6.13. S-образная кинетическая кривая для автокаталитической реакции $A \longrightarrow B$ ($\xi = x/a$ – безразмерный параметр)

Характерными особенностями этой кривой являются наличие **периода индукции**, в течение которого скорость реакции практически равна нулю, и точки перегиба. Наличие периода индукции обусловлено чрезвычайно медленной начальной скоростью реакции при малых ξ_0 , т. е. малых начальных концентрациях В. Наличие точки перегиба отражает борьбу двух тенденций: ускорение реакции во времени из-за накопления катализатора В и ее замедление из-за расходования реагента А.

Положение точки перегиба ищем из условия

$$\frac{d^2\xi}{d\tau^2} = 0, \quad \frac{d}{d\tau} \left(\frac{d\xi}{d\tau} \right) = \frac{d}{d\xi} \left(\frac{d\xi}{d\tau} \right) \cdot \frac{d\xi}{d\tau}. \quad (6.96)$$

Но $\frac{d\xi}{d\tau} > 0$ на всем протяжении процесса. Следовательно, условие точки перегиба принимает вид

$$\frac{d}{d\xi} \left(\frac{d\xi}{d\tau} \right) = \frac{d}{d\xi} (1 - \xi) \cdot (\xi_0 + \xi) = (1 - \xi) \frac{d\xi}{d\tau} - (\xi_0 + \xi) \frac{d\xi}{d\tau} = 0,$$

$$1 - \xi - \xi_0 - \xi = 0, \quad 1 - \xi_0 - 2\xi = 0,$$

$$\xi = \frac{1 - \xi_0}{2}. \quad (6.97)$$

При малых ξ_0

$$\xi \approx \frac{1}{2}, \quad (6.98)$$

т. е. точка перегиба соответствует моменту времени, когда половина исходного вещества превратилась в продукт.

К автокаталитическим реакциям можно условно отнести и автоколебательные реакции. Первая автоколебательная реакция – катализируемое ионами церия окисление лимонной кислоты броматом калия – была открыта Б. П. Белоусовым в 1951 г. К настоящему времени открыто значительное количество подобных систем; предполагается, что существование автоколебательных реакций частично объясняет периодичность функционирования живых организмов. Недавно были также обнаружены колебания в ходе многих гетерогенных каталитических реакций, в частности окисления СО на платине.

Возникновение колебательного режима протекания реакции требует присутствия в схеме реакции хотя бы одной автокаталитической стадии. Например, в реакции окисления броммалоновой кислоты броматом калия такой стадией является автоускорение восстановления бромата под действием Br^- (рис. 6.14).

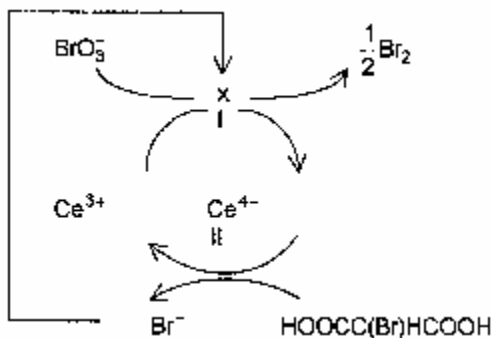
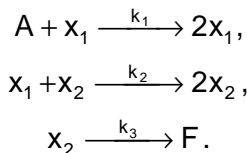


Рис. 6.14. Реакция Белоусова–Жаботинского

Наиболее простой механизм для реакции $A \longrightarrow F$, приводящий к осцилляциям, выглядит следующим образом:



Это схема Лотки–Вольтерра, используемая для объяснения колебания популяций, например, зайцев C_{x_1} и волков C_{x_2} . Ее отличие от всех ранее рассмотренных схем состоит в том, что здесь, при некоторых значениях параметров не существует **устойчивого стационарного состояния**, т. е. в системе обязательно будут возникать колебания C_{x_1} и C_{x_2} , даже если поддерживать концентрации C_A и C_F постоянными.

Рассмотрим метод анализа стационарного состояния на устойчивость.

Напишем кинетические уравнения для промежуточных реагентов:

$$\frac{dC_{x_1}}{dt} = k_1 C_A C_{x_1} - k_2 C_{x_1} C_{x_2}, \tag{6.99}$$

$$\frac{dC_{x_2}}{dt} = k_2 C_{x_1} C_{x_2} - k_3 C_{x_2}.$$

Предположим, что концентрации A и F изменяются мало в ходе реакции, тогда **стационарная точка** (т. е. стационарное состояние) системы определяется системой уравнений

$$\begin{cases} 0 = k_1 C_A C_{x_1} - k_2 C_{x_1} C_{x_2}, \\ 0 = k_2 C_{x_1} C_{x_2} - k_3 C_{x_2}, \end{cases} \tag{6.100}$$

имеющей единственное решение

$$\bar{C}_{x_1} = \frac{k_3}{k_2}, \quad \bar{C}_{x_2} = \frac{k_1 C_A}{k_2}. \tag{6.101}$$

Идеальная система может оставаться в этом состоянии неопределенно долго, однако в реальных системах всегда существуют флуктуации, выводящие из состояния равновесия. Ес-

ли после такой флуктуации система стремится возвратиться в исходное стационарное состояние, то она является **устойчивой по Ляпунову**. В противном случае, систему называют **неустойчивой**.

Рассмотрим эволюцию системы (6.99) при небольшом отклонении от стационарного состояния

$$C_{x_1} = \bar{C}_{x_1} + \Delta_{x_1}, \quad C_{x_2} = \bar{C}_{x_2} + \Delta_{x_2},$$

причем $\Delta_{x_1}, \Delta_{x_2} \ll \bar{C}_{x_1}, \bar{C}_{x_2}$:

$$\begin{cases} \frac{dC_{x_1}}{dt} = \frac{d\Delta_{x_1}}{dt} = k_1 C_A (\bar{C}_{x_1} + \Delta_{x_1}) - k_2 (\bar{C}_{x_1} + \Delta_{x_1}) \cdot (\bar{C}_{x_2} + \Delta_{x_2}), \\ \frac{dC_{x_2}}{dt} = \frac{d\Delta_{x_2}}{dt} = k_2 (\bar{C}_{x_1} + \Delta_{x_1}) \cdot (\bar{C}_{x_2} + \Delta_{x_2}) - k_3 (\bar{C}_{x_2} + \Delta_{x_2}). \end{cases}$$

Раскрываем скобки и учитываем систему уравнений (6.100)

⇓

$$\begin{cases} \frac{d\Delta_{x_1}}{dt} = k_1 C_A \bar{C}_{x_1} - k_2 \bar{C}_{x_1} \bar{C}_{x_2} + k_1 C_A \Delta_{x_1} - k_2 \bar{C}_{x_2} \Delta_{x_1} - k_2 \bar{C}_{x_1} \Delta_{x_2} + k_2 \Delta_{x_1} \Delta_{x_2}, \\ \frac{d\Delta_{x_2}}{dt} = k_2 \bar{C}_{x_1} \bar{C}_{x_2} - k_3 \bar{C}_{x_2} + k_2 \bar{C}_{x_2} \Delta_{x_1} + k_2 \bar{C}_{x_1} \Delta_{x_2} - k_3 \Delta_{x_2} - k_2 \Delta_{x_1} \Delta_{x_2}. \end{cases}$$

Линеаризуем уравнения, т. е. воспользуемся малостью отклонений и пренебрежем квадратичными членами по Δ_{x_i} :

$$\begin{cases} \frac{d\Delta_{x_1}}{dt} = k_1 C_A \Delta_{x_1} - k_2 \bar{C}_{x_2} \Delta_{x_1} - k_2 \bar{C}_{x_1} \Delta_{x_2}, \\ \frac{d\Delta_{x_2}}{dt} = k_2 \bar{C}_{x_2} \Delta_{x_1} + k_2 \bar{C}_{x_1} \Delta_{x_2} - k_3 \Delta_{x_2}. \end{cases}$$

Подставим стационарные концентрации промежуточных реагентов из выражений (6.101):

$$\begin{cases} \frac{d\Delta_{x_1}}{dt} = -k_3\Delta_{x_2}, \\ \frac{d\Delta_{x_2}}{dt} = k_1C_A\Delta_{x_1}. \end{cases} \quad (6.102)$$

Это система линейных дифференциальных уравнений, решение которой аналогично рассмотренному в разд. 3.3. Ее характеристическое уравнение

$$\begin{vmatrix} 0 - \lambda & -k_3 \\ k_1C_A & 0 - \lambda \end{vmatrix} = \lambda^2 + k_1k_3C_A = 0$$

имеет два мнимых собственных значения (поскольку константы скорости и концентрации неотрицательны)

$$\lambda = i\sqrt{k_1k_3C_A} = i\omega, \quad \lambda = -i\sqrt{k_1k_3C_A} = -i\omega.$$

Так как мы оперируем физическими величинами – концентрациями, решение системы должно быть действительным:

$$\Delta_{x_1} = a_{00}e^{i\omega t} + a_{01}e^{-i\omega t} = a'_{00} \cos(\omega t) + a'_{01} \sin(\omega t),$$

$$\Delta_{x_2} = a_{10}e^{i\omega t} + a_{11}e^{-i\omega t} = a'_{10} \cos(\omega t) + a'_{11} \sin(\omega t).$$

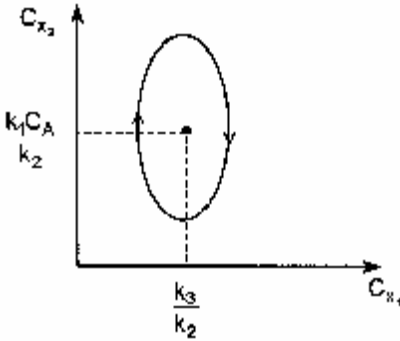


Рис. 6.15. Осцилляции концентраций реагентов x_1 и x_2 вокруг стационарного состояния

Мы получили удивительный результат – выведенная из состояния покоя система не возвращается назад, а начинает осциллировать около стационарной точки (рис. 6.15).

Таким образом, алгоритм анализа устойчивости стационарного состояния выглядит так:

- 1) находим стационарные решения;
- 2) рассматриваем уравнения для малых отклонений вблизи стационарного состояния, т. е. линеаризуем систему, отбрасывая слагаемые, квадратичные по отклонениям от стационарного состояния;
- 3) находим собственные значения λ_i для полученной линейной системы дифференциальных уравнений;
- 4) если все действительные части собственных значений $\text{Re}(\lambda_i) < 0$, то стационарное состояние устойчиво, в противном случае возможны осцилляции;
- 5) повторяем пп. 2–4 для каждого стационарного состояния.

