ХИМИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ
МГУ ИМЕНИ
М.В. ЛОМОНОСОВА

teach-in
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. ЧАСТЬ 2

КОРОБОВ
МИХАИЛ ВАЛЕРЬЕВИЧ

ХИМФАК МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ ПРОФ. РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ. СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU.

ЕСЛИ ВЫ ОБНАРУЖИЛИ ОШИБКИ ИЛИ ОПЕЧАТКИ, ТО СООБЩИТЕ ОБ ЭТОМ, НАПИСАВ СООБЩЕСТВУ VK.COM/TEACHINMSU.

Содержание

Лекция 1. Скорость химической реакции. Формальная кинетика. 6
1.1. Самопроизвольный процесс в системе. 6
1.2. Типы простых реакций. 9
1.3. Формальная кинетика. 10
Лекция 2. Кинетика необратимой реакции нулевого порядка и порядка n. 14
2.1. Реакции переменного порядка. 14
2.2. Формальная кинетика реакций порядка n, порядка 2, порядка 0. 15
2.3. Интеграция второй переменной. 18
2.4. Реакция нулевого порядка. 21
Лекция 3. Сложные реакции. Скорость и сродство химической реакции. 22
3.1. Определение константы с помощью интегральной формы. 22
3.2. Лимитирующая стадия. 25
3.2. Одновременное, кинетическое и термодинамическое понимание от обратимой реакции. 28
Лекция 4. Последовательные реакции первого порядка. Метод Бодештейна. 32
4.1. Итоги прошлой лекции. 32
4.2. Термодинамическое и кинетическое равновесие. 35
4.3. Последовательная реакция. 37
Лекция 5. Квазистационарность и квазиравновесие. 41
5.1. Итоги прошлой лекции. 41
5.2. Схема реакций. 42
5.3. Каталитическая реакция на твёрдой поверхности. 46
5.4. Формальная кинетика. 47
Лекция 6. Цепные реакции. Основные стадии. Уравнение Боденштейна-Линда. 50
6.1. Итоги прошлой лекции. 50
6.2. Цепные реакции. 50
6.3. Реакция Боденштейна-Линде. 53
Лекция 7. Разветвленные цепные реакции, режимы. 58
7.1. Итоги прошлой лекции. 58
7.2. Система $H2 + O2$. Механизм процесса. 59
7.3. Формальная кинетика в открытых системах. 61
Лекция 8. Колебательные реакции. Схема Лотки-Вольтерра. 64
8.1. Итоги прошлой лекции. 64

8.2. Сравнение эффективности реакторов. 65
8.3. Задача об устойчивости стационарных состояний. 67
8.4. Схема Франка. Возможное разделение правого и левого изомера. 71
8.5. Решение уравнений Лотки-Вольтерра. 73
Лекция 9. Теория активных столкновений: основное уравнение. 75
9.1. Итоги прошлой лекции. 75
9.2. Теории химической кинетики. 77
9.3. Теория активных столкновений (ТАС). 80
9.4. Распределение Максвелла. 82
Лекция 10. Основные положения теории активированного комплекса. 84
10.1. Итоги прошлой лекции. 84
10.2. Уравнение Траутца-Льюиса. 85
10.3. Оценка эффективного радиуса молекулы. 89
10.4. Теория активных столкновений. 90
Лекция 11. Вывод основного уравнения ТАК. Трансмиссионный коэффициент. 92
11.1. Теория активный столкновений. 92
11.2. Теория активированного комплекса. 93
11.3. Метод функционалов плотности. 99
Лекция 12. Сравнение результатов ТАС и ТАК. 101
12.1. Итоги прошлой лекции. ТАК. 101
12.2. Применение уравнения ТАК. 104
12.3. Уравнение Аррениуса. 105
Лекция 13. Термодинамический и вариационный варианты ТАК. 107
13.1. Итоги прошлой лекции. 107
13.2. Термодинамический вариант ТАК. 109
13.3. Мономолекулярные реакции. 109
Лекция 14. Поправка Хиншельвуда. Мономолекулярные реакции в ТАК. 113
14.1. Итоги прошлой лекции. 113
14.2. Теория ЛХ РРКМ (Линдеман, Хиншельвуд, Райс, Рамспергер, Кассель, Маркус) 114
14.3. Поправка Хиншельвуда. 116
14.4. Термодинамический вариант для мономолекулярной реакции. 118
Лекция 15. ТАК в растворах. Уравнение Брэнстеда-Бьеррума. 120

15.1. Итоги прошлой лекции. 120
15.2. Уравнение Бренстеда-Бьеррума. 122
15.3. Оценка коэффициентов активности ионов в растворе. 123
15.4. Уравнение Смолуховского. 125
Лекция 16. Фотохимические реакции. Принцип Франка-Кондона. 128
16.1. Итоги прошлой лекции. 128
16.2. Реакция Миншуткина. 129
16.3. Фотохимия. 131
16.5. Законы фотохимии. 135
Лекция 17. Фотохимия. Реакция Боденштейна-Линда. Катализ. 138
17.1. Итоги прошлой лекции. 138
17.2. Реакция Боденштейна-Линда на свету. 139
17.3. Катализ. 140
Лекция 18. Гомогенный катализ. Сверхкислоты. Общий катализ. 147
18.1. Гомогенный катализ. Сверхкислоты. 147
18.3. Формальная кинетика гетерогенных каталитических процессов. 154
Лекция 19. Внутренняя кинетика и внутренняя диффузия. Механизм Ридила-Или. 158
19.1. Итоги предыдущей лекции. 158
19.2. Внешняя диффузия и внешняя кинетика. 160
19.3. Задача Зельдовича-Тиле. 164
Лекция 20. Теории катализа. Теория Баландина. 166
20.1. Кинетика каталитической реакции в глубине катализатора. 166
20.2. Теория катализа. 171

Лекция 1. Скорость химической реакции. Формальная кинетика.

1.1. Самопроизвольный процесс в системе.

Второй закон термодинамики – любая система может совершать самопроизвольный процесс приближаясь к равновесиям в системе.

Общий случай общего условия равновесия.

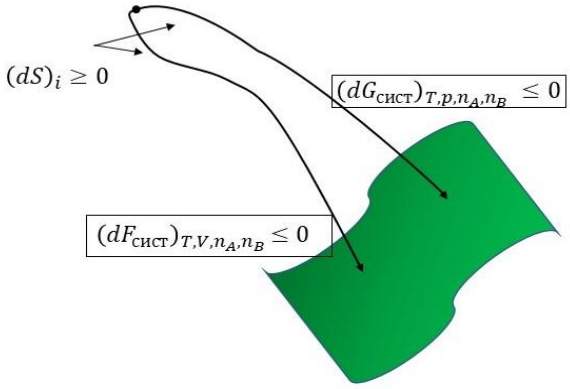


Рис. 1.1. Две характеристические функции. Энергия Гиббса, Энергия Гельмгольца. Зеленая поверхность – равновесие.

У каждой из этих функций есть свои естественные переменные.

$$G_{T,p,n_A,n_B} = const$$

$$F_{T,V,n_A,n_B} = const$$

Тогда естественное самопроизвольное изменение этих функций $(dG)_{T,p,n,} \leq 0$. Система совершает самопроизвольный процесс и приближается к состоянию равновесия.

Все самопроизвольные процессы связаны с производством энтропии $(dS_i) > 0$.

Частный случай общего условия равновесия.

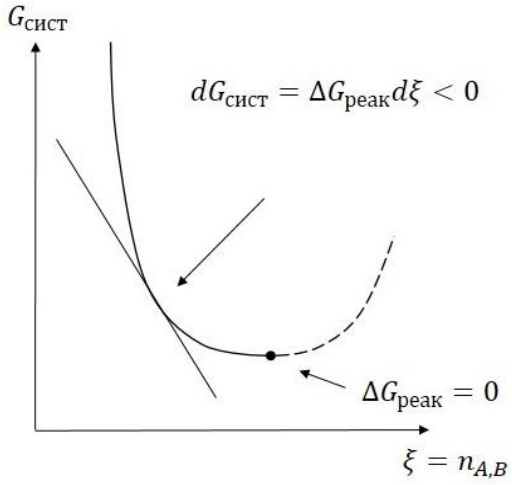


Рис. 1.2. Химическое равновесие $2A + B = A_2B, p, T, n_A, n_B = const.$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

$$2A + B \rightarrow A_2B.$$

В случае химической реакции энергию Гиббса системы можно представить следующим образом $dG_{\text{сист}} = \Delta G d\xi$.

Где, $\Delta G = M_{A_2B} - 2M_A - M_B < 0$.

Условие химического равновесия: $\Delta G = M_{A_2B} - 2M_A - M_B = 0$.

$$d\xi = dn_{A_2B} = -dn_B = -1/2 dn_A.$$

Чтобы узнать скорость реакции, мы можем продифференцировать это уравнение и ввести время (t):

$$\left(\frac{dG_{\text{сист}}}{dt}\right)_{P,T..} = \Delta G \frac{d\xi}{dt}.$$

$\frac{d\xi}{dt}$ **– скорость химической реакции.**

Уравнение реакции	$\Delta_r G°_{298}$, кДж/моль	Время реакции
C(алм) → C(гр)	–2.9	∞
$2H_2O_2$(ж) → $2H_2O$(ж) + O_2(г) с катализатором MnO_2	–235	~ 1 с
$2H_2$(г) + O_2(г) → $2H_2O$(ж), без нагревания и катализатора	–474	5 млрд. лет
$2H_2$(г) + O_2(г) → $2H_2O$(ж), с Pt катализатором	–474	~ 10^{-6} с
H^+(р-р) + OH^-(р-р) → H_2O(ж)	–80	~ 10^{-6} с
H(г) + H(г) → H_2(г)	–406	~ 10^{-14} с

Рис. 1.3. Время в химии.

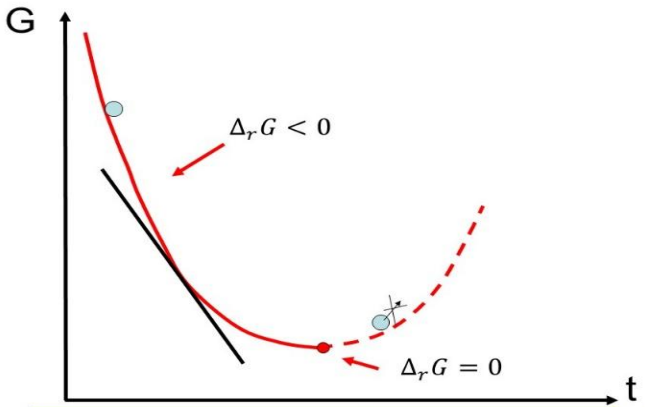


Рис. 1.4. Химическая кинетика и катализ.

Определим понятие скорости химической реакции.

$$2A + B \rightarrow A_2B.$$

$$r_A = -\frac{1}{V_{\text{сист}}} \frac{dn_A}{dt}$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

$r_A -$ скорость реакции для компонента A.

$V_{\text{сист}} -$ объем системы.

$$r_{A_2B} = \frac{1}{V}\frac{dn_{A_2B}}{dt}$$

$r_{A_2B} -$ скорость реакции по компоненту A_2B.

$$r = \frac{1}{V}\frac{dn_{A_2B}}{dt} = -\frac{1}{V}\frac{dn_B}{dt} = -\frac{1}{2}\frac{1}{V}\frac{dn_A}{dt}$$

$r -$ **общая скорость реакции.**

Если $V = const$, тогда:

$$r = \frac{dc_{A_2B}}{dt} = \frac{d[A_2B]}{dt}$$

Очень часто A, B и A_2B – идеальные газы, тогда концентрация $[A_2B]$:

$$[A_2B] = \frac{P_{A_2B}}{RT} \rightarrow \frac{1}{RT}\frac{dP_{A_2B}}{dt}$$

Наблюдаемая скорость реакции:

$r = r_1 - r_{-1} > 0 -$ преобладает прямая реакция.

В случае $r_{-1} = 0$ – необратимая химическая реакция.

В случае равновесия $\frac{d[A_2B]}{dt} = 0$. Измеряя эту производную, мы не сможем судить о скорости прямой и обратной реакции. В таком случае вводятся специальные понятия:

$\varphi_{A,B} -$ поток реагентов.

$\varphi_{A_2,B} -$ поток продуктов.

Рассмотрим реакцию $\nu A + \nu_B B + .. = \nu_c C + \nu_D D$,

Где $\nu -$стехиометрические коэффициенты, A, B, C, D – химические вещества.

Тогда скорость химической реакции:

$$r = -\frac{1}{V}\frac{1}{V_A}\frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{V_A}\frac{d[A]}{dt}.$$

Основной закон химической кинетики для простой реакции $k(T)\ [A]^{\alpha}[B]^{\beta}$, где k – константа скорости химической реакции.

$\alpha, \beta -$ порядки реакции по компонентам A и B.

$\alpha + \beta -$ суммарный порядок реакций. Эти величины определяются только в результате экспериментов.

$$2A + B \rightarrow \alpha \neq 2.$$

Рассмотрим пример.

Реакция Боденштейна-Линде:

$$H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$$

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

$$r = \frac{k_1^*[H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + k_2^{**}\frac{[HBr]}{[Br_2]}}.$$

1. Мы только что запустили реакцию, $[HBr] = 0$:

Получаем $r = k_1^*[H_2][Br_2]^{1/2}$.

Порядок $H_2 \to 1$.

Порядок $Br_2 \to 1/2$

Суммарный порядок – 3/2.

2. Реакция разогналась, накопился продукт, а реагентов стало меньше:

Получаем $r = \frac{k_1^{**}}{k_1^{**}}[H_2][Br_2]^{3/2}[HBr]^{-1}$.

Порядок $H_2 \to 1$

Порядок $Br_2 \to 3/2$

Порядок $HBr = -1$.

Суммарный порядок 3/2.

Изменение порядка реакции происходит, т.к. по ходу реакции накапливаются продукты.

На практике, реакция всегда идёт не так как в теории:

$$Br_2 \to 2Br.$$

$$Br + H_2 \to H + HBr.$$

$$HBr + H \to Br + H_2.$$

Таким образом, все сложности при записи основного закона связаны с тем, что мы наблюдаем некоторую суммарную реакцию.

1.2. Типы простых реакций.

Примеры простых реакций:

Бимолекулярная реакция – $C + D. \to CD \to F + G$.

Мономолекулярная реакция – $C \to D; \quad C \to F + G$.

Тримолекулярная реакция – $A + B + C \to ABC \to \cdots$

Если мы записываем основной закон химической кинетики для элементарных реакций, то понятие порядка заменяется на понятие молекулярности. Молекулярность равна стехиометрическим коэффициентам реакции.

Закон химической кинетики для реакции простых реакций при постоянном объёме:

$$r_{\text{би}} = k_{\text{би}}[C][D].$$

$$r_{\text{моно}} = k_{\text{моно}}[\text{C}].$$

$$r_{\text{три}} = k_{\text{три}}[A][B][\text{C}].$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Элементарная реакция – это реакция, для описания которой не нужно никаких промежуточных продуктов.