Полученные из анализа устойчивости заключения о поведении системы вблизи стационарного состояния справедливы только для малой окрестности стационарной точки. Хотя неустойчивость стационарного состояния (или нескольких стационарных состояний в сложных системах) является необходимым условием возникновения автоколебаний, точно ответить на вопрос, реализуется ли в рассматриваемом случае колебательный режим протекания реакции, можно только изучив поведение системы на всей фазовой плоскости. Для приведенной схемы Лотки–Вольтерра достаточно легко получить уравнения, связывающие между собой C_{x_1} и C_{x_2} . Для этого поделим уравнения (6.99) друг на друга

$$\frac{dC_{x_1}}{dC_{x_2}} = \frac{(k_1 C_A - k_2 C_{x_2}) \cdot C_{x_1}}{(k_2 C_{x_1} - k_3) \cdot C_{x_2}},$$

разделим переменные и проинтегрируем:

$$\frac{(k_2 C_{x_1} - k_3) \cdot dC_{x_1}}{C_{x_1}} = \frac{(k_1 C_A - k_2 C_{x_2}) \cdot dC_{x_2}}{C_{x_2}},$$

⇓

$$k_2 C_{x_1} - k_3 \ln(C_{x_1}) = k_1 C_A \ln(C_{x_2}) - k_2 C_{x_2} + \text{const}. \quad (6.103)$$

На рис. 6.16, а приведено семейство фазовых кривых, рассчитанных по формуле (6.103) для системы, имеющей стационарное состояние $\bar{C}_{x_1} = 1$, $\bar{C}_{x_2} = 1$. На рис. 6.16, б для той же системы показаны осцилляции концентраций C_{x_1} , C_{x_2} во времени при начальном условии $C_{x_1} = 0.2$, $C_{x_2} = 0.2$, полученные численным интегрированием (6.99). Как следует из рис. 6.16, поведение системы вдали от стационарной точки качественно совпадает с ранее полученными результатами: фазовые траектории представляют собой ряд непересекающихся замкнутых кривых, соответствующих колебательному режиму реакции.

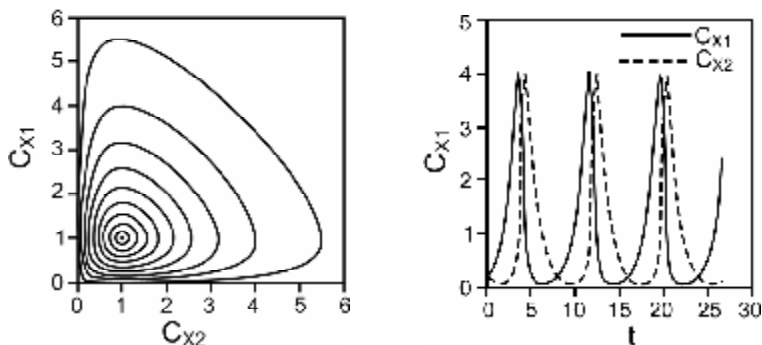
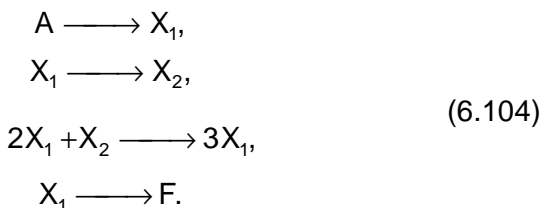


Рис. 6.16. Колебательный режим реакции в схеме Лотки–Вольтерра

Для более сложных систем возможны множественные стационарные состояния, устойчивые либо неустойчивые, а также другие стационарные решения, например **предельные циклы**. На рис. 6.17 изображена фазовая плоскость решений для кинетической схемы, предложенной Лефевром:



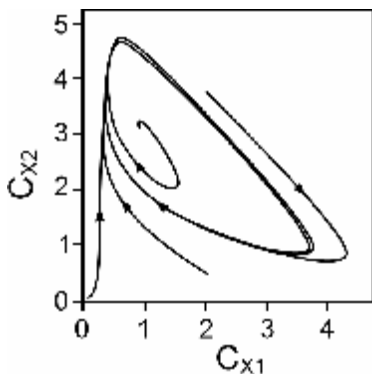


Рис. 6.17. Колебательный режим реакции в схеме Лефевра

Модели такого типа находят широкое применение при анализе биохимических процессов, поскольку позволяют качественно интерпретировать экспериментальные данные. При определенных значениях параметров данная кинетическая схема имеет одну неустойчивую стационарную точку и один устойчивый предельный цикл. Это означает, что независимо от начальных условий при

наблюдении в течение некоторого промежутка времени описываемая схемой (6.104) система перейдет к единственно возможному колебательному режиму реакции со строго определенными периодом и амплитудой колебаний промежуточных компонентов X_1 и X_2 .

Глава 7

Цепные реакции

Цепные реакции – это химические процессы, в которых превращение исходных веществ в конечные продукты осуществляется путем регулярного чередования нескольких реакций с участием свободных радикалов (или атомов), идущих с сохранением свободной валентности.

Свободные радикалы, участвующие в цепной реакции, часто называют **активными центрами** цепной реакции.

По цепному механизму протекает ряд важных классов химических реакций:

- 1) окисление молекулярным кислородом, в том числе горение;
- 2) галогенирование многих соединений;
- 3) некоторые реакции термического распада, например пиролиз углеводородов;
- 4) многие реакции полимеризации.

Любая цепная реакция обязательно включает три основные стадии: зарождение, продолжение и обрыв цепи.

Зарождением (иницированием) цепей называется стадия цепной реакции, в которой образуются свободные радикалы из валентно-насыщенных молекул исходных веществ.

Реакциями продолжения цепей называются стадии цепной реакции, идущие с сохранением свободной валентности и приводящие к расходованию исходных веществ и образованию продуктов реакции.

Обрывом цепей называются стадии цепной реакции, приводящие к исчезновению свободной валентности.

В некоторых цепных реакциях наряду с элементарными стадиями зарождения, продолжения и обрыва цепей происходят процессы с участием активных центров или стабильных продуктов реакции, идущие с увеличением числа активных центров – атомов и свободных радикалов.

Элементарная стадия цепной реакции, в которой превращение активных промежуточных частиц или реакционноспо-

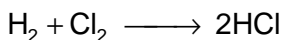
свободных радикалов или атомов, называется **разветвлением цепи**.

Цепные реакции, в которых отсутствует стадия разветвления цепей, **называются неразветвленными цепными реакциями**. Цепные реакции, в которых имеется стадия разветвления, называются **разветвленными цепными реакциями**.

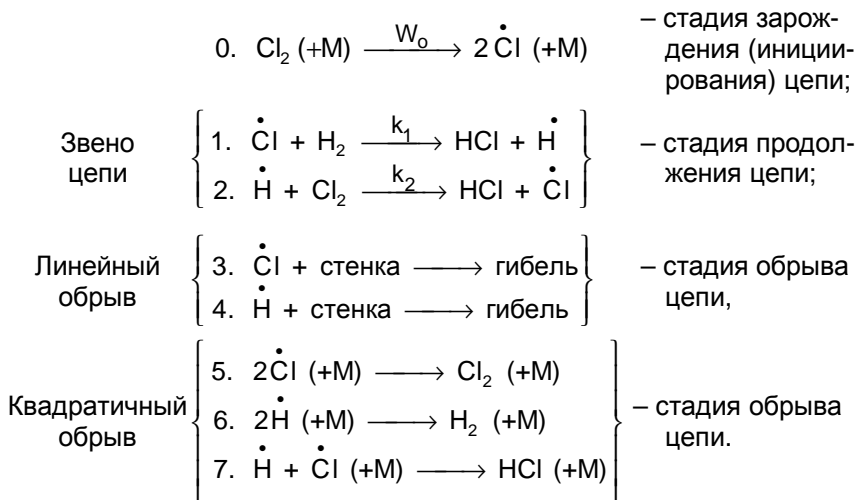
§ 7.1. Неразветвленные цепные реакции

Классическим примером неразветвленных цепных реакций является хлорирование водорода.

Простая бимолекулярная реакция



не идет из-за запрета симметрии (отсутствует перекрывание между НОМО и LUMO орбиталями реагентов). Основным каналом реакции является превращение по следующему неразветвленному цепному механизму:



7.1.1. Реакции зарождения цепи

Примеры:

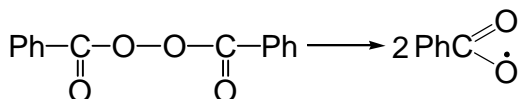
1) $C_2H_5I \longrightarrow \dot{C}_2H_5 + I^{\bullet}$ – гомолитическая диссоциация с разрывом наименее прочной связи C–I ($D \approx 210\text{--}230$ кДж / моль). Энергия активации $E \approx D$;

2) $Cl_2 + \text{стенка} \longrightarrow \dot{Cl} + Cl_{\text{адс}}$ – гетерогенная реакция диссоциации;

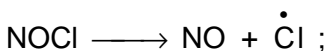
3) $Cl_2 + h\nu \longrightarrow 2 \dot{Cl}$ – инициирование светом;

4) $Hg + h\nu \longrightarrow Hg^*$,
 $Hg^* + C_3H_8 \longrightarrow \dot{C}_3H_7 + \dot{H} + Hg$ } – фотосенсибилизированное инициирование;

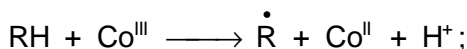
5) распад инициатора, вводимого в систему в виде добавки:



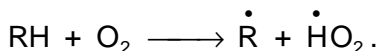
или



6) реакции переноса электрона с участием инициатора:



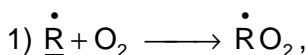
7) инициирование в бимолекулярных реакциях:

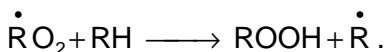


Энергия активации $E = D(\text{R}-\text{H}) - D(\text{OH})_{\text{HO}_2} < D(\text{R}-\text{H})$.

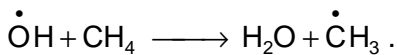
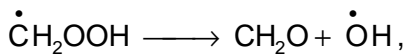
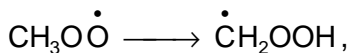
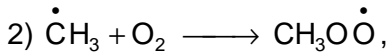
7.1.2. Реакции продолжения цепи

Примеры последовательности **реакций продолжения**, образующих **звено цепи**:

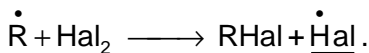
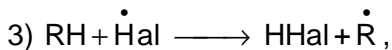




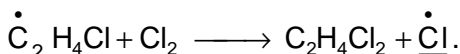
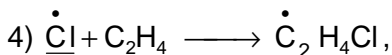
Такие звенья реализуются в реакциях окисления углеводородов и альдегидов ($\dot{\text{R}}$ – радикал углеводорода или альдегида).



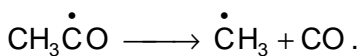
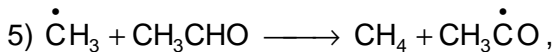
Такое звено реализуется при окислении (горении) метана.