Химическая реакция с участием твёрдой фазы (Уравнение Аврами-Колмогорова).

$$CaCO_3(\text{тв}) = CaO(\text{тв}) + CO_2$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)(1-\alpha) =$$

$$= k'(T)(1-\alpha)(-ln\, ln\,(1-\alpha)\,)^{\frac{3}{4}}$$

$$t \to \infty, \alpha \to 1, r \to 0.$$

С физической точки зрения, произведение двух концентраций определяет количество столкновений в единицу времени в единице объема.

В случае тримолекулярной реакции, вероятность того, что три частицы одновременно столкнутся без всякого временного лага равна нулю. Для описания этой реакции нужно будет делать дополнительные предположения.

Константы k называются одинаково, но имеют разную размерность.

$$r_{\text{моно}} \to \frac{[C]}{t}.$$

Коэффициенты активности зависят от концентрации, поэтому одна и та же реакция в растворе будет иметь разную константу скорости при разных концентрациях.

$$r_{\text{три}} = k_{\text{три}}[A][B][\text{C}] \to k_{\text{три}}\gamma_A\gamma_B\gamma_C.$$

1.3. Формальная кинетика.

Рассмотрим реакцию $2A + B \to A_2B$.

$$r = -\frac{1}{V}\frac{dn_B}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta}.$$

При решении прямой задачи необходимо проинтегрировать это выражение и получить зависимости концентрации $[B] = f(t)$, $[A] = \varphi(t)$ и продукта A_2B.

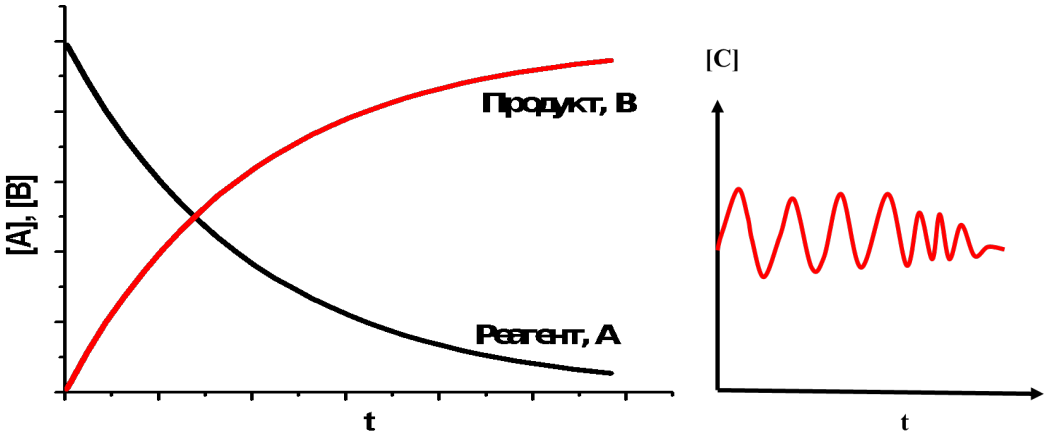


Рис. 1.5. Типичные кинетические кривые и менее типичная кривая.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

$$A \to B, r = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n \qquad -\frac{d[C]}{dt} = ?$$

Для решения обратной задачи используем метод Вант-Гоффа – метод начальных концентраций.

Необходимо определить α.

Прологарифмируем уравнение:

$$lnr = lnk + \alpha ln[A] + \beta ln[B].$$

Мы приготовляем много пробирок с разным соотношением *A* и *B*. Всегда во всех пробирках $[B] \gg [A]$. Можем считать $\beta ln[B] = const$.

При разных значениях *A* будут разные значения скорости.

Рассмотрим график (Рис. 1.7.)

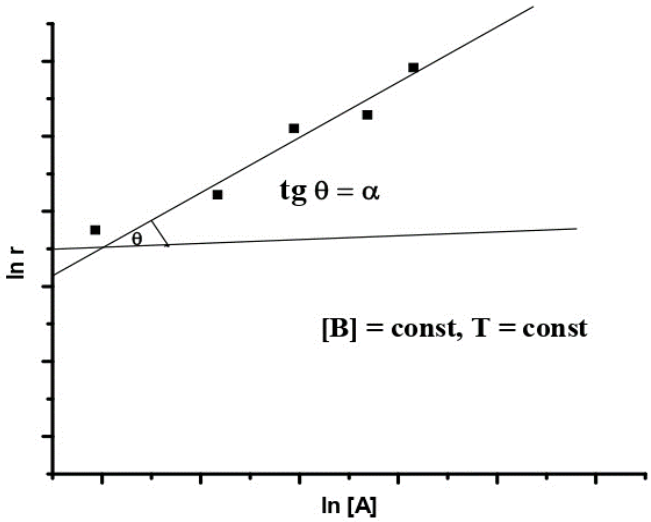


Рис. 1.6. Определение порядка реакции по реагенту A.

$$\nu_A A + \nu_B B \to \text{продукты}$$

$$r = k * [A]^{\alpha} * [B]^{\beta}; ln\ ln\ r = \alpha\ ln[A] + const$$

В этом случае определение скорости реакции:

$$r = \frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

Рассмотрим на примере реакции первого порядка:

$$1 = \alpha A \to B.$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A].$$

$$-\frac{d[A]}{[A]} = kdt.$$

Проинтегрируем обе части:

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

$$\int_{[A_0]}^{[A]_{(t)}} \frac{d[A]}{[A]} = -\int_{t=0}^{t} kdt;$$

$$ln\frac{[A]_{(t)}}{[A]_0} = -kt.$$

Пропотенцируем обе части:

$$[A](t) = [A_0]e^{-kt}.$$

$[B](t) = [A_0] - [A_0]e^{-k_1 t}$, при $B_0 = 0$.

Рассмотрим кинетическую кривую (Рис. 1.8.)

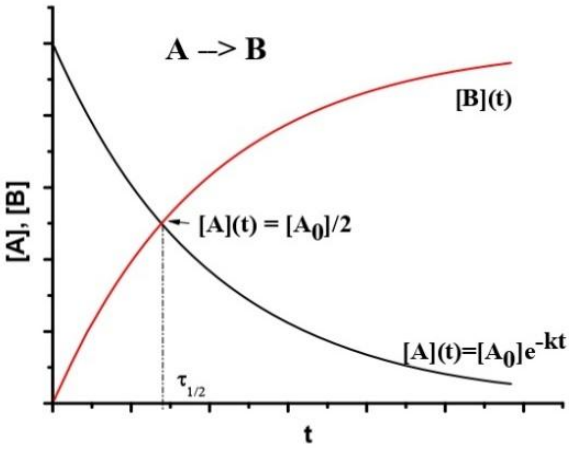


Рис. 1.7. Кинетические кривые для реагента и продукта реакций первого порядка$[B](t) = [A_0](1e^{-kt})$.

Время полупревращения $\tau_{1/2} \to t$ – время, когда концентрация А уменьшилась ровно в два раза.

$$\tau_{1/2} \to t \to [A](t) = \frac{[A_0]}{2}.$$

$$\frac{1}{2} = e^{-k_1 \tau_{\frac{1}{2}}}.$$

$$\frac{ln2}{k_1} = \tau_{1/2}.$$

Время не зависит от начальной концентрации. Если так получается в эксперименте, значит это реакция первого порядка. Во всех остальных случаях время будет завесить от начальной концентрации.

Определение константы скорости реакции первого порядка.

$$A \to B$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

Если логарифм A от t хорошо описывается прямой линией с помощью метода наименьших квадратов, то это четкий аргумент в пользу того, что это реакция первого порядка.

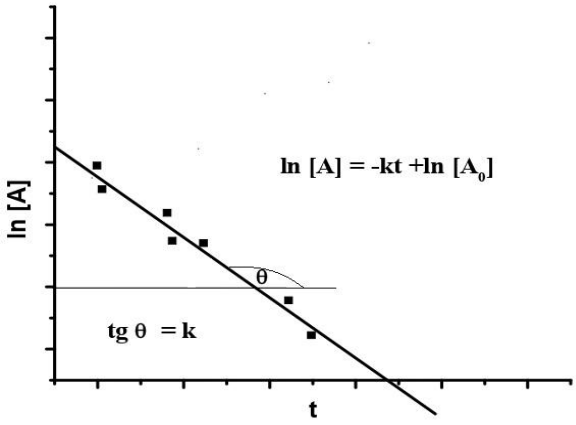


Рис. 1.8. График определения константы скорости реакции первого порядка.

Среднее время жизни частицы в реакции первого порядка.

$$d[A](t) = k[A](t)dt$$

$d[A](t) -$ частицы, которые погибли в момент времени $t \to t + dt$.
Определим вероятность w:

$$dw = \frac{d[A](t)}{[A_0]} = \frac{k[A_0]e^{-kt}dt}{[A_0]},$$

где dw – элементарная вероятность.
$k[A_0]e^{-kt}$ – плотность вероятности $\rho(t)$.
Среднее время жизни ($\tau_{ср}$):

$$\tau_{ср} = \int_0^\infty e^{-kt}dt = \frac{1}{k}$$

$$\langle t \rangle = \int_0^\infty t\ k\ e^{-kt}dt = \frac{1}{k}$$

$$\int_0^\infty tke^{-kt}dt = -te^{-kt}\Big|_0^\infty - \int_0^\infty e^{-kt} = 0 - \frac{1}{k}e^{-kt}\Big|_0^\infty = 0 - 0 + \frac{1}{k}$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Лекция 2. Кинетика необратимой реакции нулевого порядка и порядка n.

2.1. Реакции переменного порядка.

$$H_2 + Br_2 = 2HBr$$

$$r = k_1^*[Br_2]^{1/2}[H_2]$$

$$r = k^{**}[Br_2]^{3/2}[H_2][HBr]^{-1}$$

Реакции переменного порядка – всегда сложные реакции, которые идут не так, как они написаны. Стехиометрические коэффициенты к порядкам реакции отношения не имеют.

Для твердофазных реакций уравнения такого типа не работают.

Рассмотрим на примере исследования реакции $Cl + HI => I + HCl$.

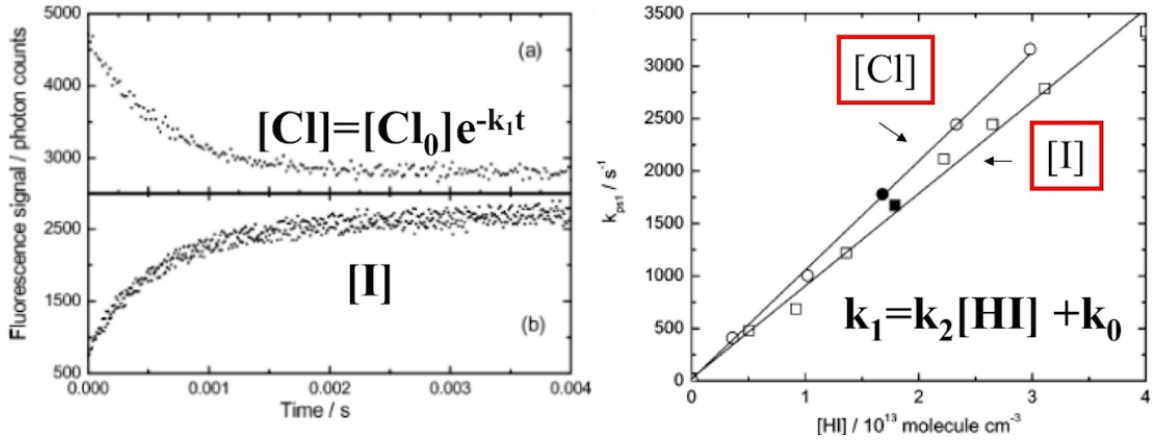


Рис. 2.1. Иллюстрация химической реакции Cl и I.

$$-\frac{d[Cl]}{dt} = k_2[Cl][HI] = k_2[Cl]$$

$$[HI] = const \gg [Cl]$$

$$k_2 = (7.2 \pm 1.4) * 10^{10} \text{дм}^3\text{моль}^{-1}\text{сек}^{-1}$$

$Cl + HI => I + HCl$ – бимолекулярная реакция, происходит в закрытой системе, объем системы постоянный.

$r_{\text{наб}} = r_1$ – мы считаем, что обратной реакции нет.

$$r = -\frac{d[Cl]}{dt} = k[Cl][HI].$$

Цель исследования – решить обратную кинетическую задачу. Авторы исследования столкнулись с трудностью – из четырёх участников (два продукта, два реагента) только два измеримы. Эксперименты проводятся при $[HI] = const$. При таком подходе задача будет решена с максимальной возможной точностью.

Представим, что начальные концентрации отличаются в сто раз $k[Cl]^1[HI]^{100}$. После реакции $[Cl]$, $[HI]$ изменится всего на 1 процент.

Тогда, уравнение для скорости $r = k^*[Cl]$, где $k^* = k[HI]$ – это разница между истинной и эмперической константой скорости.

Реакция из бимолекулярной превращается в псевдореакцию первого порядка.

$$-\frac{d[Cl]}{dt} = k^*[Cl].$$

$$[Cl](t) = [Cl]_0 e^{-k^* t}$$

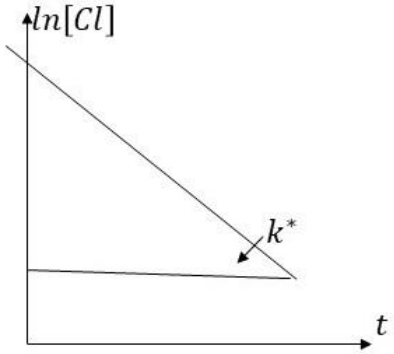


Рис. 2.2. График константы скорости.

$$k^* = k[HI].$$

$$k_2 = (7.2 \pm 1.4) * 10^{10}\ \text{дм}^3\text{моль}^{-1}\text{сек}^{-1}$$

$$-\frac{d[Cl]}{dt} = k_2[Cl][HI] = k_1[Cl].$$

В случае $k_1 = k_1[HI] + k_0$ нарушается условие закрытости системы.

В дальнейшем мы будем считать, что стехиометрические коэффициенты (α) всегда будут равны 1, для упрощения.

2.2. Формальная кинетика реакций порядка n, порядка 2, порядка 0.

Системы закрыта, объём системы постоянный, температура постоянная.

$$A \rightarrow \text{продукты}.$$

В ходе эксперимента выяснилось:

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = k_n[A]^n,$$

где n – порядок реакции, может быть отрицательным и положительным. Допустим это рациональное число.

Решим прямую и обратную кинетическую задачу:

$$-[A]^{-n}d[A] = k_n dt = k_n t$$

$$\int_{[A_0]}^{[A](t)} -[A]^{-n}d[A] = \int_0^t k_n dt = k_n t.$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

$$\frac{1}{n-1}\left\{\frac{1}{[A]^{-n}}-\frac{1}{[A_0]^{n-1}}\right\}k_n t.$$

Построим кинетическую кривую $[A] \to t$. (Рис. 2.3.)