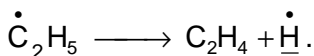
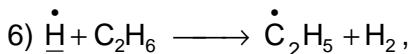
Такие звенья реализуются при галогенировании углеводородов и водорода.



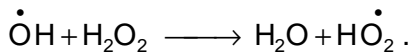
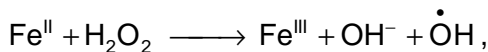
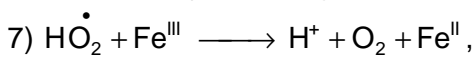
Такого рода звенья реализуются при галогенировании олефинов.



Такого рода звенья реализуются при термическом распаде карбонильных соединений.



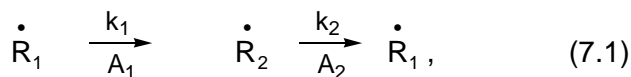
Такого рода звенья реализуются при термическом распаде углеводов (пиролизе).



Такого рода звенья с участием соединений переходного металла реализуются в так называемых **цепнокаталитических процессах**. В этих процессах соединения металлов являются **катализатором**, обеспечивающим возможность реализации цепного механизма.

В результате последовательности реакций продолжения, образующих звено цепи, вновь возникает свободный радикал, начавший эту последовательность.

Важной характеристикой является **время развития звена** $t_{\text{зв}}$. Если звено цепи представить в виде последовательности реакций



то $\tau_{\text{зв}}$ будет равно сумме времени жизни радикалов $\dot{\text{R}}_1$ и $\dot{\text{R}}_2$:

$$\tau_{\text{зв}} = \tau(\dot{\text{R}}_1) + \tau(\dot{\text{R}}_2). \quad (7.2)$$

Времена жизни радикалов

$$\tau(\dot{\text{R}}_1) = (k_1 \cdot C_{A_1})^{-1} \quad \text{и} \quad \tau(\dot{\text{R}}_2) = (k_2 \cdot C_{A_2})^{-1}, \quad (7.3)$$

где C_{A_1} и C_{A_2} – концентрации насыщенных молекул, по реакциям с которыми гибнут радикалы.

Величины

$$a_1 = k_1 \cdot C_{A_1} \quad \text{и} \quad a_2 = k_2 \cdot C_{A_2} \quad (7.4)$$

называют **кинетическими коэффициентами**.

Например, для реакции хлорирования водорода кинетические коэффициенты

$$a_1 = k_1 \cdot C_{H_2} \quad \text{и} \quad a_2 = k_2 \cdot C_{Cl_2} \quad (7.5)$$

и

$$\tau_{зв} = \frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2} = \frac{1}{k_1 \cdot C_{H_2}} + \frac{1}{k_2 \cdot C_{Cl_2}}. \quad (7.6)$$

Часто время жизни одного из радикалов, например \dot{R}_1 , намного превосходит время жизни другого радикала. Тогда время развития звена будет равняться времени жизни долгоживущего радикала. В этом смысле можно говорить, что радикал \dot{R}_1 лимитирует развитие цепи, т. е. реакция с участием радикала \dot{R}_1 является лимитирующей.

Например, для реакции между H_2 и Cl_2 константа скорости стадии 2 намного превышает константу скорости стадии 1. Это обусловлено тем, что энергия диссоциации

$$D(H-H) = 104 \text{ ккал / моль} = 435 \text{ кДж / моль}$$

намного превосходит энергию диссоциации

$$D(Cl-Cl) = 57 \text{ ккал / моль} = 238 \text{ кДж / моль}.$$

Поэтому энергия активации E_1 существенно превышает энергию активации E_2 и, следовательно,

$$k_1 \ll k_2.$$

Это означает, что при соизмеримых концентрациях

$$C_{H_2} \approx C_{Cl_2},$$

т. е. для состава смеси, не слишком отличающегося от стехиометрического, выполняется условие

$$k_1 \cdot C_{H_2} = a_1 = \frac{1}{\tau(Cl)} \ll \frac{1}{\tau(H)} = a_2 \cdot k_2 \cdot C_{Cl_2},$$

$$\Downarrow$$

$$\tau_{Cl} \gg \tau_H.$$

Как видим, в этом случае развитие цепи лимитирует атом \dot{Cl} .

Начавшись с образования свободного радикала в стадии зарождения цепи, звено цепи будет повторяться многократно, пока свободные радикалы не погибнут в реакциях обрыва цепи. Число этих повторов от момента зарождения цепи до момента ее обрыва называют **длиной цепи**. В цепных неразветвленных реакциях длина цепи может изменяться от нескольких единиц до 10^6 .

Длину цепи можно вычислить из соотношения

$$v = \frac{W_{\text{продолжения}}}{W_{\text{обрыва}}}. \quad (7.7)$$

При стационарном протекании неразветвленной цепной реакции

$$W_{\text{обрыва}} = W_{\text{зарождения}}. \quad (7.8)$$

Поэтому v можно вычислить также и из соотношения

$$v = \frac{W_{\text{продолжения}}}{W_{\text{зарождения}}}. \quad (7.9)$$

Скорость неразветвленной цепной реакции в целом

$$W = W_{\text{зарождения}} \cdot v. \quad (7.10)$$

7.1.3. Реакции обрыва цепи

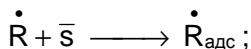
Различают два типа реакций обрыва цепи: **реакции линейного обрыва** и **реакции квадратичного обрыва**.

Реакциями линейного и квадратичного обрыва называются реакции обрыва цепи, скорость которых пропорциональна концентрации свободных радикалов в первой и второй степени соответственно.

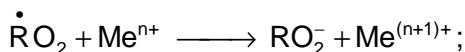
А. Реакции линейного обрыва

Линейный обрыв цепи возможен в результате:

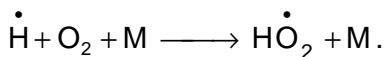
1) захвата свободных радикалов стенками реакционного сосуда



2) взаимодействия свободных радикалов с соединениями металлов переменной валентности. Например:



3) взаимодействия свободных радикалов с молекулами, приводящего к образованию менее активных свободных радикалов. Например:



Такой путь обрыва называется обрывом цепи на молекулах ингибитора.

Ингибиторы цепных реакций – это вещества, добавление которых в идущую цепную реакцию приводит к замене активных свободных радикалов, ведущих цепь, на малоактивные радикалы, не способные продолжать цепь. Например, кислород O_2 является ингибитором для цепной реакции хлорирования H_2 , так как он переводит активный радикал \dot{H} в малоактивный радикал $\dot{H}O_2$, неспособный участвовать в реакции продолжения цепи с молекулой Cl_2 .

Б. Диффузионный и кинетический контроль реакций линейного обрыва на стенках

Реакция гибели свободных радикалов на стенке реакционного сосуда состоит из двух стадий: стадии приближения к поверхности путем диффузии и стадии взаимодействия с поверхностью.

В соответствии с данными разд. 2.3.1, константа скорости гибели радикалов k_r в этом случае может быть представлена в виде

$$k_r = \frac{k_d \cdot k}{k_d + k}, \quad (7.11)$$

или

$$\frac{1}{k_r} = \frac{1}{k_d} + \frac{1}{k}, \quad (7.12)$$

где k_d – константа скорости стадии диффузии, а k – константа скорости стадии взаимодействия с поверхностью.

Константа скорости взаимодействия с поверхностью представляет собой константу k в выражении

$$\frac{dC_R}{dt} = -k \cdot C_R \quad (7.13)$$

для скорости линейного обрыва на стенке.

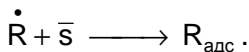
Согласно данным разд. 2.1.2 (пункт «а») и разд. 4.5.7 (п. 4), константу k можно представить в виде

$$k = k_s \cdot \frac{S}{V}, \quad (7.14)$$

где S – площадь поверхности реакционного сосуда; V – его объем; k_s – константа скорости элементарной реакции меж-

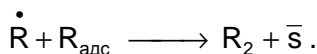
ду \dot{R} и активным центром поверхности.

Предполагается, что первым этапом взаимодействия между \dot{R} и стенкой является адсорбция.



Она приводит к тому, что центры адсорбции насыщаются частицами $R_{\text{адс}}$. Дальнейшее взаимодействие между радикалами

\dot{R} и стенкой можно представить в виде



Более медленная из этих двух реакций и будет лимитировать кинетику процесса взаимодействия \dot{R} со стенкой.

В рамках теории соударения константа скорости k_S по своему физическому смыслу является частотой активных столкновений частиц \dot{R} с 1 см² поверхности стенки при концентрации в газовой фазе $C_R = 1 \text{ см}^{-3}$. Как известно из курса молекулярной физики, эта частота равняется

$$k_S = \frac{\bar{V}}{4} \cdot e^{-E/RT}, \quad (7.15)$$

где $\frac{\bar{V}}{4}$ – фактор соударений, т. е. число соударений частицы

\dot{R} с единицей поверхности в единицу времени; \bar{V} – средняя арифметическая скорость частиц \dot{R} в газовой фазе; E – энергия активации для взаимодействия \dot{R} с центром адсорбции \bar{s} или с $R_{\text{адс}}$.

Обозначив вероятность гибели на поверхности $e^{-E/RT}$ через ε , получим

$$k = k_S \cdot \frac{S}{V} = \frac{\varepsilon \bar{V}}{4} \cdot \frac{S}{V}.$$

Диффузионную константу скорости k_d можно представить в виде

$$k_d = \frac{\alpha \cdot D}{L^2}, \quad (7.16)$$

где D – коэффициент диффузии свободных радикалов \dot{R} в газе; L – линейный размер реакционного сосуда; α – численный коэффициент, величина которого зависит от геометриче-

ской формы сосуда и может быть найдена из решения диффузионно-кинетического уравнения (см. разд. 2.3.1). Например, для сосудов, имеющих форму сферы или бесконечно длинного цилиндра, $\alpha = 60$ и $\alpha = 32$, если в качестве L использовать диаметр d сферы или цилиндра.

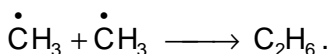
В. Реакции квадратичного обрыва

Поскольку в результате каждого элементарного акта квадратичного обрыва цепи гибнут два активных центра, то выражение для скорости квадратичного обрыва будет иметь вид

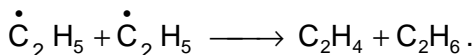
$$W = 2 k_r \cdot C_R^2. \quad (7.17)$$

Различают два типа процессов квадратичного обрыва: **рекомбинация и диспропорционирование**.

Пример рекомбинации:



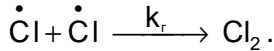
Пример диспропорционирования:



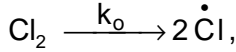
Квадратичный обрыв цепей является основным путем гибели свободных радикалов в цепных реакциях, протекающих в жидкой фазе и в газовой фазе при больших давлениях, когда диффузия свободных радикалов к стенке затруднена.