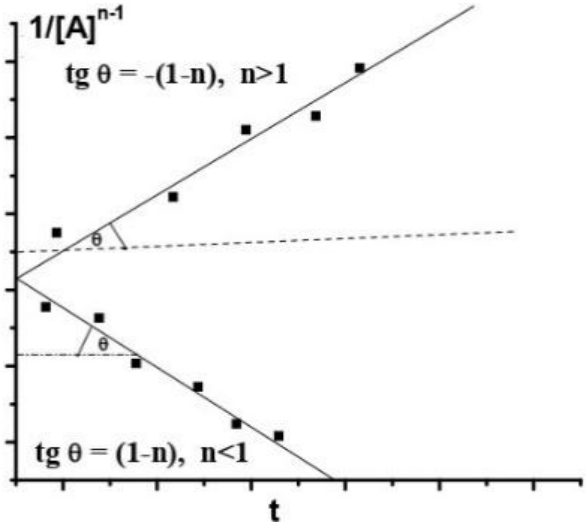


Рис. 2.3. Реакция порядка "n".

$$\frac{1}{[A]^{n-1}} = (n-1)kt + \frac{1}{[A_0]^{n-1}}$$

Рассмотрим два варианта:

Бимолекулярная реакция, $n = 2$.

$\frac{1}{[A](t)} - \frac{1}{[A_0]} = k_2 t$ – удобно для решения обратной кинетической задачи.

$$[A_0] - [A](t) = k_2 t[A](t) * [A_0].$$

$[A](t) = \frac{[A_0]}{1+k_2[A_0]t}$ – обычная реакция второго порядка (зависимость от времени).

Удобно для решения прямых задач, кинетических кривых.

Рассмотрим пример кинетической кривой:

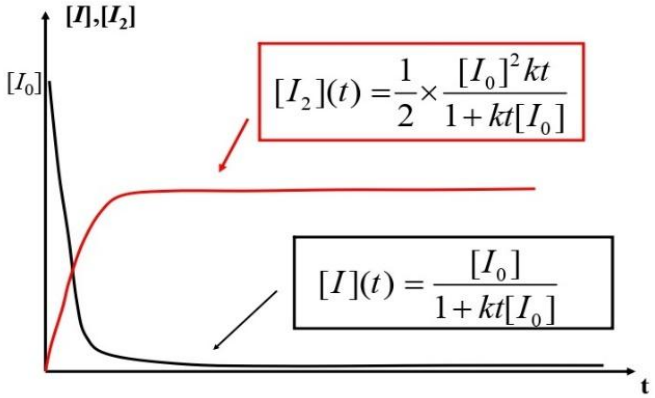


Рис. 2.4. Реакция второго порядка $2I \to I_2$.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Решение задачи требует определения *n.* Если *n* неизвестно, используем дифференциальный метод определения порядка Вант-Гоффа.

$$r - \frac{d[A]}{dt} = k_n[A]^n.$$

$$lnr = lnk_n + nln[A_0].$$

Определим порядок реакции.

Время полупревращения $t = \tau_{1/2}$ – момент времени, когда $[A] = \frac{[A_0]}{2}$.

$$\frac{1}{n-1}\{\frac{1}{\left(\frac{[A_0]^{n-1}}{2}\right)} - \frac{1}{[A_0]^{n-1}}\} = k_n\tau_{y_2}.$$

$$\left(\frac{[A_0]^{n-1}}{2}\right) = \frac{2^{n-1}-1}{[A_0]^{n-1}}$$

$$ln\frac{1}{(n-1)} + ln(2^{n-1}-1) - n - 1ln[A_0] = lnk_n + ln\tau_{1/2}$$

Построим график зависимости $\tau_{1/2}$ от $[A_0]$.

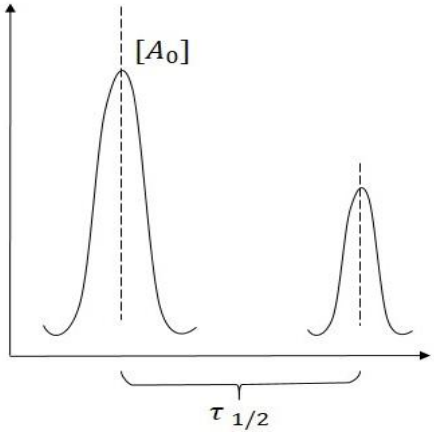


Рис. 2.5. График зависимости.

Найдем порядок *n* по угловому коэффициенту.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

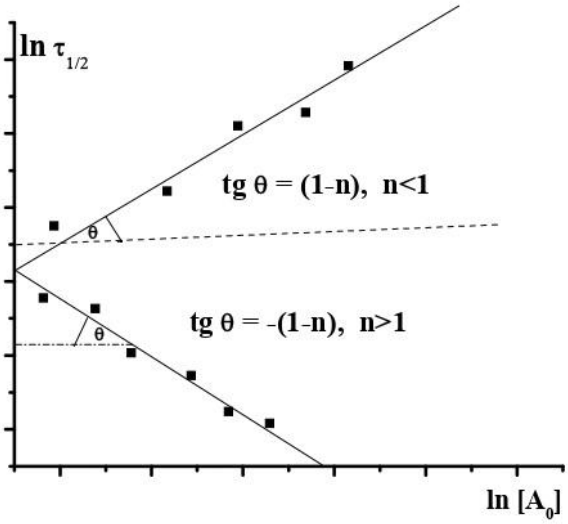


Рис. 2.6. Определение порядка "n" по времени полупревращения $\tau_{1/2}$.

2.3. Интеграция второй переменной.

Рассмотрим реакции $2A \rightarrow B$ и $A + B \rightarrow$ продукты.

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = k_2[A][B].$$

$$[A](t) = [A_0] - x;$$

$$[B](t) = [B_0] - x,$$

Где x – количество прореагировавшего $[A]$и$[B]$.

Если $[A_0]$ и $[B_0]$ одинаковые, то реакции $A + B$ от реакции $2A$ не отличить.

Если начальные концентрации не равны, то

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = k_2([A_0] - x)([B_0] - x).$$

$$\frac{-d[A]}{([A_0] - x)([B_0] - x)} = k_2;$$

$$\frac{dx}{([A_0] - x)([B_0] - x)} = k_2 t.$$

Для того, чтобы проинтегрировать, превращаем в рациональные дроби:

$$\frac{1}{([A_0] - x)([B_0] - x)} = \frac{1}{[B_0] - [A_0]}\left\{\frac{1}{[A_0] - x} - \frac{1}{[B_0] - x}\right\}.$$

$$\int_{x=0}^{x} \frac{dx}{([A_0] - x)([B_0] - x)} = \int_{0}^{t} k_2 t.$$

$$\frac{1}{[B_0] - [A_0]}\{\ln([B_0] - x) - ln([A_0] - x)\}\Big|_{x=0}^{x(t)} = k_2 t.$$

$$\frac{1}{[B_0] - [A_0]}\left\{ln\frac{[B_0] - x}{[A_0] - x} - ln\frac{[B_0]}{[A_0]}\right\} = k_2 t.$$

$[B_0] - x$=$[B](t)$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

$$[A_0] - x = [A](t)$$

Рассмотрим график кинетических кривых.

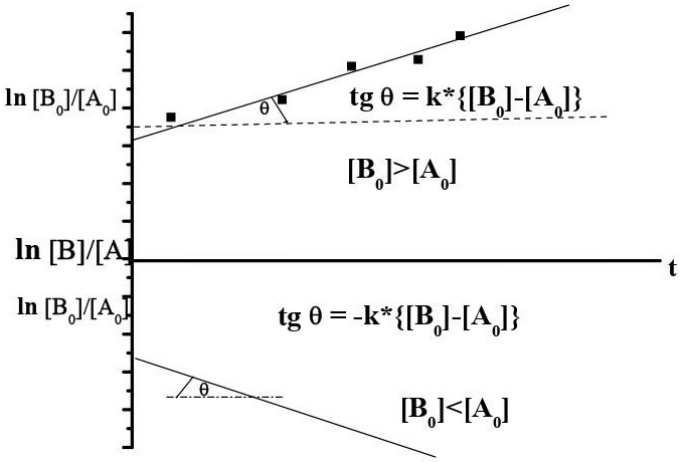


Рис. 2.7. Кинетические кривые для необратимой реакции второго порядка

$A+B \rightarrow 2B$ продукты.

Задача реакции второго порядка (автокаталитическая реакция).

$$A \rightarrow B$$

Нужна стартовая концентрация продукта, тогда получаем:

$$B + A \rightarrow 2B.$$

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = k_2[A][B].$$

$$[A](t) = [A_0] - x;$$

$$[B](t) = [B_0] + x.$$

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = k_2([A_0] - x)([B_0] + x).$$

$$\int_{x=0}^{x} \frac{dx}{([A_0] - x)([B_0] + x)} = \int_{0}^{t} k_2 t$$

$$\frac{1}{([A_0] - x)([B_0] + x)} = \frac{1}{[B_0] + [A_0]}\left\{\frac{1}{[A_0] - x} - \frac{1}{[B_0] + x}\right\}$$

$$\frac{1}{[B_0] + [A_0]}\{ln([B_0] + x) - ln([A_0] - x)\}|_{x=0}^{x(t)} = k_2 t$$

$$\frac{1}{[B_0] + [A_0]}\{ln\frac{[B_0] + x}{[A_0] - x} - ln\frac{[B_0]}{[A_0]}\} = k_2 t.$$

$$ln\frac{[B]}{[A]} = ([B_0] + [A_0])kt + ln\frac{[B_0]}{[A_0]}.$$

Задача мономолекулярной реакции.

$$A \rightarrow B.$$

$$r = -\frac{d[A](t)}{dt} = k[A].$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Ищем зависимость $[A](t)$. Время химической реакции определится велечиной $[A]$ во времени.

Бимолекулярная реакция (Повторение).

$$A + B \rightarrow \text{продукты.}$$

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = k([B_0] - x)([A_0] - x).$$

Скорость всегда положительна и с течением времени будет падать из-за растущего x.

Посмотрим следующую производную:

$$\frac{d^2[A_0]}{dt^2} \rightarrow k\{[B_0][A_0] - x([A_0] + [B_0]) + x^2.$$

Продифференцируем по времени:

$$-\frac{dx}{dt}([A_0] + [B_0]) + 2x\frac{dx}{dt} = 0?$$

$2x - [A_0] + [B_0] \neq 0$ так как прореагировавшего вещества не может быть больше, чем вещества в пробирке.

$$-\frac{dx}{dt}([A_0] + [B_0] +)2x\frac{dx}{dt} > 0$$

Автокаталитическая реакция:

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = k([B_0] + x)([A_0] - x).$$

$$\frac{d^2[A_0]}{dt^2} \rightarrow k\{[B_0][A_0] + x([A_0] - [B_0]) - x^2$$

$$+\frac{dx}{dt}([A_0] - [B_0]) - 2x\frac{dx}{dt} = 0?$$

$\frac{dx}{dt}\{([A_0] - [B_0]) - 2x\} = 0$, если $x = \frac{[A_0]-[B_0]}{2}$.

Рассмотрим график.

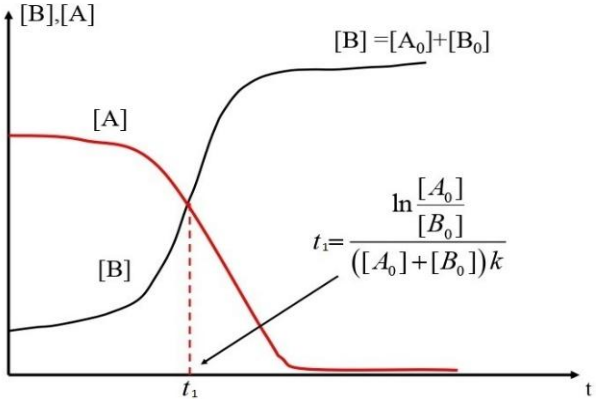


Рис. 2.8. Кинетические кривые для A и B в автокаталитической реакции $A + B \rightarrow 2B$.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

$$x(t_1) = [A_0 - B_0]/2$$

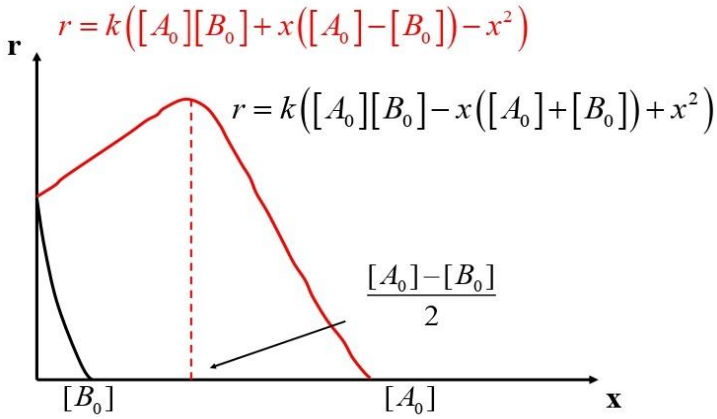


*Рис. 2.9. Скорость реакции второго порядка $A + B \rightarrow$ **продукты** и автокаталитической реакции $A + B \rightarrow 2B$.*

2.4. Реакция нулевого порядка.

Общее уравнение для реакции порядка n.

$$\frac{1}{n-1}\left\{\frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A_0]^{n-1}}\right\} = k_n t.$$

$$n = 0$$

$$[A_0] - [A](t) = k_0 t.$$

$$[A_0] - k_n t = [A](t).$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_0 \rightarrow [A_0] - \left[[A](t)\right] = k_0 t.$$

Рассмотрим пример реакции нулевого порядка.

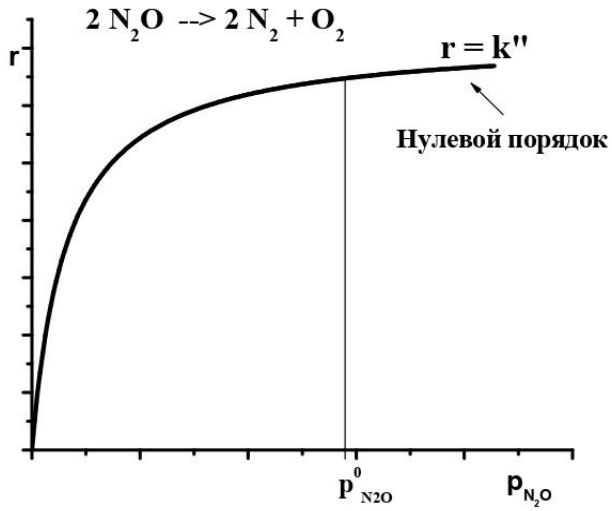


Рис. 2.10. Реакция "нулевого" порядка.

При увеличении давления скорость не увеличивается. Реакция происходит не в газовой фазе, а на поверхности.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Лекция 3. Сложные реакции. Скорость и сродство химической реакции.

3.1. Определение константы с помощью интегральной формы.

Кинетика односторонних реакций (отсутствует обратная реакция).

Типы реакций	**Реакции**	**Интегральная форма**	$\boldsymbol{\tau_{1/2}}$
Реакция нулевого порядка	$-\frac{d[A]}{dt} = k_0$	$[A] = [A_0] - k_0 t$	$\frac{[A_0]}{2K_0}$
Реакция первого порядка	$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]$	$ln[A] = ln[A_0] - k_1 t$	$\frac{ln2}{k_1}$
Реакция второго порядка	$-\frac{d[A]}{dt} = k_2[A]^2$	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A_0]} + k_2 t$	$\frac{1}{k_2[A_0]}$
Реакция порядка n	$-\frac{d[A]}{dt} = k_n[A]^n$	$\frac{1}{[A]^{n-1}} = \frac{1}{[A_0]^{n-1}} + (n-1)k_n t$	$\frac{2^{n-1}-1}{k_n[A_0]^{n-1}(n-$

Определение константы с помощью интегральной формы.

$$[A] = [A_0] - kt$$

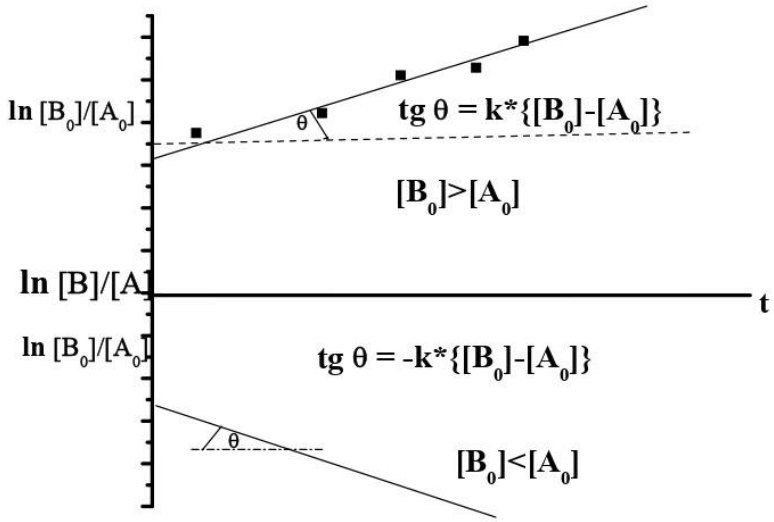


Рис. 3.1. Реакция $A + B \rightarrow$ продукты.

Можно перейти к измерению одной величины – количеству прореагировавшего A или B.

$$[B]_0 - [B](t) = x = \frac{[B]_0 * [1 - exp[([B]_0 - [A]_0)kt]}{[1 - \frac{[B]_0}{[A]_0} * exp[([B]_0 - [A]_0)kt]]}$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Предположим, что все константы скорости имеют разную размерность. Возьмем начальные концентрации $[A]_0$ одинаковыми. Тогда скорость реакций будет следующей (Рис. 3.2.)

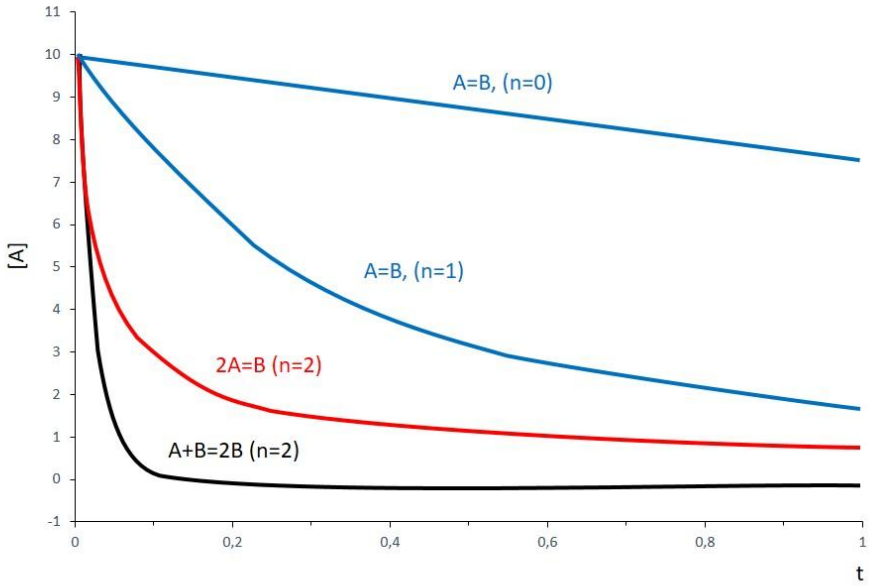


Рис. 3.2. Кинетические кривые реагента. Реакции порядка 0, 1, 2.

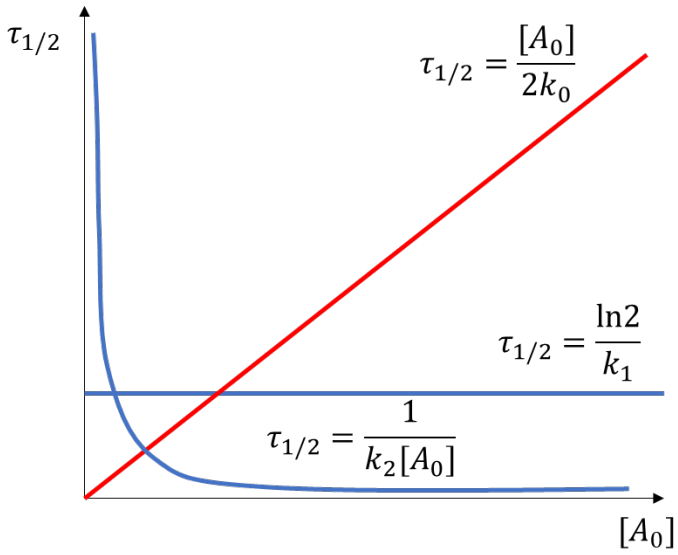


Рис. 3.3. Зависимость $\tau_{1/2}$ от начальной концентрации $[A_0]$.

В случае $\frac{ln2}{k_1}$ время полупревращения не зависит от начальной концентрации.

Реакции нулевого и первого порядка ($\frac{[A_0]}{2K_0}$, $\frac{ln2}{k_1}$) – чем больше в начале концентрации, тем меньше расход этой концентрации. У реакции второго порядка ($\frac{1}{k_2[A_0]}$) будет обратный эффект. Метод интегрального и дифференциального определение порядка реакции изображен на Рис. 2.6.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

Дифференциальный порядок (Уравнение Вант – Гоффа):

$$\ln r = n\ln[A].$$

Разница между дифференциальным и интегральным методом – дифференциальный метод делают в начале реакции и используют для определения начальной концентрации $[A_0]$. Если смотреть логорифм времени полупревращения, реакция будет отслеживаться длительное время.

Рассмотрим две **параллельные реакции**:

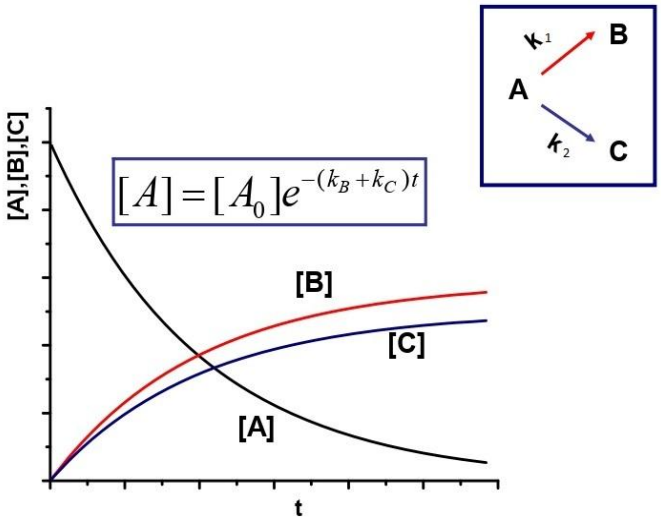


Рис. 3.4. Параллельные реакции.

$$r_{\text{наб}} = -\frac{d[A]}{dt} = (k_1 + k_2)[A].$$

Принцип независимости протекания реакции – мы утверждаем, что эти две элементарные реакции протекают независимо.

$$[A] = [A_0]e^{-(k_1+k_2)t}.$$

$$ln[A] = ln[A_0] - (k_1 + k_2)t.$$

Найдём сумму констант $(k_1 + k_2)$.

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_1[A];$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[A].$$

$$\frac{d[B]}{d[C]} = \frac{k_1}{k_2}.$$

$$[B] - [B_0] = \frac{k_1}{k_2}\{[C] - [C_0]\}.$$

Найдём отношения констант $\frac{k_1}{k_2}$.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

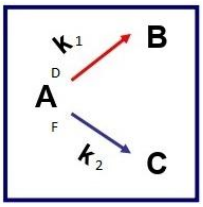


Рис. 3.5. Дополнительная задача. Реакция второго порядка.

$$-\frac{d[D]}{dt} = k_{21}[A][D];$$

$$-\frac{d[F]}{dt} = k_{22}[A][F].$$

$$\frac{d[D]}{d[F]} = \frac{k_{21}}{k_{22}}\frac{[D]}{[F]}.$$

$$ln\frac{[D]}{[D_0]} = \frac{k_{21}}{k_{22}} ln\frac{[F]}{[F_0]}.$$

3.2. Лимитирующая стадия.

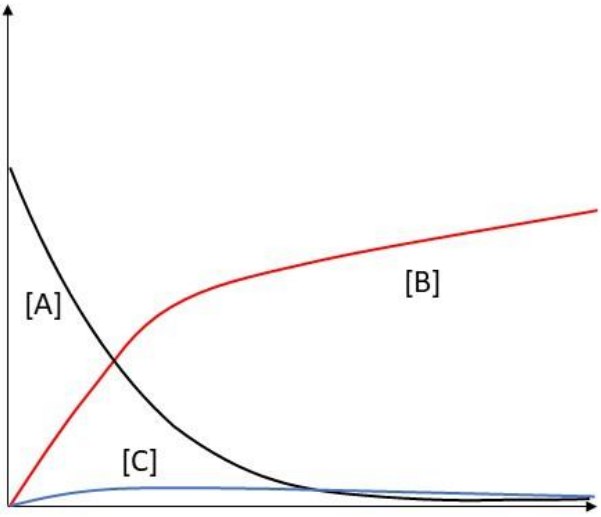
Если реакция осуществляется путем последовательно протекающих стадий (не обязательно все из них являются химическими) и одна из этих стадий требует значительно большего времени, чем остальные, то есть идет намного медленнее, то такая стадия называется **лимитирующей.**

Если $k_1 \gg k_2$,

$$-\frac{d[A]}{dt} = (k_1)[A].$$

Тогда вторым слагаемым в $(k_1 + k_2)$ можно пренебречь.

В этом случае канал k_1 будет лимитирующая стадия реакции. В случае параллельных реакций, лимитирует самая быстрая стадия.



ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Рис. 3.6. Лимитирующая стадия, $k_1 \gg k_2$.

$$[A] = [A_0]e^{-(k_1+k_2)}t \approx [A_0]e^{-k_1 t}.$$

КФ – **кинетический фактор**, который определяет лимитирующую стадию.

$$\text{КФ} = \frac{dlnr}{dlnk_i}.$$

$$k_1 \gg k_2.$$

$$\text{КФ}(k_1) \simeq 1;$$

$$\text{КФ}(k_2) \simeq 0.$$

Мономолекулярные параллельные реакции.

$$A \leftrightarrows_{k_1}^{k_1} B.$$

Рассмотрим случай обратимых реакций.

$$r_{\text{наб}} = r_1 - r_{-1} = -\frac{d[A]}{dl} = k_1[A] - k_{-1}[B];$$

$$[B] + [A] = [B_0] + [A_0].$$

$$[B] = ([B_0] + [A_0] - [A]) = k_1[A] - k_{-1}([B_0] + [A_0]) + k_{-1}[A] =$$

$$= (k_1 + k_{-1})[A] - k_{-1}([B_0] + [A_0]) = (k_1 + k_{-1})\{[A] - L\}.$$

$$L = \frac{k_{-1}}{k_{1+k_{-1}}}([A_0] + [B_0]).$$

$$-\frac{d[A]}{[A] - L} = (k_1 + k_{-1})dt$$

$$ln([A] - L) = ln([A_0] - L) - (k_1 + k_{-1})t$$

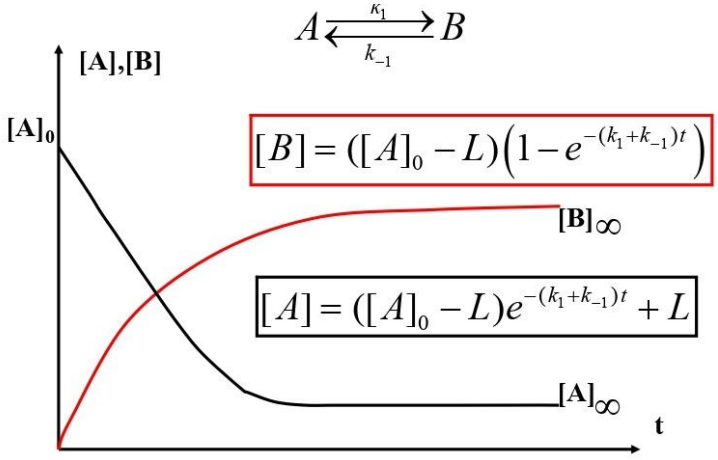


Рис. 3.7. Обратимая реакция первого порядка. $A \leftrightarrows_{k_1}^{k_1} B$.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

Равновесие вероятно наступит в том случае, когда время будет бесконечно большим. В результате на бесконечности, и как мы предполагаем, в состоянии равновесия:

$$[A]_\infty = \frac{k_{-1}}{(k_1 + k_{-1})}([A]_\infty + [B]_\infty).$$

$$k_1[A]_\infty = k_{-1}[B]_\infty$$

$$\frac{[A]_\infty}{[B]_\infty} = \frac{k_{-1}}{k_1}$$

Получилось, что система придет в состояние равенства скоростей прямой и обратной реакции, тогда должно выполняться следующее соотношение:

$$\left(\frac{[A]_\infty}{[B]_\infty} = \frac{k_{-1}}{k_1}\right) = K.$$

$$\left[K = \frac{k_{-1}}{k_1}\right].$$

Где $K -$ константа равеновесия.

Термодинамическое определение равновесия $M_A = M_B$.

Рассмотрим пример:

$$2KF \rightleftarrows K_2F_2.$$

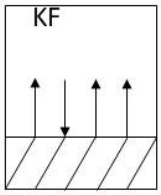


Рис. 3.8. Образование K_2F_2.

При высоком давлении (1000К) столкновения молекул KF и образование K_2F_2 в газовой фазе невозможно, при этом равновесие есть. Для того чтобы определять $(k_1 + k_{-1})$, нужно знать L.

Рассмотрим реакцию в газовой форме:

$$\frac{[A]_\infty}{[B]_\infty} = \frac{P_A}{P_B};$$

$$\left(\frac{P_A}{P_B} = \frac{k_{-1}}{k_1} = K\right).$$

Рассмотрим реакцию при высоких давлениях, тогда:

$$\frac{f_A}{f_B} = K.$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Где $\frac{f_A}{f_B}$ **−отношение фугитивностей**.

$$K = \frac{f_A}{f_B};$$

$$\frac{k_{-1}}{k_1} = \frac{P_A}{P_B}.$$

Для того что бы выполнялось $\frac{P_A}{P_B} = \frac{k_{-1}}{k_1} = K$, надо признать, что в константу скорости входит коэффициент фугитивности $k_1 = \gamma_A k_1^{\circ}$.

$$k_1[A]_\infty = k_{-1}[B]_\infty$$

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[B]_\infty}{[A]_\infty}$$

K=$\frac{\gamma_B[B]_\infty}{\gamma_A[A]_\infty}$ – в разбавленном растворе.

K=$\frac{[B]_\infty^0}{[A]_\infty^0}$ – в концентрированном растворе.