Квадратичный обрыв цепей в реакциях между атомами или свободными радикалами может происходить в бимолекулярных или тримолекулярных реакциях, в зависимости от того, какая из двух стадий – собственно рекомбинация или отвод энергии, выделившейся при рекомбинации, лимитирует рекомбинацию.

Рассмотрим это явление на примере рекомбинации атомов $\dot{C}I$. Если лимитирует собственно рекомбинация, а отвод энергии рекомбинации достаточно быстр, то реакция обрыва цепи будет бимолекулярным процессом.



При этом термическая реакция зарождения цепи будет лимитироваться собственно распадом молекулы Cl_2 :

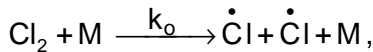


а не подводом к ней энергии, так что будет выполняться условие

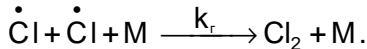
$$\frac{C_{\dot{\text{Cl}}}^2}{C_{\text{Cl}_2}} = \frac{k_o}{k_r} = K_{\text{равн}}.$$

Очевидно, что такие механизмы обрыва и зарождения в соответствии с теорией мономолекулярных реакций Линдемана (см. § 4.6) будут выполняться при достаточно высоких давлениях (на практике для рекомбинации атомов и обратной ей реакции распада двухатомных молекул при $P > 10^3 - 10^4$ атм).

При более низких давлениях и диссоциация молекулы Cl_2 , и рекомбинация атомов $\dot{\text{Cl}}$ будут лимитироваться процессами обмена энергии. В этих условиях реакцию зарождения цепи при термическом распаде молекулы Cl_2 следует записать как бимолекулярный процесс



а реакцию квадратичного обрыва – как тримолекулярный процесс



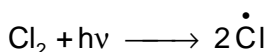
При этом для стационарного режима цепной реакции, как и в предыдущем случае, выполняется условие

$$\frac{C_{\dot{\text{Cl}}}^2}{C_{\text{Cl}_2}} = \frac{k_o}{k_r} = K_{\text{равн}}.$$

Последнее условие прямо следует из уравнения

$$\begin{aligned}
 W_o &= W_r, \\
 \Downarrow \\
 2 k_r \cdot C_{Cl}^2 \cdot C_M &= 2 k_o \cdot C_{Cl_2} \cdot C_M, \\
 \Downarrow \\
 \frac{C_{Cl}^2}{C_{Cl_2}} &= \frac{k_o}{k_r}.
 \end{aligned}$$

Отметим, что при фотохимическом зарождении цепи



со скоростью, превышающей скорость термического распада молекулы Cl_2 , концентрация атомов \dot{Cl} будет сверхравновесной. При этом квадратичный обрыв цепи при $P < 10^3\text{--}10^4$ атм по-прежнему будет происходить в тримолекулярной реакции с участием третьей частицы M .

7.1.4. Стационарный режим реакции

В стационарном режиме скорость зарождения цепи W_o должна быть равна скорости обрыва W_r :

$$W_o = W_r.$$

При этом следует иметь в виду, что основной вклад в W_r обычно вносят процессы гибели того радикала, который лимитирует развитие цепи.

Например, для реакции хлорирования H_2 в стационарном режиме должно выполняться условие

$$\begin{aligned}
 W_1 &= W_2, \\
 \Downarrow \\
 k_1 \cdot C_{H_2} \cdot C_{Cl} &= k_2 \cdot C_{Cl_2} \cdot C_H.
 \end{aligned}$$

Как было показано выше,

$$k_1 \ll k_2.$$

Поэтому для состава реакционной смеси, близкого к стехиометрическому, т. е. при

$$C_{H_2} \approx C_{Cl_2},$$

имеем

$$\frac{C_{Cl}}{C_H} = \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{C_{Cl_2}}{C_{H_2}} \gg 1,$$

↓

$$C_{Cl} \gg C_H.$$

При выполнении последнего условия основной вклад в обрыв цепи будут вносить процессы 3 и 5 (см. начало § 7.1).

Тогда условие

$$W_o = W_r$$

принимает вид

$$2 k_o \cdot C_{Cl_2} = k_3 \cdot C_{Cl} + 2 k_5 \cdot C_{Cl}^2. \quad (7.18)$$

В этом выражении константы k_o и k_5 могут содержать в качестве сомножителей концентрацию C_M , если распад молекулы

Cl_2 и рекомбинация атомов \dot{Cl} лимитируется соответственно подводом и отводом энергии.

1) Если выполняется условие

$$k_3 \cdot C_{Cl} \gg 2 k_5 \cdot C_{Cl}^2, \quad (7.19)$$

т. е. преобладает линейный обрыв, то условие $W_o = W_r$ при термическом инициировании трансформируется в

$$2 k_o \cdot C_{Cl_2} = k_3 \cdot C_{Cl},$$

↓

$$C_{Cl} = \frac{2 k_o \cdot C_{Cl_2}}{k_3}. \quad (7.20)$$

При этом для скорости образования продукта реакции HCl имеем

$$\frac{dC_{\text{HCl}}}{dt} = W_1 + W_2 = 2 W_1 = 2 k_1 \cdot \dot{C}_{\text{Cl}} \cdot C_{\text{H}_2} = \frac{4 k_0 \cdot k_1}{k_3} \cdot C_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{Cl}_2}. \quad (7.21)$$

Если реакция распада Cl_2 на два атома $\dot{\text{Cl}}$ идет под действием света (т. е. имеет место фотохимическое инициирование цепи), то

$$W_0 \sim I,$$

где I – интенсивность света. В этих условиях скорость реакции также пропорциональна I :

$$\frac{dC_{\text{HCl}}}{dt} \sim W_0 \sim I.$$

2) Если выполняется условие

$$k_3 \cdot \dot{C}_{\text{Cl}} \ll 2 k_5 \cdot C_{\text{Cl}}^2, \quad (7.22)$$

т. е. преобладает квадратичный обрыв, то условие $W_0 = W_r$ при термическом инициировании имеет вид

$$2 k_0 \cdot C_{\text{Cl}_2} = 2 k_5 \cdot C_{\text{Cl}}^2,$$

↓

$$C_{\text{Cl}} = \sqrt{\frac{k_0}{k_5} \cdot C_{\text{Cl}_2}}. \quad (7.23)$$

При этом

$$\frac{dC_{\text{HCl}}}{dt} = 2 W_1 = 2 k_1 \cdot \sqrt{\frac{k_0}{k_5}} \cdot C_{\text{H}_2} \cdot \sqrt{C_{\text{Cl}_2}}. \quad (7.24)$$

Если цепь инициируется фотохимически, то

$$\frac{dC_{\text{HCl}}}{dt} \sim \sqrt{W_0} \sim \sqrt{I}.$$

Как видим, из зависимости скорости реакции от I можно экспериментально определить, какой именно обрыв (линейный или квадратичный) является преобладающим в конкретных условиях протекания реакции.

Если выполняется условие

$$\frac{dC_{\text{HCl}}}{dt} \sim I,$$

то преобладает линейный обрыв.

Если выполняется условие

$$\frac{dC_{\text{HCl}}}{dt} \sim \sqrt{I},$$

то преобладает квадратичный обрыв.

7.1.5. Выражение для средней длины цепи

Средняя длина цепи

$$v = \frac{W_{\text{продолжения}}}{W_r}. \quad (7.25)$$

В стационарном режиме

$$W_r = W_o, \quad W_{\text{продолжения}} = W_1 = W_2,$$

поэтому можно также записать, что

$$v = \frac{W_1}{W_r} = \frac{W_1}{W_o} = \frac{W_2}{W_r} = \frac{W_2}{W_o}. \quad (7.26)$$

Для рассматриваемой реакции хлорирования H_2 имеем

$$v = \frac{W_1}{W_o} = \frac{k_1 \cdot C_{\cdot} \cdot C_{\text{H}_2}}{2 k_o \cdot C_{\text{Cl}_2}}.$$

Подставляя в это выражение стационарную концентрацию C_{\cdot} для случая линейного обрыва, получаем

$$v = \frac{k_1 \cdot C_{\text{H}_2}}{2 k_o \cdot C_{\text{Cl}_2}} \cdot \frac{2 k_o \cdot C_{\text{Cl}_2}}{k_3} = \frac{k_1 \cdot C_{\text{H}_2}}{k_3}. \quad (7.27)$$

В последнем выражении числитель характеризует вероятность того, что атом $\dot{\text{C}}\text{I}$ вступит в реакцию продолжения цепи, а знаменатель – вероятность того, что атом $\dot{\text{C}}\text{I}$ вступит в реакцию линейного обрыва цепи.

При подстановке в выражение для v стационарной концентрации C_{Cl} для случая квадратичного обрыва получаем

$$v = \frac{k_1 \cdot C_{\text{H}_2}}{2 k_0 \cdot C_{\text{Cl}_2}} \cdot \sqrt{\frac{k_0}{k_5}} \cdot \sqrt{C_{\text{Cl}_2}} = \frac{k_1 \cdot C_{\text{H}_2}}{2 \sqrt{k_0 k_5} \cdot \sqrt{C_{\text{Cl}_2}}} \quad (7.28)$$

В этом выражении вновь числитель характеризует вероятность того, что атом $\dot{\text{C}}\text{I}$ вступит в реакцию продолжения цепи, а знаменатель

$$2 \sqrt{k_0 \cdot k_5 \cdot C_{\text{Cl}_2}} = 2 k_5 \cdot C_{\text{Cl}}$$

характеризует вероятность того, что атом $\dot{\text{C}}\text{I}$ вступит в реакцию квадратичного обрыва цепи с другим атомом $\dot{\text{C}}\text{I}$.

7.1.6. Нестационарный режим реакции

Поскольку при $t = 0$ концентрация свободных радикалов в системе равна нулю, то должен существовать временной интервал, в течение которого концентрация радикалов достигает стационарного значения.

Чтобы найти характеристическое время, за которое неразветвленная цепная реакция выходит на стационарный режим, воспользуемся методом **квазистационарных концентраций**. Сущность этого метода состоит в том, что нулю полагаются равными первые производные по времени от концентраций всех промежуточных активных частиц, кроме одной – лимитирующей. При этом многоцентровая кинетическая задача приближенно сводится к одноцентрковой.