Для того что бы всегда выполнялось $K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[B]_\infty}{[A]_\infty}$ нужно «забрать» коэффициент активности и перенести в константу скорости. В общем случае, константа скорости не является величиной, она зависит от концентрации в растворе.

Химический поток.

$$k_1[A] = k_{-1}[B]$$

k_1 и k_{-1} не зависят от концентрации. Но никаких способов определить k_1 и k_{-1} нет.

$$-\frac{d[A]}{dt} = r_{\text{наб}} = r_1 - r_{-1} = 0$$

Если $r_{-1} = 0$, то $\varphi_{-A} = r_{\text{наб}}$, где φ_{-A} − поток расходования A.
Если наблюдаемая скорость равна нулю, то вводятся понятия:
$\varphi_{-A} = r_1$ −поток из A.
$\varphi_A = r_{-1}$ −поток в A.

3.2. Одновременное, кинетическое и термодинамическое понимание от обратимой реакции.

Рассмотрим самопроизвольное протекание химической реакции.

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

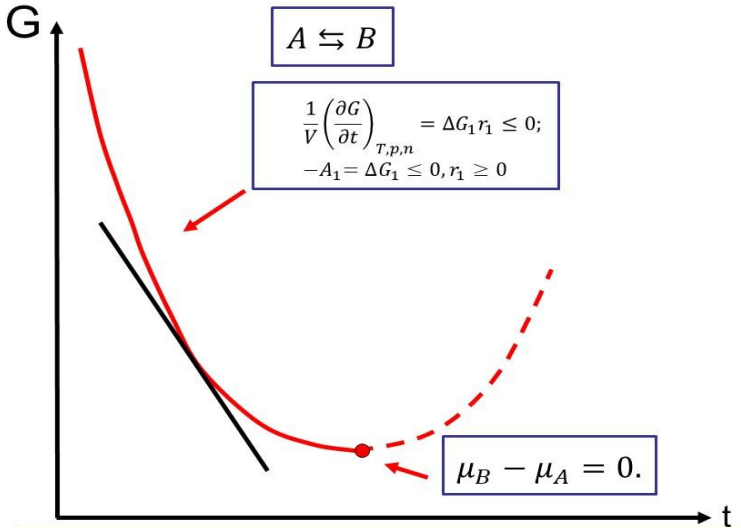


Рис. 3.9. Самопроизвольное протекание химической реакции.

$$A \leftrightarrows B$$

Изотерма химической реакции:

$$0 > \Delta G = \mu_B - \mu_A = \Delta G^0 + RTln\frac{[B]}{[A]} < 0.$$

$$\Delta G_T^0 = -RTlnK = RTln\frac{k_{-1}}{k_1}.$$

$$\Delta G = RTln\frac{k_{-1}[B]}{k_1[A]} = RTln\frac{r_{-1}}{r_1}$$

$$r_{\text{наб}} = r_1 - r_{-1} = r_1\left(1 - \frac{r_{-1}}{r_1}\right) = r_1\left(1 - e^{\frac{\Delta G}{RT}}\right).$$

Для что чтобы $r_{\text{наб}} > 0$, нужно что бы $\Delta G < 0$.

Для того чтобы говорить об $r_{\text{наб}}$, мало знать ΔG. Нужно иметь какие-либо представления о скорости прямой. Формула хорошо работает для идеальных систем.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

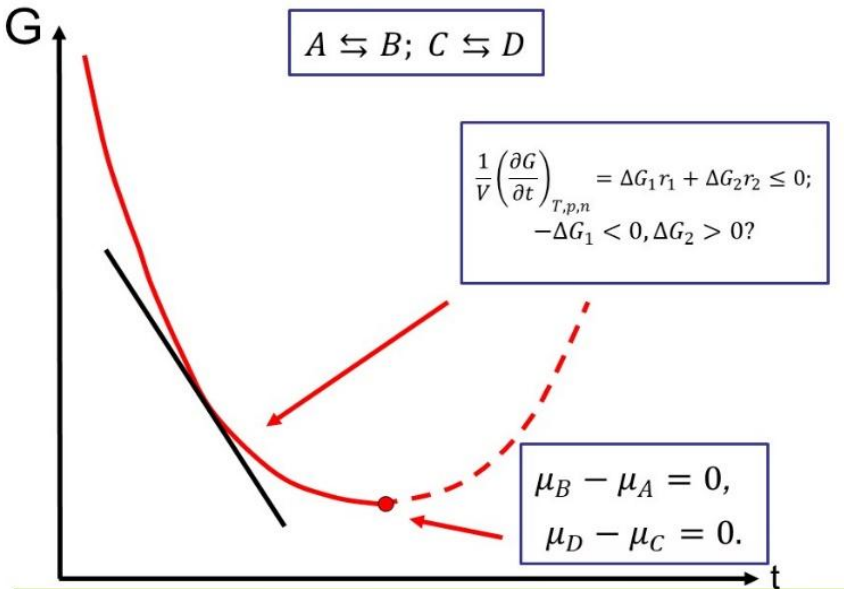


Рис. 3.10. Термодинамическое сопряжение.

Допустим, мы имеем две реакции $A \leftrightarrows B;\ C \leftrightarrows D$.

Обсуждается необходимость условия:

$$\frac{1}{V}\left(\frac{\partial G}{\partial t}\right)_{T,p,n} = \Delta G_1 r_1 + \Delta G_2 r_2 \leq 0;$$

$$\Delta G_1 < 0, \Delta G_2 > 0?$$

Термодинамическое сопряжение.

$$\frac{1}{V}\left(\frac{\partial G}{\partial t}\right)_{T,p,n} = \Delta G_1 r_1 + \Delta G_2 r_2 \leq 0$$

$$\Delta G_1 r_1 < 0,$$

$$\Delta G_2 r_2 > 0;$$

$$/\Delta G_1 r_1/ > /\Delta G_2 r_2/$$

$$2NH_3 + CO_2 = (NH_2)_2(CO) + H_2O;$$

$$\Delta G_{298} = 46\ kJ$$

$$\frac{1}{6}C_6H_{12}O_6 + O_2 = CO_2 + H_2O;$$

$$\Delta G_{298} = -481\ kJ$$

Возможность термодинамического сопряжения до сих пор не доказана.

Кинетическое сопряжение.

$$Br + H_2 \rightarrow HBr + H,$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

$$\Delta G_{600}^0 = 66\ kJ/mol$$

$$\Delta G_{600} = \Delta G_{600}^0 + RTln\frac{[HBr][H]}{[Br][H_2]} < 0.$$

$$Br_2 \rightleftarrows 2Br$$

$$H + Br \rightarrow H_2 + Br$$

$$H + Br_2 \rightarrow HBr + Br$$

Химическое сопряжение.

$$C_6H_6 + 2OH \longrightarrow^{H_2O_2} C_6H_5OH + H_2O$$

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH + OH^-$$

Применение энергии Гиббса системы за счёт реакции $A \rightleftarrows_{k-1}^{k_1} B$.

$$\frac{G(t)}{V} = \mu_A(t)[A](t) + \mu_B(t)[B](t)$$

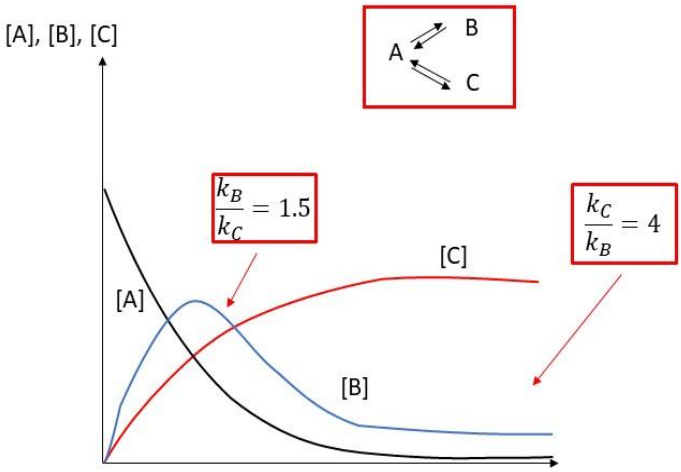


Рис. 3.11. Кинетический и термодинамический контроль.

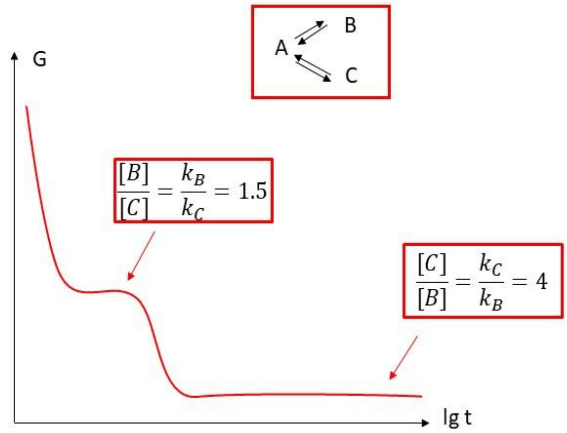


Рис. 3.12. Изменение энергии Гиббса системы за счёт параллельных обратимых реакций.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Лекция 4. Последовательные реакции первого порядка. Метод Бодештейна.

4.1. Итоги прошлой лекции.

В закрытой системе, согласно второму закону, течение химической реакции должно приводить к уменьшению энергии Гиббса, при постоянном давлении и температуре.

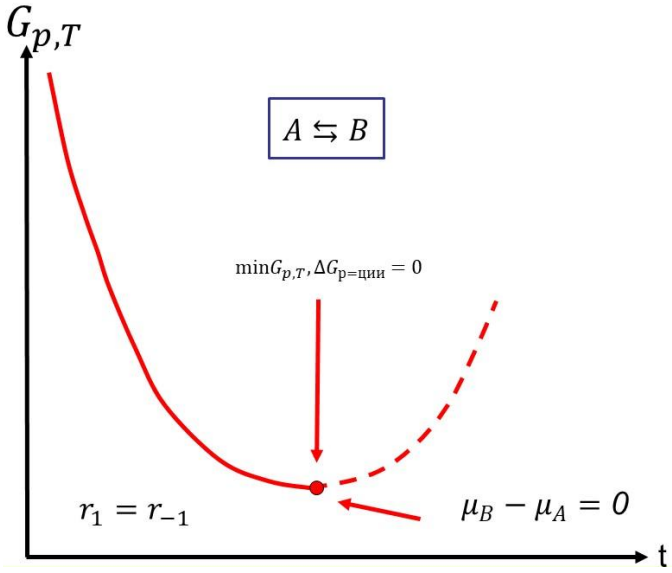


Рис. 4.1 Равновесие в системе, где протекает химическая реакция.

В термодинамике было два описания точки равновесия, с одной стороны, это минимум энергии Гиббса, который соответствовал нулю производной. Из этого условия следует, что разница химических потенциалов в этой точки равно нулю. Из кинетики следует условие равенства скоростей прямой и обратной реакции.

Для того, чтобы получить уравнение Ленгмюра, мы использовали термодинамическое условие. Ленгмюр записывал равенство скоростей абсорбции и десорбции:

$$r_{\text{абс}} = r_{\text{дес}};$$

Адсорбция – это доля свободных мест на поверхности (θ) и давление газа, который адсорбируется.

$$k_{\text{абс}}(1-\theta)P_A = k_{\text{дес}}\theta$$

Если мы сравним термодинамическое и кинетическое условие равновесия, получим:

$$K = \frac{k^0{}_1}{k^0{}_{-1}}$$

$$\theta = \frac{KP_A}{1+KP_A}$$

Где K – константа отношения и равновесия двух констант скоростей.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

Если раствор идеальный, мы можем продолжить это равенство:

$$K = \frac{k^0{}_1}{k^0{}_{-1}} = \frac{[B]_{\text{ид}}}{[A]_{\text{ид}}}$$

Мы приравниваем константу отношению активности, когда растворы перестали быть идеальными:

$$K = \frac{k^0{}_1}{k^0{}_{-1}} = \frac{[B]_{\text{ид}}}{[A]_{\text{ид}}} = \frac{a_B}{a_A} = \frac{\gamma_B[B]}{\gamma[A]}$$

Где, γ −коэффициент активности.

$$k_1[A] = k_{-1}[B].$$

Если кинетическое условие записываем в точке равновесия в неидеальной системе и сравниваем $\frac{k^0{}_1}{k^0{}_{-1}}$ и $\frac{\gamma_B[B]}{\gamma[A]}$ то мы должны получить следующее:

$$\frac{[B]}{[A]} = \frac{k^0{}_1\gamma_A}{k^0{}_{-1}\gamma_B}.$$

$$k_1[A] = k_{-1}[B] = \frac{k_1}{k_{-1}}.$$

В неидеальном случае $\frac{k_1}{k_{-1}} \neq K$.

В реальной системе:

$$k_1 = k_1^0\gamma_A. \ ?$$

Два важных вывода:

1. Появляется зависимость константы скорости от состава в неидеальных системах. В идеальных постоянная константа не зависит от состава.

2. Пропадает равенство отношения констант скоростей прямой и обратной к константе равновесия.

Уравнение для наблюдаемой скорости реакции (уравнение термодинамики необратимых процессов):

$$r_{\text{наб}} = r_1 - r_{-1} = r_1\left(1 - e^{\frac{\Delta G}{RT}}\right).$$

Уравнение изотермы химической реакции (термодинамическое условие):

$$\Delta G = \Delta G_T^0 + RTln\frac{[B]}{[A]}$$

Необходимое кинетическое условие:

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

Необходимым условием протекания реакции будет условие отрицательности: $\Delta G < 0$ в $\frac{\Delta G}{RT}$.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Если сравнить с термодинамическим рассмотрением, на графике (Рис. 4.2.) по оси x стояла химическая переменная.

$$G - \xi$$

Было условие:

$$dG_{\text{сис}} = \Delta G_{\text{реакции}} d\xi$$

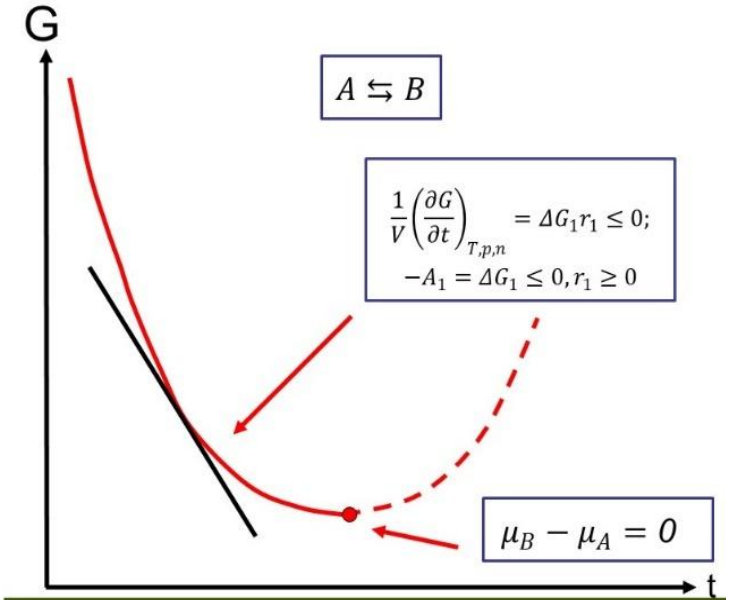


Рис. 4.2. Самопроизвольное протекание химической реакции.