Например, для реакции хлорирования H_2 лимитирующим активным центром является атом \dot{Cl} . Согласно методу квазистационарных концентраций, при линейном обрыве цепи имеем

$$\frac{dC_{\dot{H}}}{dt} = k_1 \cdot C_{Cl} \cdot C_{H_2} - k_2 \cdot C_{\dot{H}} \cdot C_{Cl_2} = 0; \quad (7.29)$$

$$\frac{dC_{\dot{Cl}}}{dt} = 2k_o \cdot C_{Cl_2} - k_1 \cdot C_{\dot{Cl}} \cdot C_{H_2} + k_2 \cdot C_{\dot{H}} \cdot C_{Cl_2} -$$

$$- k_3 \cdot C_{\dot{Cl}} = 2k_o \cdot C_{Cl_2} - k_3 \cdot C_{\dot{Cl}} \neq 0 \quad (7.30)$$

Последнее уравнение является частным случаем кинетического уравнения для концентрации лимитирующего активного центра \dot{R} в условиях линейного обрыва:

$$\frac{dC_{\dot{R}}}{dt} = W_o - g \cdot C_{\dot{R}}, \quad (7.31)$$

где W_o – скорость зарождения; g – константа скорости гибели активного центра \dot{R} ; $C_{\dot{R}}$ – его концентрация.

Характеристическое время выхода на стационарный режим (см. разд. 2.2.3)

$$\tau_{ст} = \frac{1}{g}. \quad (7.32)$$

При достижении стационарного режима

$$W_o = g \cdot \bar{C}_{\dot{R}}; \quad (7.33)$$

⇓

$$\bar{C}_{\dot{R}} = \frac{W_o}{g}. \quad (7.34)$$

Для рассматриваемого примера реакции между H_2 и Cl_2 имеем

$$\bar{C}_{\dot{R}} = C_{\dot{Cl}} = \frac{W_0}{g} = \frac{2 k_0 \cdot C_{Cl_2}}{k_3}$$

и

$$\tau_{ст} = \frac{1}{k_3} = \frac{k_1 \cdot C_{H_2}}{k_3} \cdot \frac{1}{k_1 \cdot C_{H_2}} = v \cdot \tau_{Cl} = v \cdot \tau_{эв}. \quad (7.35)$$

Напомним, что $\tau_{эв} = \tau_{Cl}$, так как \dot{Cl} является лимитирующим активным центром.

Как видим, характеристическое время выхода на стационарный режим $\tau_{ст}$ связано с характеристическим временем развития звена $\tau_{эв}$ соотношением $\tau_{ст} = v \cdot \tau_{эв}$.

§ 7.2. Разветвленные цепные реакции

7.2.1. Критические явления в химической кинетике

В некоторых экзотермических реакциях наблюдаются так называемые критические явления. Эти явления состоят в резком переходе от полной инертности реагентов к быстрому их взаимодействию при очень малом изменении таких параметров, как общее давление, концентрация реагентов, размер реакционного сосуда, температура.

Тот факт, что критические явления наблюдаются только для экзотермических реакций, указывает на связь этих явлений с запасом химической энергии у реагентов. Химическая энергия, запасенная в реагентах, может трансформироваться в три формы энергии.

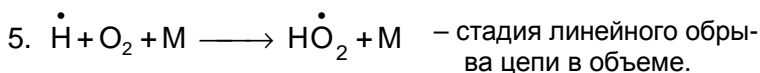
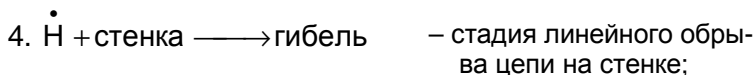
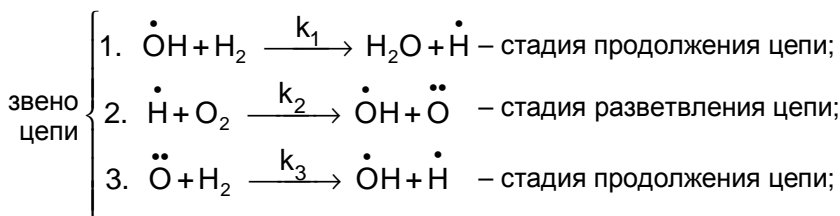
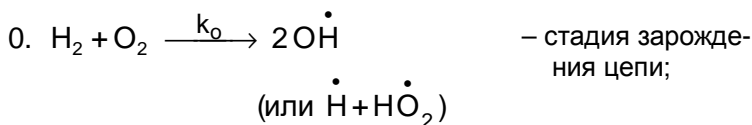
1. В химическую энергию активных промежуточных частиц. Такая трансформация имеет место в классических разветвленных цепных реакциях.

2. В тепловую энергию одновременно возбуждаемых поступательных, вращательных и колебательных степеней свободы молекул. Такая трансформация имеет место при тепловом взрыве.

3. В энергию некоторых селективно возбуждаемых внутренних степеней свободы реагентов и продуктов реакции. Такая трансформация имеет место в цепных реакциях с энергетическим разветвлением. К ним относятся некоторые газофазные реакции фторирования.

Критические явления возникают тогда, когда переход химической энергии в одну из указанных трех форм оказывает ускоряющее воздействие на реакцию. Другими словами, они возникают тогда, когда имеется положительная обратная связь между скоростью преобразования химической энергии реагентов (т. е. скоростью реакции) и количеством энергии, перешедшей в одну из трех указанных форм. При наличии положительной обратной связи критическое явление возникает вследствие того, что энергия в виде одной из трех упомянутых выше форм генерируется в ходе реакции быстрее, чем релаксирует. В результате она накапливается и приводит к автоускорению процесса.

Основные кинетические особенности химических реакций, демонстрирующих критические явления, рассмотрим на примере хорошо изученной реакции окисления водорода кислородом. Эта реакция протекает по следующему механизму:



Этот механизм является упрощенным, но достаточным для выяснения основных черт реакции между H_2 и O_2 . В механизме учитывается обрыв цепи только в реакциях атомов $\dot{\text{H}}$. Это обусловлено тем, что среди реакций 1–3 самая маленькая константа скорости наблюдается для реакции 2, т. е. выполняются условия $k_2 \ll k_1$ и $k_2 \ll k_3$.

В этих условиях при не слишком сильно различающихся концентрациях H_2 и O_2 , т. е. при $C_{\text{H}_2} \approx C_{\text{O}_2}$, должны выполняться условия

$$C_{\dot{\text{H}}} \gg C_{\dot{\text{OH}}} \quad \text{и} \quad C_{\dot{\text{H}}} \gg C_{\ddot{\text{O}}},$$

и по этой причине именно гибель атомов $\dot{\text{H}}$ будет вносить основной вклад в обрыв цепи.

Таким образом, развитие звена цепи в рассматриваемой реакции лимитируется активными центрами $\dot{\text{H}}$.

7.2.2. Реакция разветвления цепей

Принципиальное отличие механизма окисления H_2 от механизма хлорирования H_2 заключается в том, что в звене цепи реакции окисления присутствует стадия 2, являющаяся реакцией разветвления цепи. В этой реакции расходуется один активный центр (атом $\dot{\text{H}}$), а образуется три активных центра (свободный радикал $\dot{\text{OH}}$ и атом $\ddot{\text{O}}$, являющийся бирадикалом). В последующей стадии 3, являющейся реакцией продолжения цепи, бирадикал $\ddot{\text{O}}$ взаимодействует с молекулой H_2 с образованием двух монарадикалов: атома $\dot{\text{H}}$ и радикала $\dot{\text{OH}}$.

Размножение свободных валентностей в стадии 2 становится возможным по следующей причине. В реакции 0 зарождения цепи образуются высоко реакционноспособные частицы

– свободные радикалы $\dot{\text{O}}\text{H}$, обладающие большим запасом химической энергии. В стадии 1 химическая энергия $\dot{\text{O}}\text{H}$ трансформируется в химическую энергию другой активной частицы – атома $\dot{\text{H}}$. В стадии 2 эта энергия используется для размножения активных частиц. Размножение активных частиц в каждом звене цепи, состоящем из стадий 1–3, приводит к лавинообразному росту скорости реакции. При этом следует иметь в виду, что движущей силой реакции в целом, обеспечивающей возможность разветвленного цепного механизма, является большой тепловой эффект реакции



Весь этот тепловой эффект выделяется в рассматриваемой реакции именно в виде тепла. Но на промежуточных стадиях этот тепловой эффект не выделяется целиком, а расходуется главным образом на образование активных промежуточных частиц $\dot{\text{O}}\text{H}$, $\dot{\text{H}}$ и $\ddot{\text{O}}$.

Действительно, в рассматриваемом механизме реакции окисления H_2 продукт реакции – молекула H_2O – образуется в стадии 1. Однако выделяющееся в этой стадии тепло

$$\begin{aligned} Q &= -\Delta H = D_{\text{H}_2\text{O}}(\text{O}-\text{H}) - D_{\text{H}_2}(\text{H}-\text{H}) = \\ &= (497-435) \text{ кДж / моль} = 62 \text{ кДж / моль} \end{aligned}$$

значительно меньше теплоты образования H_2O из элементов

$$-\Delta H_{298}^{(0)}(\text{H}_2\text{O}) = 242 \text{ кДж / моль}.$$

Разность между $-\Delta H_{298}^{(0)}$ и Q :

$$-\Delta H_{298}^{(0)}(\text{H}_2\text{O}) - Q = (242 - 62) \text{ кДж / моль} = 180 \text{ кДж / моль}$$

расходуется вначале на размножение активных частиц, которые в конце концов гибнут, приводя к образованию молекул H_2O по реакции 1. При этом запасенная в активных частицах химическая энергия в конечном итоге превращается в тепло.

7.2.3. Кинетика цепных разветвленных реакций

Исследуем кинетику окисления H_2 для приведенного выше механизма в рамках квазистационарного приближения:

$$0 = \frac{dC_{\cdot OH}}{dt} = 2 W'_0 - k_1 \cdot C_{\cdot OH} \cdot C_{H_2} + k_2 \cdot C_{\cdot H} \cdot C_{O_2} + k_3 \cdot C_{\cdot O} \cdot C_{H_2}; \quad (7.36)$$

$$0 = \frac{dC_{\cdot O}}{dt} = k_2 \cdot C_{\cdot H} \cdot C_{O_2} - k_3 \cdot C_{\cdot O} \cdot C_{H_2}; \quad (7.37)$$

$$0 \neq \frac{dC_{\cdot H}}{dt} = k_1 \cdot C_{\cdot OH} \cdot C_{H_2} - k_2 \cdot C_{\cdot H} \cdot C_{O_2} + k_3 \cdot C_{\cdot O} \cdot C_{H_2} - (k_4 + k_5 \cdot C_{O_2} \cdot C_M) \cdot C_{\cdot H} \quad (7.38)$$

(W'_0 – скорость расходования H_2 и O_2 в реакции 0)

↓ ← учитываем, что $k_2 \cdot C_{\cdot H} \cdot C_{O_2} = k_3 \cdot C_{\cdot O} \cdot C_{H_2}$

$$\frac{d[C_{\cdot OH} + C_{\cdot O} + C_{\cdot H}]}{dt} = 2 W'_0 + 2 k_2 \cdot C_{\cdot H} \cdot C_{O_2} - (k_4 + k_5 \cdot C_{O_2} \cdot C_M) \cdot C_{\cdot H}; \quad (7.39)$$

↓ ← учитываем, что $\frac{dC_{\cdot OH}}{dt} = \frac{dC_{\cdot O}}{dt} = 0$

$$\frac{dC_{\cdot H}}{dt} = 2 W'_0 + 2 k_2 \cdot C_{\cdot H} \cdot C_{O_2} - (k_4 + k_5 \cdot C_{O_2} \cdot C_M) \cdot C_{\cdot H} \quad (7.40)$$

Мы получили кинетическое уравнение для изменения во времени концентрации активного центра, ведущего разветвленную цепную реакцию, для конкретного случая реакции окисления H_2 .