Чтобы реакция шла в нужном нам направлении, необходимо:

$$dG_{\text{сис}} = \Delta G_{\text{реакции}} d\xi < 0$$

$$\frac{1}{V}\left(\frac{\partial G_{\text{сист}}}{\partial t}\right)_{P,T} = \Delta G_{\text{реакции}} \frac{1}{V}\frac{\partial \xi}{\partial t}$$

Мы получили:

$\frac{1}{V}\frac{\partial \xi}{\partial t} < 0$ – **кинетическое определение наблюдаемой скорости реакции** $r_{\text{наб}} = r_1 - r_{-1}$.

$\Delta G_{\text{реакции}} = 0 -$ условие равновесия.

Если в системе будет не одна, а несколько реакций, запишем **условие для всех протекающих реакций:**

$$\frac{1}{V}\left(\frac{\partial G_{\text{сист}}}{\partial t}\right)_{P,T} = \sum_i \Delta G_{реакции\ i} \frac{1}{V}\frac{\partial \xi_i}{\partial t} < 0.$$

Для двух реакций:

$$\frac{1}{V}\left(\frac{\partial G}{\partial t}\right)_{P,T} = \Delta G^{(1)}_{\text{Реакции}} r_1 + \Delta G^{(2)}_{\text{Реакции}} < 0$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

4.2. Термодинамическое и кинетическое равновесие.

Рассмотрим обратимые реакции, идущие параллельно в замкнутом цикле.

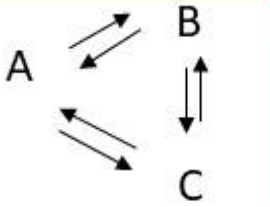


Рис. 4.4. Замкнутый цикл реакций.

Термодинамическое условие равновесия:

$$\mu_A = \mu_B = \mu_C.$$

Кинетическое условие равновесия:

Концентрации не будут меняться.

$$\frac{d[A]}{dt} = 0$$

$$\frac{d[B]}{dt} = 0$$

$$\frac{d[C]}{dt} = 0$$

Как это выглядит на скоростях?

$$\frac{d[A]}{dt} = 0 = (r_A - r_{-A}) + (r_C - r_{-C}).$$

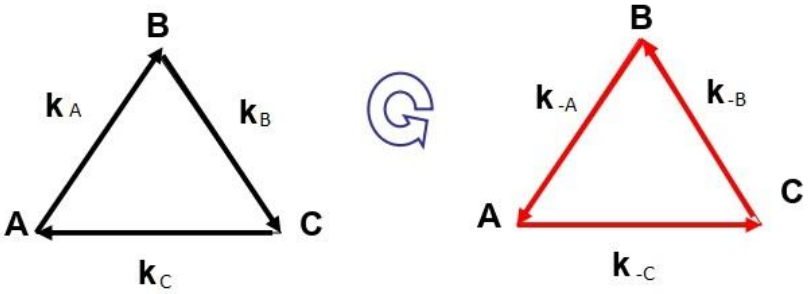


Рис. 4.5. Принцип детального равновесия.

$$\frac{[A]_\infty}{[B]_\infty} = \frac{k_{-A}}{k_A}, ? \qquad \frac{[A]_\infty}{[B]_\infty} = \frac{k_{-A}(k_C + k_{-B}) + k_B k_C}{k_A(k_C + k_{-B}) + k_{-B}k_{-C}}$$

$$\frac{[B]_\infty}{[C]_\infty} = \frac{k_{-B}}{k_B}, ? \qquad \frac{[B]_\infty}{[C]_\infty} = \frac{k_{-B}(k_A + k_{-C}) + k_A k_C}{k_A(k_A + k_{-C}) + k_{-A}k_{-C}}$$

Предположим, что нет никаких специальных условий на равенство скоростей на каждой из сторон треугольника, тогда получим:

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

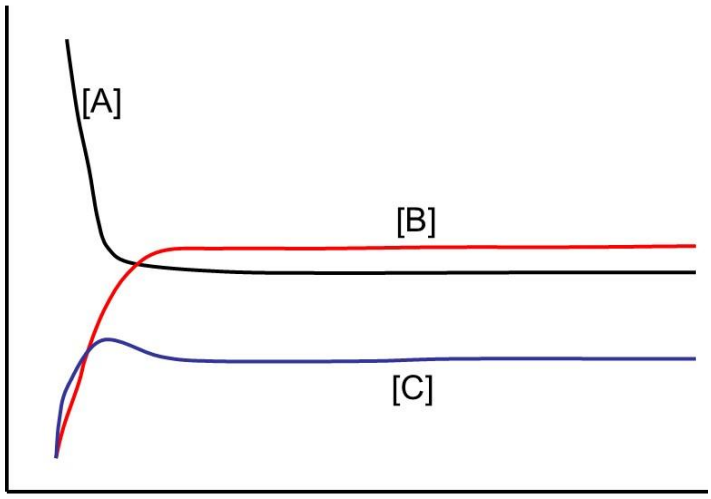


Рис. 4.6 "Треугольник ABC". Кинетический расчёт.

Задано: $\frac{k_{-A}}{k_A} = 10,\ \frac{k_{-C}}{k_C} = 0.1$

Получено: $\frac{[A]}{[B]} = 0.9,\ \ \frac{[C]}{[A]} = 0.5$

Если должно выполняться условие $\frac{[A]_\infty}{[B]_\infty} = \frac{k_{-A}}{k_A}$

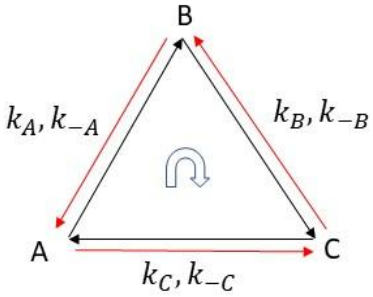


Рис. 4.7. Принцип детального равновесия.

$$\frac{[A]_\infty}{[B]_\infty} = \frac{k_{-A}}{k_A} \qquad \frac{[A]_\infty}{[B]_\infty} = \frac{k_{-A}(k_C + k_{-B}) + k_B k_C}{k_A(k_C + k_{-B}) + k_{-B}k_{-C}}$$

$$\frac{[B]_\infty}{[C]_\infty} = \frac{k_{-B}}{k_B} \qquad \frac{[B]_\infty}{[C]_\infty} = \frac{k_{-B}(k_A + k_{-C}) + k_A k_C}{k_A(k_A + k_{-C}) + k_{-A}k_{-C}}$$

Тогда необходимо ввести дополнительное условие $k_A k_B k_C = k_{-A}k_{-B}k_{-C}$.

Принцип детального равновесия:

Когда наступает термодинамическое равновесие, соответствующее $M_A = M_b = M_C$, должно выполнятся условие кинетического равновесия на каждой стороне треугольника.

Всякий процесс обратим на молекулярном и атомном уровне. Скорость прямого процесса должна равняться скорости обратного процесса.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

4.3. Последовательная реакция.

Принципы и эмпирические законы химической кинетики.

1. Основной закон химической кинетики.
2. Принцип независимости протекания химической реакции.
3. Принцип детального равновесия.
4. Лимитирующая стадия реакции.
5. Последовательная реакция.

Последовательная реакция.

$$A \rightarrow^{k_1} B \rightarrow^{k_2} C.$$

Две мономолекулярных реакции идут одна за другой, появляется промежуточный продукт B.

Система закрытая, следовательно $[A] + [B] + [C] = const$.

Если в начале эксперимента не было B и C, то $const = [A_0]$.

Построим кинетические кривые (Рис. 4.8.).

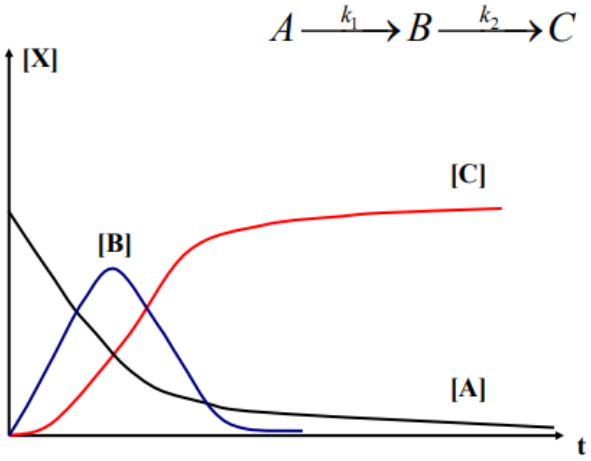


Рис. 4.8. Последовательная реакция.

Первая стадия: $-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]$;

Вторая стадия: $\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B]$;

Последняя стадия: $\frac{d[C]}{dt} = k_2[B]$.

$$\frac{d^2[C]}{dt^2} = k_2 \frac{d[B]}{dt}.$$

Получим зависимость концентраций A, B и C от времени.

$[A](t) = [A_0]e^{-k_1 t}$ – односторонняя реакция первого порядка.

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A_0]e^{-k_1 t} - k_2[B].$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

$$[B](t) = [A_0]\frac{k_1}{k_2 - k_1}(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

$$[C](t) = [A_0]\left(1 + \frac{k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1}\right)$$

Рассмотрим выражение для промежуточного продукта:

$$[B](t) = [A_0]\frac{k_1}{k_2 - k_1}(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

Вступает представление лимитирующей реакции. Режимы протекания $k_1 \gg k_2$ и обратный $k_2 \gg k_1$.

При $k_1 \gg k_2$ A превратится в B и потом, по первому порядку B начнет превращаться в C.

При $k_2 \gg k_1$ B образуется медленно, а расходуется очень быстро (как будто нет промежуточной стадии).

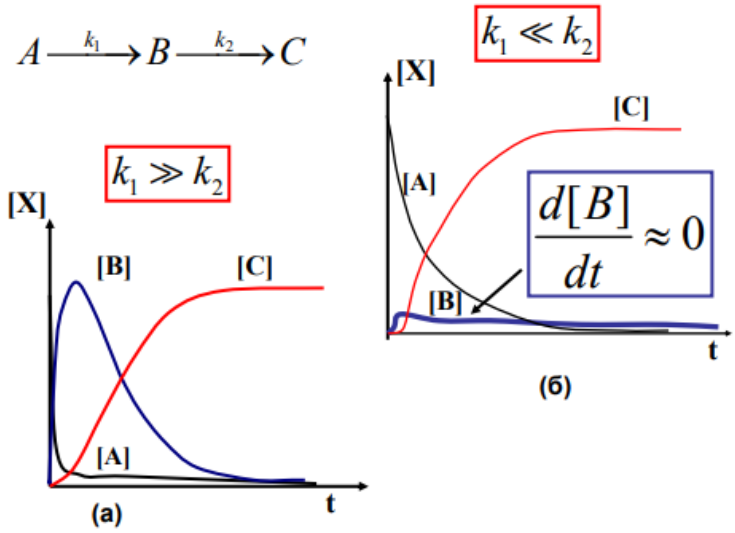


Рис. 4.9. Метод Боденштейна $A \rightarrow^{k_1} B \rightarrow^{k_2} C$.

Метод стационарной концентрации Боденштейна основан на том, что в случае (Рис. 4.9. (б)), концентрация B практически не зависит от времени.

Рассмотрим первый случай: $[B](t) = [A_0](1) + e^{-k_2 t}$.

Рассмотрим второй случай:$[B](t) = [A_0]\frac{k_1}{k_2}e^{-k_1 t}$.

Поскольку $k_1 \ll k_2$ можно сказать $[B](t) = [A_0]\frac{k_1}{k_2}e^{-k_1 t} \approx 0$

$$\frac{d[B]}{dt} \approx 0$$

$$[A] + [B] + [C] = const$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

$$\frac{d[A]}{dt} + \frac{d[C]}{dt} + \frac{d[B]}{dt} = 0.$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[C]}{dt}.$$

Все падение *A* обеспечивает рост *C*.

В выражении для скорости реакции в целом должны войти только параметры лимитирующей стадии.

Последовательная реакция $A \rightarrow^{k_1} B \rightarrow^{k_2} C$.

$$[A](t) = [A_0]e^{-k_2 t}.$$

$$[B](t) = [A_0]\frac{k_1}{k_2 - k_1}(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

$$[C](t) = [A_0](1 + \frac{k_1 e^{-k_1 t} - k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1})$$

$$[B](t) \approx [A_0]\frac{k_1}{k_2}(e^{-k_1 t}).$$

$$[C](t) \approx [A_0](1 - e^{-k_1 t}).$$

$$t_{max} = \frac{ln\frac{k_1}{k_2}}{k_2 - k_1}.$$

Реакции параллельные, лимитирует самая быстрая реакция. В данном случае самая медленная стадия лимитирует ход процесса. Концентрации промежуточных продуктов не зависят от времени (метод Боденштейна).

Рассмотрим пример работы метода Боденштейна.

$$2O_3 \rightleftarrows 3O_2$$

Представим механизм этой реакции.

$$O_3 \rightarrow^{k_1} O_2 + O$$

$$O_2 + O \rightarrow^{k_{-1}} O_3$$

$$O_3 + O \rightarrow^{k_2} 2O_2$$

Реакция является сложной, следовательно порядки по компонентам могут меняться.

Определим промежуточную частицу – радикал кислорода – стационарен и не зависит от времени. Скорость образования радикала кислорода соответствует скорости гибели.

$$\frac{d[O]}{dt} = 0 = k_1[O_3] - k_{-1}[O][O_2] - k_2[O_3][O] = 0.$$

Исключаем концентрацию промежуточного продукта.

$$[O] = const = \frac{k_1[O_3]}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]}$$

Записываем скорость образования кислорода.

$$\frac{d[O_2]}{dt} = k_1[O_3] + k_2[O_3]\frac{k_1[O_3]}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]} - k_{-1}[O_2]\frac{k_1[O_3]}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]}.$$

Получаем выражение для кинетического закона действия масс.
Делаем предположение, что $[O_2] \gg [O_3]$, тогда:

$$\frac{d[O_2]}{dt} = k_1[O_3] + k_2[O_3]\frac{k_1[O_3]}{k_{-1}[O_2]} - k_{-1}[O_2]\frac{k_1[O_3]}{k_{-1}[O_2]} =$$

$$= \frac{k_1[O_3]k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]k_1[O_3] - k_{-1}[O_2]k_1[O_3]}{k_{-1}[O_2]} = \frac{k_1k_2[O_3]^2}{k_{-1}[O_2]}.$$

k_1k_2 – ненастоящая константа, это эффективное произведение двух констант.

$$k_{-1} = const$$

Можем проинтегрировать это выражение:

$$\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{k^*[O_3]^2}{k_{-1}[O_2]}$$

$$[O_2] = [O_3]_0 - [O_3].$$

Лимитирующая стадия в длинной цепочке последовательных реакций.

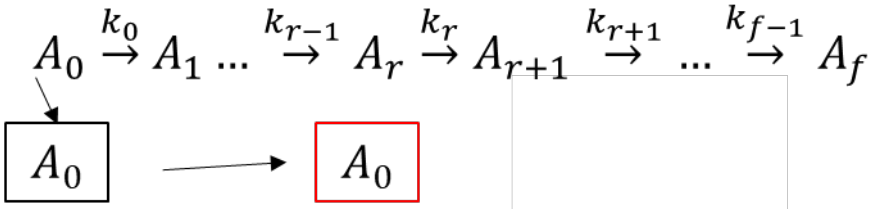


Рис. 4.10. Лимитирующая стадия.