В общем случае для концентрации n активного центра, ведущего реакцию, имеем

$$\frac{dn}{dt} = W_o + f \cdot n - g \cdot n = W_o + (f - g) \cdot n = W_o + \varphi \cdot n. \quad (7.41)$$

В последнем уравнении W_o называют скоростью зарождения цепи; f – эффективным фактором разветвления цепи; g – эффективным фактором обрыва цепи. Параметр $\varphi = f - g$ характеризует соотношение между скоростями разветвления и обрыва цепи. Если скорость разветвления превосходит скорость обрыва, т. е. $f > g$, то $\varphi > 0$. Если, наоборот, скорость обрыва превосходит скорость разветвления, т. е. $g > f$, то $\varphi < 0$. При равенстве скоростей разветвления и обрыва $f = g$ и $\varphi = 0$.

Для конкретного случая реакции между H_2 и O_2

$$n = C_{\text{H}}, \quad W_o = 2 W'_o, \quad f = 2 k_2 \cdot C_{O_2}, \\ g = (k_4 + k_5 \cdot C_{O_2} \cdot C_M). \quad (7.42)$$

Проанализируем уравнение для $\frac{dn}{dt}$ на начальной стадии реакции, когда выгоранием исходных веществ можно пренебречь, т. е. когда W_o , f и g – константы. Для этого проинтегрируем уравнение (7.41)

$$\frac{dn}{dt} = W_o + \varphi \cdot n$$

при условии, что $W_o = \text{const}$ и $\varphi = \text{const}$.

$$\frac{dn}{W_o + \varphi \cdot n} = dt, \quad \int_0^n \frac{dn}{W_o/\varphi + n} = \int_0^t \varphi \cdot dt, \quad \ln \frac{W_o/\varphi + n}{W_o/\varphi} = \varphi \cdot t, \\ \ln \left(1 + \frac{\varphi}{W_o} \cdot n \right) = \varphi \cdot t, \quad \left(1 + \frac{\varphi}{W_o} \cdot n \right) = e^{\varphi t}, \quad \boxed{n = \frac{W_o}{\varphi} \cdot (e^{\varphi t} - 1)}. \quad (7.43)$$

Если $\varphi < 0$, т. е. гибель активных центров (обрыв цепи) преобладает над разветвлением цепи, то $e^{\varphi t} < 1$ и

$$n = \frac{W_0}{|\phi|} \cdot (1 - e^{-|\phi|t}).$$

Видно, что в согласии с данными разд. 2.2.3, концентрация n стремится при $t \rightarrow \infty$ к стационарному значению

$$\bar{n} = \frac{W_0}{|\phi|}.$$

Характеристическое время достижения этого стационарного значения равняется

$$\tau = \frac{1}{|\phi|} = \frac{1}{g-f}.$$

В этом случае разветвленная цепная реакция кинетически ведет себя так же, как и неразветвленная цепная реакция.

Принципиально иная картина наблюдается, если $\phi > 0$, т. е. разветвление цепи преобладает над обрывом цепи. В этом случае концентрация активных центров n и, следовательно, скорость реакции экспоненциально растет во времени. При достаточно больших значениях ϕ этот рост настолько быстр, что процесс воспринимается как самовоспламенение или взрыв. При достаточно хорошем теплоотводе этот взрыв будет идти в изотермическом режиме. При этом температура системы может быть весьма низкой для процесса взрыва, например, несколько сотен градусов Цельсия. Явление самовоспламенения реакции, обусловленное ее протеканием по разветвленному цепному механизму, получило название **цепного самовоспламенения**.

Если $\phi = 0$, то

$$\frac{dn}{dt} = W_0, \longrightarrow n = W_0 \cdot t.$$

Зависимости n от t для трех рассмотренных случаев графически изображены на рис. 7.1.

Из рисунка видно, что прямая, отвечающая $\phi = 0$, разделяет области стационарного и нестационарного протекания ре-

акции. Условие $\varphi = 0$ является условием предела самовоспламенения.

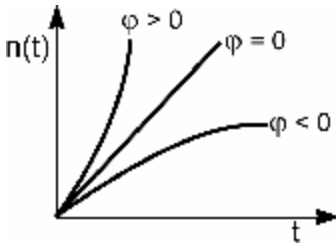


Рис. 7.1. Зависимости концентрации n активного центра, ведущего реакцию, от времени для трех случаев соотношения факторов разветвления и обрыва цепи

7.2.4. Нижний и верхний пределы самовоспламенения. Полуостров самовоспламенения

Вернемся к реакции окисления H_2 . Для этой реакции

$$\varphi = f - g = 2k_2 \cdot C_{O_2} - (k_4 + k_5 \cdot C_{O_2} \cdot C_M) \quad (7.44)$$

и условие предела самовоспламенения имеет вид

$$\varphi = 2k_2 \cdot C_{O_2} - (k_4 + k_5 \cdot C_{O_2} \cdot C_M) = 0. \quad (7.45)$$

А. Нижний и верхний пределы самовоспламенения

В области низких давлений, определяемой из условия

$$k_4 \gg k_5 \cdot C_{O_2} \cdot C_M, \quad (7.46)$$

это уравнение для φ принимает вид

$$\varphi = 2k_2 \cdot C_{O_2} - k_4 = 0. \quad (7.47)$$

В области высоких давлений, определяемой из условия

$$k_5 \cdot C_{O_2} \cdot C_M \gg k_4, \quad (7.48)$$

уравнение $\varphi = 0$ принимает вид

$$\begin{aligned} \varphi = 2k_2 \cdot C_{O_2} - k_5 \cdot C_{O_2} \cdot C_M = 0, \\ \Downarrow \\ 2k_2 - k_5 \cdot C_M = 0. \end{aligned} \quad (7.49)$$

Таким образом, должны наблюдаться два предела самовоспламенения:

Первый предел наблюдается при **низких давлениях**, когда скорость обрыва определяется гибелью атомов \dot{H} на стенке реакционного сосуда (стадия 4 с константой скорости k_4). Критическая концентрация C_{O_2} , соответствующая этому пределу, равняется

$$C_{O_2}^{(1)} = \frac{k_4}{2k_2}. \quad (7.50)$$

Предел, условие которого задается последним уравнением, называют **нижним пределом самовоспламенения**.

Очевидно, что при $C_{O_2} < C_{O_2}^{(1)}$ будет выполняться условие

$$\varphi = 2k_2 \cdot C_{O_2} - k_4 < 0,$$

т. е. самовоспламенения не произойдет.

При $C_{O_2} > C_{O_2}^{(1)}$, напротив, будет выполняться условие

$$\varphi = 2k_2 \cdot C_{O_2} - k_4 > 0,$$

т. е. произойдет самовоспламенение.

Второй предел наблюдается при **высоких давлениях**, когда скорость обрыва цепи определяется реакцией гибели атомов \dot{H} в объеме реакционной смеси (стадия 5 с константой скорости k_5). Критическую концентрацию $C_{O_2}^{(2)}$, соответствующую этому пределу, можно найти из соотношений

$$C_M^{(2)} = \frac{2k_2}{k_5}; \quad (7.51)$$

$$C_{O_2}^{(2)} = \gamma \cdot C_M^{(2)}, \quad \Rightarrow \quad C_{O_2}^{(2)} = \gamma \cdot \frac{2k_2}{k_5}. \quad (7.52)$$

В этих уравнениях $C_M^{(2)}$ – критическое значение общей концентрации частиц всех видов, имеющих в системе

$$C_M = C_{O_2} + C_{H_2} + C_{M'},$$

где M' – молекулы, отличные от молекул H_2 и O_2 , которые могут быть добавлены в систему, γ – мольная доля O_2 в системе.

Предел, условие которого задается последним соотношением, называют **верхним пределом самовоспламенения**.

Б. Полуостров самовоспламенения

Среди констант скорости k_2 , k_4 и k_5 , входящих в условия нижнего предела

$$C_{O_2}^{(1)} = \frac{k_4}{2k_2}$$

и верхнего предела

$$C_{O_2}^{(2)} = \frac{2k_2}{k_5} \cdot \gamma,$$

наиболее сильно изменяется с температурой константа k_2 . Это обусловлено тем, что реакции 4 и 5 гибели атомов \dot{H} являются экзотермическими, в то время как реакция 2 эндотермическая. Действительно, тепловой эффект реакции 2

$$Q = -\Delta H_2 = D_{OH}(O-H) - D_{O_2}(O=O) = -71 \text{ кДж / моль.}$$

Вследствие того что

$$E_2 > E_4 \quad \text{и} \quad E_2 > E_5,$$

при повышении T нижний предел самовоспламенения

$$C_{O_2}^{(1)} = \frac{k_4^{(0)}}{2k_2^{(0)}} \cdot e^{(E_2 - E_4)/RT}$$

будет понижаться, а верхний предел

$$C_{O_2}^{(2)} = \gamma \cdot \frac{2k_2^{(0)}}{k_5^{(0)}} \cdot e^{-(E_2 - E_4)/RT}$$

– повышаться. При некоторой температуре T_M нижний и верхний пределы сливаются.

Зависимость между критической концентрацией кислорода $C_{O_2}^{(кр)}$ и температурой T графически изображена на рис. 7.2.

Область, ограниченную кривыми $C_{O_2}^{(1)} = f^{(1)}(T)$ и $C_{O_2}^{(2)} = f^{(2)}(T)$, называют **полуостровом самовоспламенения** (на рисунке эта область заштрихована). Крайнюю левую точку полуострова самовоспламенения (температура T_M) называют **мысом самовоспламенения**.

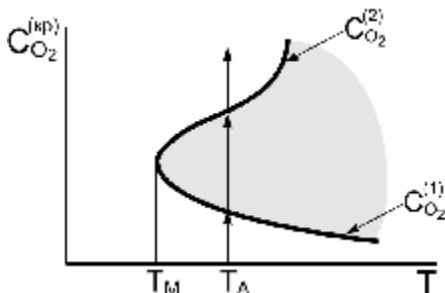


Рис. 7.2. Зависимость между критической концентрацией кислорода и температурой для реакции окисления H_2 . Выделенная область — это полуостров самовоспламенения

Рассмотрим, каким образом будет изменяться скорость реакции окисления H_2 при температуре T_A , удовлетворяющей условию $T_A > T_M$. При низких концентрациях O_2 цепного самовоспламенения не будет наблюдаться, пока будет выполняться условие

$$C_{O_2} < C_{O_2}^{(1)}.$$

При увеличении C_{O_2} до значения

$$C_{O_2} = C_{O_2}^{(1)}$$

начнет наблюдаться самовоспламенение. Оно будет наблюдаться в интервале значений C_{O_2} :

$$C_{O_2}^{(1)} < C_{O_2} < C_{O_2}^{(2)},$$

т. е. пока C_{O_2} не возрастет до значения

$$C_{O_2} = C_{O_2}^{(2)}.$$

При значениях C_{O_2} , удовлетворяющих условию

$$C_{O_2} > C_{O_2}^{(2)},$$

самовоспламенения вновь не будет наблюдаться.

В. Нижний предел в кинетической и диффузионной области

Согласно данным разд. 7.1.3, реакция обрыва цепи на стенке состоит из двух стадий – диффузии активного центра к поверхности стенки и его реакции с какой-либо функциональной группой поверхности стенки. Если лимитирующей стадией обрыва на стенке является диффузия, то такой обрыв называют **обрывом на стенке в диффузионной области**.

Если лимитирующей стадией обрыва на стенке является реакция с функциональной группой поверхности, то такой обрыв называют **обрывом на стенке в кинетической области**.

Если скорости стадий реакции обрыва соизмеримы друг с другом, то такой обрыв называют **обрывом на стенке в смешанной области**.

Для реакции окисления H_2 при обрыве на стенке в диффузионной области

$$k_4 = \frac{\alpha \cdot D}{L^2},$$

где D – коэффициент диффузии активного центра; L – характеристический размер реакционного сосуда; α – коэффициент, величина которого зависит от формы сосуда (см. разд. 7.1.3). При этом условие нижнего предела по концентрации O_2 имеет вид

$$C_{O_2}^{(1)} = \frac{k_4}{2k_2} = \frac{\alpha \cdot D}{2L^2 \cdot k_2}. \quad (7.53)$$

Поскольку $D \sim 1/P$, где P – общее давление в системе, то $C_{O_2}^{(1)}$, т. е. критическая концентрация O_2 , соответствующая нижнему пределу, будет уменьшаться при добавлении в сис-

тему инертных газов. Видно также, что критическая концентрация $C_{O_2}^{(1)}$ зависит от α , т. е. от формы реакционного сосуда.

Для реакции окисления H_2 при обрыве в кинетическом режиме

$$k_4 = \frac{\varepsilon \cdot \bar{u}}{4} \cdot \frac{S}{V},$$

и условие нижнего предела самовоспламенения имеет вид

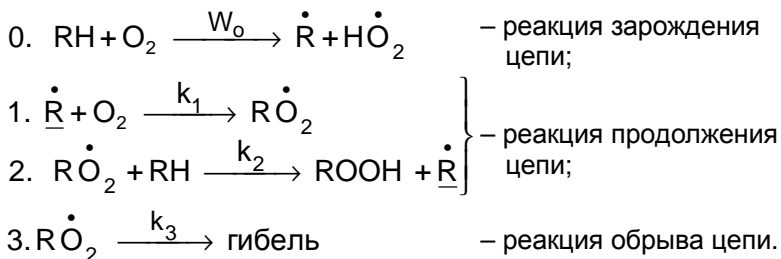
$$C_{O_2}^{(1)} = \frac{k_4}{2k_2} = \frac{\varepsilon \cdot \bar{u} \cdot S}{8V \cdot k_2}. \quad (7.54)$$

Видно, что критическая концентрация $C_{O_2}^{(1)}$, соответствующая нижнему пределу, в этом случае зависит не только от формы реакционного сосуда (через соотношение S/V), но и от материала, из которого изготовлен сосуд (через параметр ε).

§ 7.3. Цепные реакции с вырожденным разветвлением

Вырожденным разветвлением цепей называется образование свободных радикалов при распаде достаточно стабильных продуктов цепной реакции. По механизму цепных реакций с вырожденным разветвлением протекает, например, окисление многих углеводородов кислородом.

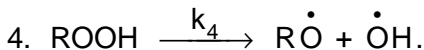
Кинетика окисления углеводородов описывается следующей схемой:



Это типичный механизм неразветвленной цепной реакции. В качестве реакции обрыва цепи рассматривается гибель толь-

ко радикалов $\dot{R}O_2$, так как $k_1 \gg k_2$, и поэтому $C_{\dot{R}O_2} \gg C_{\dot{R}}$. Таким образом, активным центром, лимитирующим развитие цепи, является радикал $\dot{R}O_2$. Для конкретности мы приняли, что гибель радикалов $\dot{R}O_2$ является линейной, хотя, в принципе, она может быть и квадратичной. Принципиального различия в явлениях, наблюдаемых для рассматриваемой реакции для случаев линейной и нелинейной гибели, нет, поэтому мы ограничимся рассмотрением лишь случая линейной гибели.

Характерной особенностью рассматриваемой реакции является то, что продукт реакции ROOH способен распадаться на два свободных радикала:

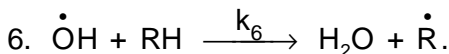
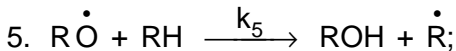


При этом существенно, что константа скорости k_4 достаточно велика, т. е.

$$k_4 \gg k_0 \cdot C_{O_2}.$$

Поэтому накопления ROOH даже в небольших количествах достаточно, чтобы вклад реакции 4 в образование свободных радикалов стал превосходить вклад реакции 0.

Образующиеся в реакции 4 свободные радикалы $\dot{R}O$ и $\dot{O}H$ очень активны и быстро вступают в реакции с исходным веществом:



Образовавшиеся радикалы \dot{R} тут же вовлекаются в реакцию 1.

Рассмотрим поведение системы на небольших глубинах превращения, где расходом исходного углеводорода RH можно пренебречь, а скорость образования ROOH по реакции 2 намного превосходит скорость ее расхода по реакции 4.

Применим метод квазистационарных концентраций:

$$\frac{dC_R}{dt} = \frac{dC_{RO}}{dt} = \frac{dC_{OH}}{dt} = 0; \quad (7.55)$$

$$0 \neq \frac{dC_{RO_2}}{dt} = W_o + 2k_4 \cdot C_{ROOH} - k_3 \cdot C_{RO_2}. \quad (7.56)$$

Необходимо также учесть уравнение для C_{ROOH} :

$$\frac{dC_{ROOH}}{dt} = k_2 \cdot C_{RO_2} \cdot C_{RH}.$$

Итак, имеем систему двух линейных дифференциальных уравнений первого порядка с постоянными коэффициентами.

Составим характеристическое уравнение

$$\begin{vmatrix} -(k_3 + \lambda) & 2k_4 \\ k_2 C_{RH} & -\lambda \end{vmatrix} = 0$$

⇓

$$(k_3 + \lambda) \cdot \lambda - 2k_2 \cdot k_4 \cdot C_{RH} = 0,$$

⇓

$$\lambda^2 + k_3 \cdot \lambda - 2k_2 \cdot k_4 \cdot C_{RH} = 0,$$

⇓

$$\lambda_{1,2} = \frac{k_3}{2} \pm \sqrt{\frac{k_3^2}{4} + 2k_2 \cdot k_4 \cdot C_{RH}}.$$

Ищем решение в виде

$$C_{RO_2} = A \cdot e^{\lambda_1 t} + B \cdot e^{\lambda_2 t},$$

где А и В – постоянные интегрирования.

Из условия

$$C_{RO_2} = 0 \quad \text{при} \quad t = 0$$

находим, что $B = -A$. Тогда

$$C_{\text{RO}_2} = A \cdot \left\{ 1 - e^{(\lambda_1 - \lambda_2)t} \right\} \cdot e^{\lambda_1 t}.$$

Чтобы оценить λ_1 и λ_2 , рассмотрим отношения членов, стоящих под корнем выражения для λ_1 и λ_2 :

$$\frac{8 k_2 k_4 C_{\text{RH}}}{k_3^2} = 8 \cdot \frac{k_4}{k_3} \cdot \frac{k_2 C_{\text{RH}}}{k_3} = 8 \cdot \frac{k_4}{k_3} \cdot v.$$

В реакции окисления углеводородов длина цепей v обычно невелика и равняется 10–100 звеньям.

Реакция 3 безактивационная, а реакция 4 имеет большую энергию активации $E_4 \approx D(\text{RO} - \text{OH}) \approx 160$ кДж/моль. Поэтому, как показали эксперименты,

$$8 \cdot \frac{k_4}{k_3} \cdot v \ll 1.$$

В этих условиях выражение под корнем в формулах для $\lambda_{1,2}$ можно разложить в ряд, ограничившись первыми двумя членами

$$\begin{aligned} \sqrt{\frac{k_3^2}{4} + 2 k_2 \cdot k_4 \cdot C_{\text{RH}}} &= \frac{k_3}{2} \cdot \left[1 + \frac{1}{2} \cdot \frac{8 k_2 \cdot k_4 \cdot C_{\text{RH}}}{k_3^2} \right] = \\ &= \frac{k_3}{2} \cdot \left[1 + 4 \cdot \frac{k_4}{k_3} \cdot v \right] \end{aligned}$$

При этом

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= -\frac{k_3}{2} + \frac{k_3}{2} + 2 k_4 \cdot v = 2 k_4 \cdot v \\ \lambda_2 &= -k_3 \end{aligned}$$

и

$$C_{\text{RO}_2} = A \cdot \left\{ 1 - e^{-k_3 t} \right\} \cdot e^{2k_4 v t}. \quad (7.57)$$

Из последнего уравнения видно, что за короткое время $\tau_3 \approx 1/k_3$ концентрация C_{RO_2} вырастает до квазистационарного значения

$$\bar{C}_{RO_2} = A,$$

затем C_{RO_2} , а значит, и скорость реакции экспоненциально растет с постоянной времени

$$\tau = \frac{1}{2k_4 \cdot v}.$$

При этом τ и τ_3 подчиняются соотношению $\tau \gg \tau_3$. На практике τ может достигать нескольких минут или даже нескольких часов.

В этом состоит основное различие между цепными реакциями с вырожденным разветвлением и разветвленными цепными реакциями типа окисления H_2 , где характеристическое время нарастания концентрации активных центров составляет доли секунды, и в результате реакция воспринимается как взрыв. Это различие обусловлено тем, что в реакции между H_2 и O_2 разветвление цепи происходит в быстрой реакции с участием атома H , а в реакции между RH и O_2 – в более медленном акте распада относительно стабильной молекулы $ROOH$.