Пусть одна из констант значительно меньше, чем остальные, тогда начальная концентрация быстро «перекинется» в то место, где медленная константа. $[A_0]$ будет медленно переходить в конечный продукт, а промежуточные концентрации будут маленькими и не будут зависеть от времени.

$$k_r \ll k_0, k_1 \dots k_{r-1}, k_{r+1}, k_f$$

$$r \approx -\frac{d[A_r]}{dt} = k_r[A_0]e^{-k_r t}.$$

В результате, скорость реакции в целом будет определяться только параметрами самой медленной стадии.

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

Лекция 5. Квазистационарность и квазиравновесие.

5.1. Итоги прошлой лекции.

Система описывается тремя дифференциальными уравнениями. (Уравнения для концентрации участника реакции):

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A];$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B];$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B].$$

Получаем зависимость от времени:

$$[B](t) = [A_0]\frac{k_1}{k_2 - k_1}(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}).$$

Предложение Боденштейна заключалось в том, чтобы заменить решение серии дифференциальных уравнений на решение простого алгебраического уравнения.

Предположим, что $\frac{d[B]}{dt} \approx 0$ Тогда, $[B](t) = \frac{k_1}{k_2}[A] = \frac{k_1}{k_2}[A_0]e^{-k_1 t}$.

Рассмотрим отличия решения дифференциального уравнения от метода Боденштейна.

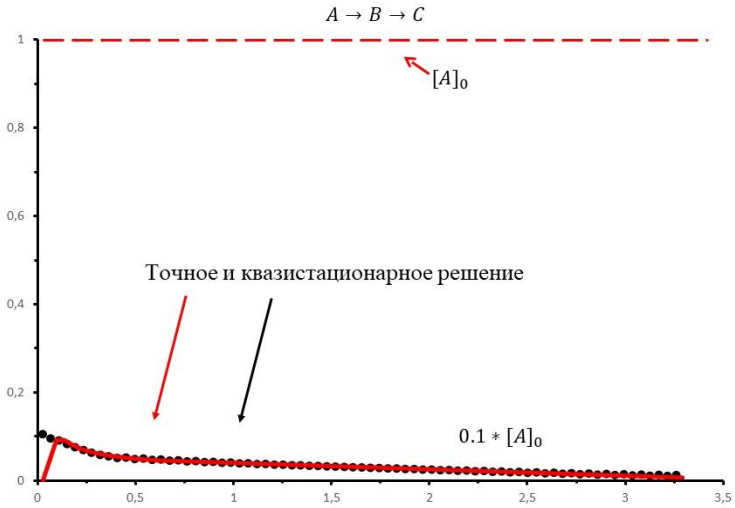


Рис. 5.1. Концентрация промежуточного продукта B.

По сравнению с начальной концентрации $[A_0]$, концентрация начального продукта очень низкая. Начальная концентрация продукта падает с течением времени (за исключением начального участка, когда система выходит на квазистационарность).

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

$$\frac{k_2}{k_1} = 100$$

Квазистационарный режим.

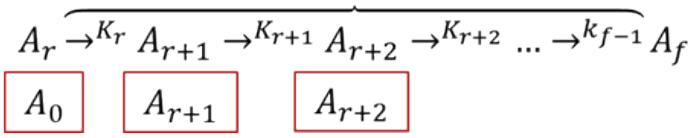


Рис. 5.2. Концентрация промежуточного продукта B.

В системе сохранятся какие-то концентрации следующих промежуточных продуктов. Концентрации подстраиваются таким образом, чтобы скорость оставалась постоянной. Чем больше константа скорости, тем меньше концентрация промежуточного продукта. **Лимитирующая стадия, самая медленная стадия в последовательной реакции, определяет скорость реакции в целом.**

$$r \approx -\frac{d[A_r]}{dt} = k_r[A_0]e^{-k_r t} = k_{r+1}[A_{r+1}] = k_{r+2}[A_{r+2}] \dots$$

$$\frac{d[A_{r+1}]}{dt} = \frac{d[A_{r+1}]}{dt} = \cdots \frac{d[A_{f-1}]}{dt} \approx 0$$

5.2. Схема реакций.

Рассмотрим схему реакций:

$$S + E \leftrightarrows^{k_1}_{k_{-1}} SE \Rightarrow^{k_2} P + E$$

Где,
S – Субстрат;
E – Энзим;
P – Продукт.

$$\frac{d[SE]}{dt} = k_1[S][E] - k_{-1}[SE] - k_2[SE] = 0$$

Используем приближение Боденштейна. Заменяем решение дифференциального уравнения на решение алгебраического уравнения.

Одной из задач метода Боденштейна является устранение концентрации промежуточных частиц из уравнения.

$$\frac{d[SE]}{dt} = k_1[S][E] - k_{-1}[SE] - k_2[SE] = 0.$$

$$r = \frac{dp}{dt'} = k_2[SE];$$

$$[SE] = \frac{k_1[S][E]}{k_{-1} + k_2} = \frac{k_1[S]([E_0] - [SE])}{k_{-1} + k_2}$$

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

$$[E_0] = [E] + [SE]$$

$$[SE] + \frac{k_1[S][SE]}{k_{-1} + k_2} = \frac{k_1[S][E_0]}{k_{-1} + k_2}$$

$$[SE]\left(\frac{k_{-1} + k_2 + k_{-1}[S]}{k_{-1} + k_2}\right) = \frac{k_1[S][E_0]}{k_{-1} + k_2}$$

$$[SE] = \frac{k_1[S][E_0]}{(k_{-1} + k_2) + k_1[S]}$$

После умножения правой и левой части на k_2 получится искомая скорость реакции.

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[SE] = \frac{k_2 k_1[S][E_0]}{(k_{-1} + k_2) + k_1[S]} = \frac{k_2[S][E_0]}{K_M + [S]}.$$

$[S]$ - Текущая концентрация.

Рассматриваем в приближении $[S_0] \gg [E_0]$.

K_M– Константа Михаэлиса.
Рассмотрим уравнение Михаэлиса-Ментен.

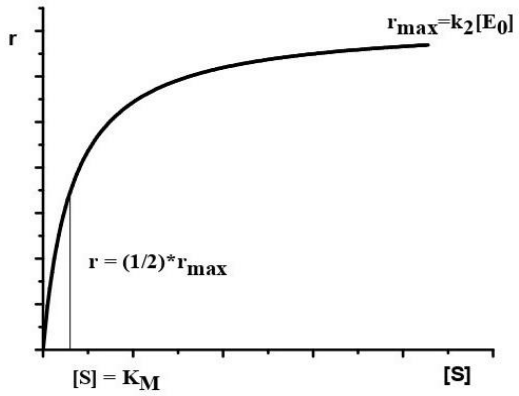


Рис. 5.3. Уравнение Михаэлиса-Ментен.

$$r = \frac{k_2[E_0][S_0]}{K_M + [S_0]}$$

На графике изображена зависимость скорости реакции от концентрации субстрата. Нулевой порядок образуется т.к. в системе катализатора значительно меньше, чем реагента и весь катализатор задействован в реакции. Концентрация определяет скорость реакции.

$$K_M = \frac{k_2 + {k_{-1}}^{1/\text{сек}}}{{k_1}^{1/\text{сек}M}} \Rightarrow \{M\}.$$

Решим обратную кинетическую задачу.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

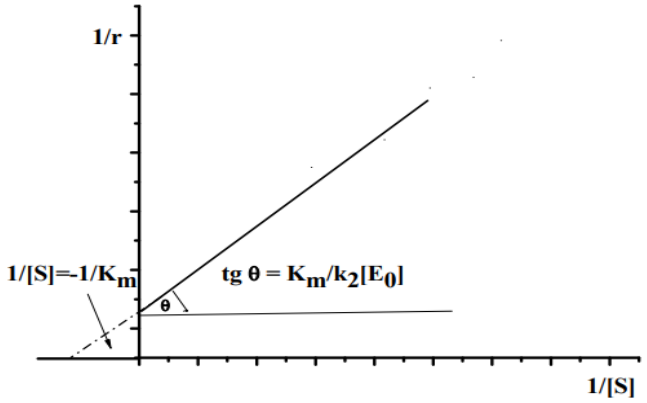


Рис. 5.4. Обратная задача в координатах Лауинивера-Берка.

$$\frac{1}{r} = \frac{K_m}{k_2[E_0]} * \frac{1}{[S]} + \frac{1}{k_2[E_0]}$$

$$K_m \to 10^{-5} - 10^{-1} M, k_2 \to 10 - 10^7 \text{сек}^{-1}$$

$$\frac{1}{r} = \frac{K_M + [S]}{k_2[S][E_0]} = \frac{K_M}{k_2[E_0]}\frac{1}{[S]} + \frac{1}{k_2[E_0]}$$

$[E_0]$ - постоянная величина.

Рассмотрим кинетические кривые. Чистое решение дифференциальных уравнений.

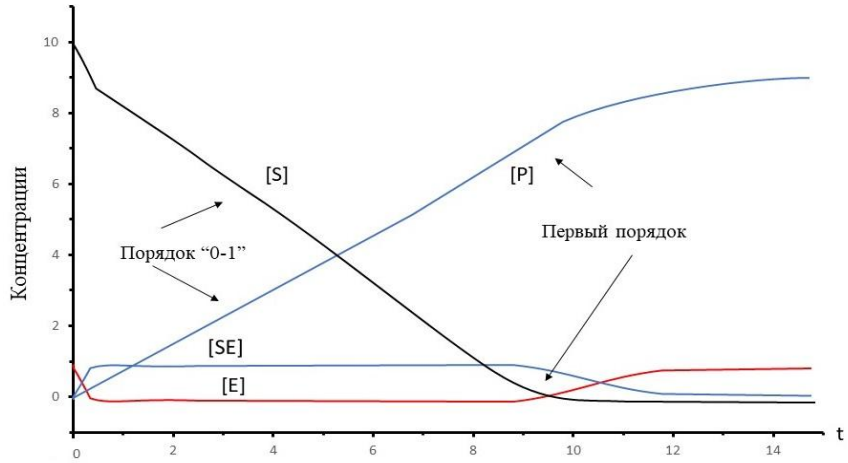


Рис. 5.5. Уравнение М - М. Кинетические кривые $[S] = 10, [E] = 1, K_M = 10$

Как и требовалось, концентрация катализатора значительно меньше, чем исходная концентрация субстрата.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

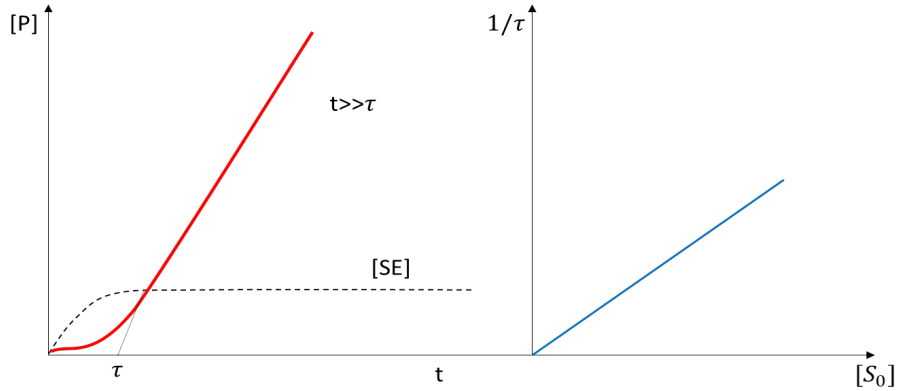


Рис. 5.6. Уравнение М - М Выход на стационарный режим. Определение k_1, k_{-1}

$$[P] = W_0\left\{t - \tau\left(1 - e^{\frac{1}{\tau}}\right)\right\}$$

$$\frac{1}{\tau} = k_1[S_0] + k_2 + k_{-1}$$

Для того что бы решить это уравнение – нужно отказаться от условия Боденштейна. Пробуем найти k_1

$$\frac{d[SE]}{dt} = k_1[E][S_0] - (k_2 + k_{-1})[SE]$$

Не используем алгебраическое условие. Правую часть не приравниваем к 0. Исключаем $[E]$.

$$k_1[S_0]\{[E_0] - [SE]\} - (k_2 + k_{-1})[SE].$$

Приводим подобные.

$$\frac{d[SE]}{dt} = k_1[S_0][E_0] - \{k_1[S_0] + k_2 + k_{-1}\}_{1/\tau}[SE].$$

τ – Характерное время выхода на стационарное состояние.
$1/\tau$ – Зависит линейно от начальной концентрации субстрата.
Дифференциальное уравнение.

$$\frac{d[SE]}{dt} = k_1[S_0][E_0] - \{k_1[S_0] + k_2 + k_{-1}\}_{\frac{1}{\tau}}[SE] =$$

$$= \{k_1[S_0] + k_2 + k_{-1}\}\left\{\frac{k_1[S_0][E_0]}{k_1[S_0] + (k_{-1} + k_2)} - [SE]\right\}$$

$$\frac{d[SE]}{\frac{W_0}{k_2} - [SE]} = \frac{1}{\tau}dt.$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

τ, W_0, k_2 – константы.

$$ln\left(\frac{W_2}{k_2}\right) - [SE]|_{[SE]=0}^{[SE]} = -\frac{t}{\tau}.$$

$$\left(ln\frac{W_2}{k_2} - [SE]\right) - ln\frac{W_2}{k_2} = -\frac{t}{\tau}$$

$$\frac{W_2}{k_2} - [SE] = \frac{W_2}{k_2}e^{t/\tau}$$

Если $[SE]$ Есть, можно посчитать скорость образования продукта. После нужно будет проинтегрировать для того, чтобы получить $[P]$.

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[SE].$$

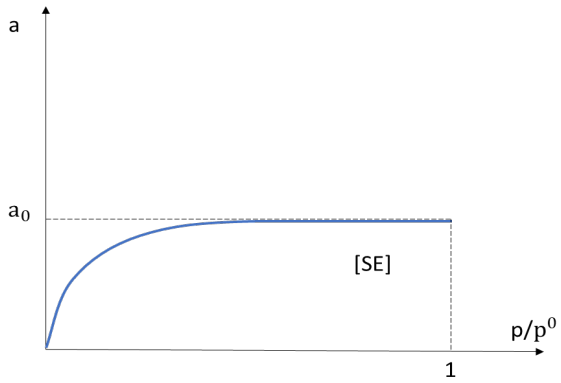


Рис. 5.7. Моно-изотерма Ленгмюра.

$$a = a_0\theta = a_0 * \frac{K_p p}{1 + K_p p}.$$

$$\theta \to 1$$

5.3. Каталитическая реакция на твёрдой поверхности.

Вместо ферментативной реакции в растворе, рассмотрим каталитическую реакцию на твёрдой поверхности.

$$F_2 \longrightarrow_{Pt} F + F.$$

(Переходим к A и B)

$A + B$ – на поверхности образуется $AB \longrightarrow^{k_2} B + P$ (вместо A образуется P).