Нетрудно сообразить, что коэффициент A в выражении для C_{RO_2} равен стационарной концентрации \bar{C}_{RO_2} , которая установилась бы для неразветвленной цепной реакции, состоящей из стадий 0–3, в отсутствие реакции вырожденного разветвления 4. Эту концентрацию можно найти из условия

$$W_0 = W_3,$$

↓

$$W_0 = k_3 \cdot \bar{C}_{RO_2},$$

↓

$$\bar{C}_{\text{RO}_2} \dot{=} \frac{W_o}{k_3}.$$

Таким образом,

$$A = \bar{C}_{\text{RO}_2} \dot{=} \frac{W_o}{k_3}$$

и

$$\bar{C}_{\text{RO}_2} \dot{=} \frac{W_o}{k_3} \cdot \{1 - e^{-k_3 t}\} \cdot e^{2k_4 vt}. \quad (7.58)$$

§ 7.4. Тепловой взрыв

При выделении энергии экзотермической химической реакции в виде тепла реакционная смесь разогревается. При этом возникает положительная обратная связь между разогревом и скоростью реакции: разогрев приводит к увеличению скорости, а увеличение скорости приводит к еще большему разогреву и т. д. В результате, если не отводить тепло, произойдет быстрый саморазогрев реагирующей системы, т. е. **тепловой взрыв**.

Если скорость экзотермической химической реакции представить в виде

$$W = k_o \cdot e^{-E/RT} \cdot f(C_i) \quad (7.59)$$

(здесь $f(C_i)$ – некоторая функция от концентраций веществ – компонентов реагирующей смеси), то для скорости тепловыделения получаем

$$V_+ = q \cdot W = q \cdot k_o \cdot e^{-E/RT} \cdot f(C_i) \quad (7.60)$$

(здесь q – тепловой эффект реакции).

Скорость теплоотвода можно представить в виде

$$V_- = \kappa \cdot (T - T_o) \cdot \frac{S}{V}, \quad (7.61)$$

где κ – коэффициент теплопередачи (кал / см²·с); S – площадь поверхности реакционного сосуда; V – его объем; T и

T_0 – температура газа и стенок реакционного сосуда, соответственно.

Зависимости V_+ и V_- от T представлены на рис. 7.3. На этом рисунке через $\{C_i\}_{1,2,3}$ обозначена совокупность концентраций компонентов смеси, соответствующая кривым тепловыделения $V_+^{(1)}(T)$, $V_+^{(2)}(T)$ и $V_+^{(3)}(T)$. Из рисунка видно, что при концентрациях реагентов $\{C_i\}_1$ саморазогрев возможен только до $T = T_1$.

При $T < T_1$ выполняется условие $V_+^{(1)} > V_-$.

При $T > T_1$ выполняется условие $V_+^{(1)} < V_-$.

При $T = T_1$ выполняется условие $V_+^{(1)} = V_-$, т. е. $V_+^{(1)}$ и V_- сравниваются, и процесс выходит на стационарный режим.

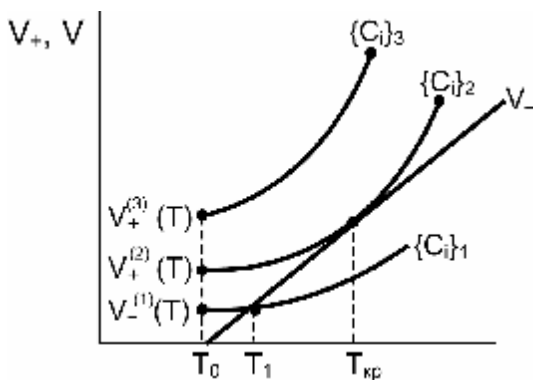


Рис. 7.3. Зависимости скоростей тепловыделения и теплоотвода от температуры для разных концентраций компонентов реакционной смеси

При концентрациях реагентов $\{C_i\}_3$ при любой T выполняется условие $V_+^{(3)} > V_-$, что отвечает состоянию теплового самовоспламенения (взрыва).

Кривая $V_+^{(2)}(T)$ отделяет семейство кривых типа $V_+^{(1)}(T)$, отвечающих стационарному протеканию реакции, от семейства кривых типа $V_+^{(3)}(T)$, отвечающих взрывному протеканию про-

цесса. Для кривой $V_+^{(2)}(T)$ в точке $T = T_{\text{пр}}$ одновременно выполняются два условия:

$$V_+ = V_-$$

и

$$\frac{dV_+}{dT} = \frac{dV_-}{dT}.$$

Подставив в эти условия выражения для скоростей тепловыделения и теплоотвода (7.60 и 7.61) получим два уравнения:

$$q \cdot k_o \cdot e^{-E/RT_{\text{кр}}} \cdot f(C_i) = \kappa \cdot (T_{\text{кр}} - T_o) \cdot \frac{S}{V}; \quad (7.62)$$

$$q \cdot k_o \cdot e^{-E/RT_{\text{кр}}} \cdot f(C_i) \cdot \frac{E}{RT_{\text{кр}}^2} = \kappa \cdot \frac{S}{V}. \quad (7.63)$$

Если разделить первое уравнение на второе, то можно получить соотношение между температурами внутри сосуда и на его стенках:

$$\frac{RT_{\text{кр}}^2}{E} = T_{\text{кр}} - T_o = \theta.$$

Как правило, величина E (> 20 ккал / моль) оказывается гораздо больше произведения $RT_{\text{кр}}$ ($T_{\text{кр}} < 1000$ K), поэтому предвзрывной разогрев оказывается во много раз меньше температуры реакции. Поэтому можно считать $T_{\text{кр}}^2 \approx T_o^2$ и

$$\frac{RT_o^2}{E} = T_{\text{кр}} - T_o = \theta. \quad (7.64)$$

Разность температур θ называют **предвзрывным разогревом** горючей смеси.

Во многих случаях скорость экзотермической реакции при фиксированном соотношении реагентов можно представить как степенную функцию от полной концентрации горючей смеси:

$$f(C_i) = c^n.$$

Используя это выражение, легко получить давление, выше которого горючая смесь может взрываться. Для этого используем приближенные оценки:

$$\frac{E}{RT_{кр}} = \frac{E}{R(T_0 + \theta)} \approx \frac{E}{RT_0} \cdot \left(1 - \frac{\theta}{T_0}\right) = \frac{E}{RT_0} - \frac{E \cdot \theta}{RT_0^2} = \frac{E}{RT_0} - 1.$$

Подставляя их в формулу (7.63), находим

$$q \cdot k_0 \cdot e^{-E/RT_0} \cdot e \cdot c_{кр}^n = \kappa \cdot \frac{RT_0^2}{E} \cdot \frac{S}{V}, \quad (7.65a)$$

или, если измеряемой величиной является давление,

$$q \cdot k_0 \cdot e^{-E/RT_0} \cdot e \cdot \frac{p_{кр}^n}{k_B^n T_0^n} = \kappa \cdot \frac{RT_0^2}{E} \cdot \frac{S}{V}. \quad (7.65b)$$

Для анализа экспериментальных результатов используют логарифмические координаты, в которых формула (7.65) имеет вид

$$\ln \left(\frac{p_{кр}}{T_0^{1+2/n}} \right) = \frac{E}{nRT_0} + \text{const},$$

удобный для определения энергии активации реакции. Отметим, что тепловой взрыв происходит при более высоких давлениях, нежели цепной, поэтому давление $p_{кр}$ часто называют **третьим пределом самовоспламенения**.

§ 7.5. Цепные реакции с энергетическим разветвлением. Химические лазеры

По цепному механизму с энергетическим разветвлением протекают реакции фторирования молекул RH, где R – атом \dot{H} , углеводородный радикал или галоидзамещенный углеводородный радикал (типа $\dot{C}H_3$, $\dot{C}H_2I$ и т. д.).

Для реакции фторирования RH был установлен следующий механизм:

0. $F_2 \longrightarrow 2\dot{F}$ – зарождение цепи;
1. $\dot{F} + RH \longrightarrow HF + \dot{R}$ – продолжение цепи;
2. $\dot{R} + F_2 \longrightarrow (RF)_V^* + \dot{F}$ – продолжение цепи;
3. $(RF)_V^* + F_2 \longrightarrow RF + 2\dot{F}$ – разветвление цепи;
4. $(RF)_V^* + RH \longrightarrow RF + (RH)_V^*$ – передача энергии;
5. $(RH)_V^* + F_2 \longrightarrow RH + 2\dot{F}$ – разветвление цепи;
6. $\dot{F} \longrightarrow \text{гибель}$,
7. $\dot{R} \longrightarrow \text{гибель}$ } – обрыв цепи.

Июминкой этого механизма является образование в реакции 2 колебательно возбужденной молекулы продукта реакции $(RF)_V^*$. Эта молекула имеет запас энергии, чтобы обеспечить протекание с достаточной скоростью реакций разветвления 3 и/или 5. При этом реакция 5 осуществляется благодаря возможности обмена колебательной энергией между молекулой $(RF)_V^*$ и RH по процессу 4.

В ходе реакции фторирования RH вследствие разветвленного цепного механизма устанавливается очень высокая сверхравновесная концентрация как свободных радикалов \dot{R} и \dot{F} , так и колебательно возбужденных частиц типа $(RF)_V^*$. Благодаря возникновению сверхравновесных концентраций возбужденных частиц, реакции фторирования можно использовать для создания **химических лазеров**.

Химические лазеры – это лазеры, в которых генерация сверхравновесных концентраций возбужденных частиц осуществляется за счет протекания разветвленных цепных реакций.

Заключение

На этом автор заканчивает курс лекций по химической кинетике для студентов 3-го курса факультета естественных наук Новосибирского государственного университета. Как отмечено в предисловии, автор ставил перед собой задачу продемонстрировать студентам, как один из красивейших разделов современной химии – химическая кинетика – строится из простейших принципов и выводов предшествующих курсов химии и физики.

В заключение следует подчеркнуть, что как наука химическая кинетика в настоящее время продолжает бурно развиваться. Нет сомнения, что в этой области нас ждет еще много удивительных открытий.

Учебное издание

К. И. Замараев

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
Курс лекций

Часть 3

Второе издание, дополненное

Подписано в печать	2004	Формат	60x84/16
Печать офсетная.		Уч.-изд.л.	
Тираж	экз.	Заказ №	Цена
			р.

Редакционно-издательский отдел Новосибирского университета; участок оперативной полиграфии НГУ; 630090, Новосибирск-90, ул. Пирогова, 2.

Компьютерная верстка
Н. А. Чистякова

Подготовка электронной версии: Климова Ю.В., Спиридонов А.А.
Институт катализа СО РАН. 2018