Скорость этой реакции:

AB – Это количество занятых центров на поверхности (По Ленгмюру – θ).

$$r = \frac{d[P]}{dt} = k_2[AB] = \frac{k_2 a_0 K_P P_A}{1 + K_P P_A} = \frac{k_2 a_0 K_P{}^{[A]}}{\frac{1}{K_P} + P_A}$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

По Михаэлису-Ментен:

$$\frac{k_2[E_0][S]^{[A]}}{K_M + [S]}$$

$$a = a_0\theta = a_0\frac{K_P P_A}{1 + K_P P_A}$$

a_0 – У Ленгмюра это концентрация активных центров на поверхности.
$[E_0]$У М-М это концентрация активных центров на поверхности.
$[S]$ – Это концентрация реагирующего вещества у субстрата.
P_A - Концентрация в газовой фазе.

Разница между М-М и Ленгмюром.

Ленгмюр: $r_{абс} = r_{дис}$. Кинетическое равновесие между двумя скоростями.

М-М: $r_1 = r_{-1} + r_2$. Условие квазистационарности.

Квазиравновесие – когда на одной из стадий сложной реакции, реагенты и продукты находятся в равновесии.

Квазиравновесие можно использовать при условии, если поставили знак ≈.

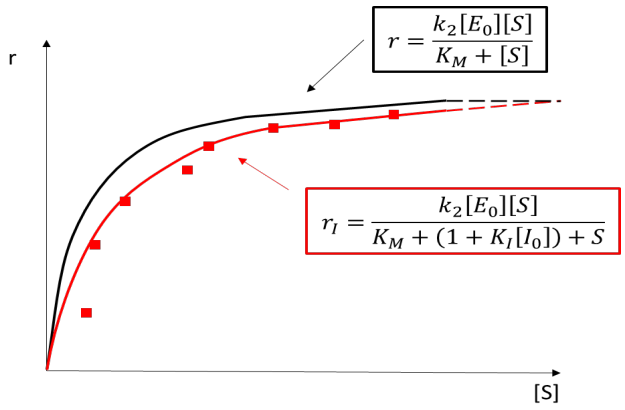


Рис. 5.8. Конкурентное ингибирование.

$$r = \frac{k_2[E_0][S]}{K_M + [S]}$$

$$r_I = \frac{k_2[E_0][S]}{K_M + (1 + K_I[I_0]) + S}$$

$$S + E \leftrightarrows^{k_1}_{k_{-1}} SE \rightarrow^{k_2} P + E$$

Ингибитор EI может атаковать $E \rightarrow EI$ и промежуточный комплекс $SE \rightarrow IES$. Субстрат также может атаковать промежуточный комплекс $SE \rightarrow S_2E$. Все эти случаи приводят к падению скорости реакции.

5.4. Формальная кинетика.

Используем приближение Боденштейна.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

$$S + E \leftrightarrows_{k_{-1}}^{k_1} SE \Rightarrow^{k_2} P + E$$

$$\frac{d[SE]}{dt} = k_1[S][E] - k_{-1}[SE] - k_2[SE] = 0$$

$$r = \frac{dp}{dt'} = k_2[SE];\ [SE] = \frac{k_1[S][E]}{k_{-1} + k_2} = \frac{k_1[S]([E_0] - [SE])^{-[IE]}}{k_{-1} + k_2}$$

$$[E_0] = [E] + [SE] + [IE]$$

$$[IE] = K_I[I_0][E]$$

$$[E_0] = [E](1 + K_I[I_0]) + [SE]$$

$$\frac{[E_0] - [SE]}{1 + K_I[I_0]} = [E]$$

$$[SE] = \frac{k_1[S][E]}{k_{-1} + k_2} = \frac{([E_0] - [SE])k_1[S]}{(1 + K_I[I_0])(k_{-1} + k_2)}$$

Ищем арифметически концентрацию промежуточного продукта:

$$[SE]\{(1 + K_I[I_0])(k_{-1} + k_2) + k_1[S]\} = [E_0]k_1[S]$$

$$k_2[SE] = \frac{k_2k_1[E_0][S]}{(1 + K_I[I])(k_{-1} + k_2) + k_1[S]} = \frac{k_2[E_0][S]}{(1 + K_I[I^0])K_M + [S]}.$$

Ингибитор сильно увеличил знаменатель, также уменьшил скорость. Если концентрация ингибитора нулевая, то мы возвращаемся к Михаэлису-Ментен.

Рассмотрим расчёты константы ингибирования, если $\frac{r}{r_{иб}}$.

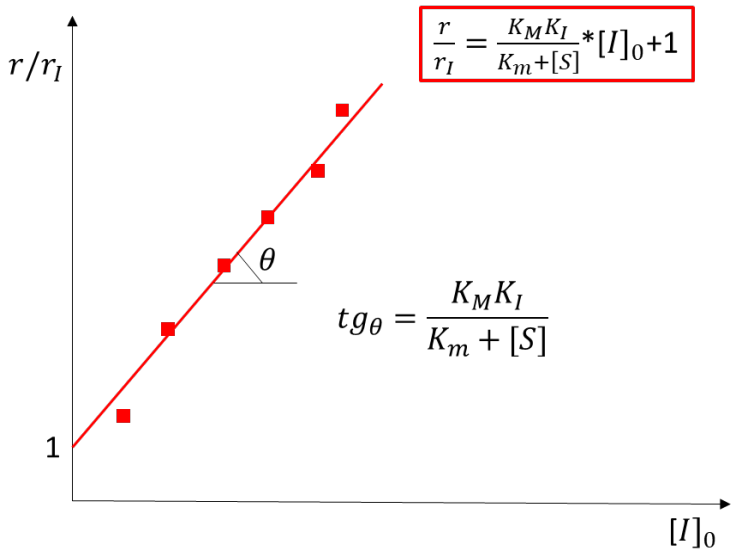


Рис. 5.9. Расчёты константы ингибирования K_I.

При разных концентрациях ингибитора мы получим линейную зависимость, зависимость двух скоростей и получим таким образом K_I.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

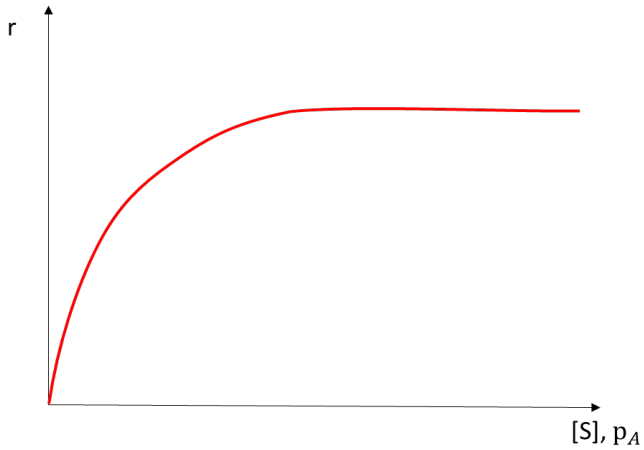


Рис. 5.10. Схема Михаэлиса-Ментен-Ленгмюра-Хиншельвуда.

$$A_{(\text{газ})} + C_{(\text{пв})} \leftrightarrows AC_{(\text{пв})} \rightarrow P + C_{(\text{пв})}$$

$$S + E \leftrightarrows SE \rightarrow P + E$$

$$r = \frac{k_2[E_0][S]}{K_M + [S]}$$

$$r = \frac{k_2[C_0]p_A}{\frac{1}{K} + p_A}$$

Основные понятия, постулаты и полезные допущения.

1. Основной закон химической кинетики.
2. Принцип независимости протекания.
3. Принцип детального равновесия.
4. Квазистационарность.
5. Квазиравновесие.
6. Лимитирующая стадия.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Лекция 6. Цепные реакции. Основные стадии. Уравнение Боденштейна-Линда.

6.1. Итоги прошлой лекции.

Квазистационарность и квазиравновесие в схеме Михаэлиса-Ментен-Ленгмюра-Хиншельвуда.

$$A_{(\text{газ})} + B_{(\text{пв})} \leftrightarrows AB_{(\text{пв})} \rightarrow P + B_{(\text{пв})}$$

$$S + E \leftrightarrows SE \rightarrow P + E$$

$$r = \frac{k_2[E_0][S]}{K_M + [S]}$$

$$r = \frac{k_2[C_0]p_A}{\frac{1}{K} + p_A}$$

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

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

По уравнению Менделеева-Клайперона.

$$[A] = \frac{P_A}{RT}.$$

Важно подчеркнуть, что все наши реакции идут при постоянной температуре, поэтому в уравнениях можно легко заменить давление на концентрацию.

Ингибированная реакция Михаэлиса-Ментен, выражение скорости:

$$S + E \leftrightarrows ES \rightarrow P + E$$

$$E \leftrightarrows EI$$

$$r = \frac{k_2[E_0][S]}{K_M(1 + K_I[I]) + [S]}$$

Уравнение для доли мест на поверхности которое занимает A:

$$\theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_B P_B + K_A P_A} = \frac{P_A}{\frac{1}{K_A}(1 + K_B P_B) + P_A}.$$

$K_B P_B$ – Ингибитор.

$$r = \frac{k_2[B_0]P_A}{\frac{1}{K_A}(1 + K_B P_B) + P_A}.$$

6.2. Цепные реакции.

Основные понятия, постулаты и полезные допущения в кинетике.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

1. Основной закон химической кинетики.
2. Принцип независимости протекания.
3. Принцип детального равновесия.
4. Квазистационарность.
5. Квазиравновесие.
6. Лимитирующая стадия.

Цепная реакция – это реакция, в ходе которой исходные вещества вступают в цепь превращений с участием промежуточных активных частиц (интермедиатов) и их регенерацией в каждом элементарном акте реакции.

Рассмотрим пример:

$$Br\cdot + H_2 \rightarrow HBr + H\cdot$$

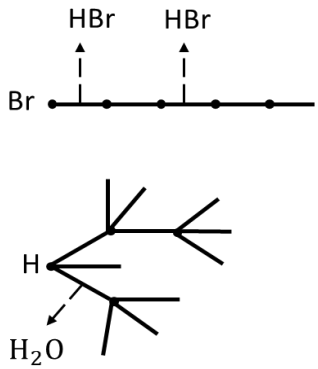


Рис. 6.1. Неразветвленная и разветвлённая цепная реакции.

Точки на Рисунке 6.1. – момент, когда снова возникнет радикал брома. Участок от одной точки до другой – звено цепи. Реакция цепи закончится только тогда, когда свободный радикал по какой-либо причине погибнет.

$$Br\cdot + H_2 \rightarrow HB_r + H\cdot$$
$$H\cdot + Br_2 \rightarrow HB_r + Br\cdot.$$

В разветвленной цепи, когда заканчивается какой-либо участок цепи, возникает еще больше радикалов чем было в начале.

$$H\cdot + O_2 \rightarrow OH\cdot + \dot{O}$$
$$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H\cdot$$
$$\dot{O} + H_2 \rightarrow OH\cdot + H\cdot$$

В каждой цепной реакции есть три участка:

1. Зарождение цепи;
2. Развитие цепи;
3. Гибель свободных радикалов.

Зарождение цепи.

1 Вариант: $Br_2 \rightleftarrows 2Br.$ $\quad K_c = \frac{[Br_2]^2}{[Br_2]}.$

2 Вариант: $Br_2 + h\nu \rightarrow Br\cdot + Br\cdot$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

3 Вариант: $F_2 \rightarrow_{N_{i,T}} F + F \cdot$

4 Вариант: RH+$Co^{3+} \rightarrow R : + H^+ + Co^{2+}$

Развитие цепи – Это в основном элементарные бимолекулярные реакции.

$$Br \cdot + H_2 \rightarrow HB_r + H \cdot$$
$$H \cdot + Br_2 \rightarrow HB_r + Br \cdot.$$

Образовавшийся радикал вступает во взаимодействие с молекулами реагента, возможно, образуются продукты и возобновляются промежуточные частицы свободного радикала.

Механизмы гибели свободных радикалов.

Гибель на стенках колбы – радикал за счет диффузии или свободного полета долетает до стенки или сталкивается со стенкой.

$$[Br \cdot] \longrightarrow_{\text{Стн}} P$$

Бимолекулярное столкновение двух радикалов.

$$Br \cdot + Br \cdot \rightarrow Br_2$$

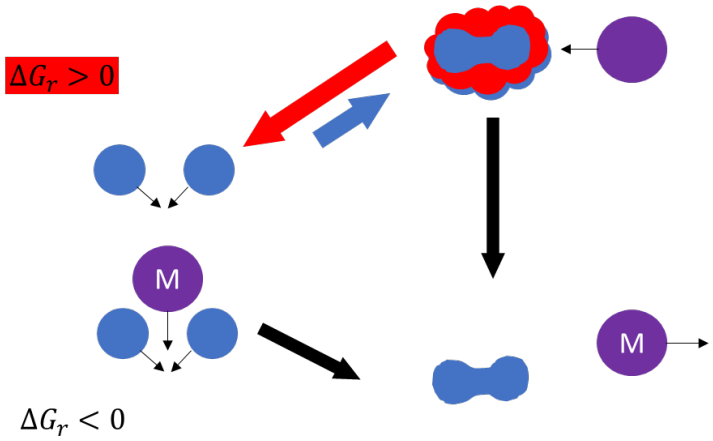


Рис. 6.2. Необходимость тройных столкновений в газе.

Допустим, два радикала брома столкнулись между собой, при этом выделилось очень много энергии, но этой энергии некуда деваться. В результате эта энергия перемещается на внутренние степени свободы, при этом температура этой молекулы очень высокая, а энергия Гиббса реакции направлена в другую сторону и поэтому немедленно происходит диссоциация.

Необходимо тройное столкновение двух радикалов и **нейтральной молекулы** (M) в результате чего, избыточная энергия «уйдет» в виде кинетической энергии этой нейтральной частицы.

$$M + Br \cdot + Br \cdot \rightarrow Br_2 + M.$$

Столкновение радикала и нейтральной молекулы.

$$H \cdot + O_2 \rightarrow O_2H \cdot$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Радикал остается в системе, но он малоподвижный, и его не нужно рассматривать, как активную частицу.

Пример. Атмосфера Сатурна.

Обсуждалось соотношение между концентрациями радикала C_2H_5 и CH_3 в атмосфере Сатурна.

Расход C_2H_5, Образование CH_3.

$$H + C_2H_5 \to CH_3 + CH_3, \qquad \Delta H^0_{298K} = -32kJ$$
$$H + C_2H_5 + M \to C_2H_6 + M, \qquad \Delta H^0_{298K} = -408kJ$$
$$H + C_2H_5 \to CH_2 + CH_4, \qquad \Delta H^0_{298K} = -9kJ$$
$$H + C_2H_5 \to C_2H_2 + 2H_2, \qquad \Delta H^0_{298K} = -98kJ$$
$$H + C_2H_5 \to C_2H_4 + H_2, \qquad \Delta H^0_{298K} = -272kJ$$

Если количество частиц справа и слева одинаковое, то энтропия близка к нулю. Поэтому можно оценивать энергию Гиббса пользуясь только энтальпией.

$$\Delta G_r < 0 \to \Delta H^0_{298}\text{к} < 0$$

$$\Delta G^0_r = \Delta H^0_T - T\Delta S^0_T.$$

Рассмотрим реакцию $H_2 + Br_2 \to 2HBr$.

Пары брома нагревают до температуры 700К, устанавливается квазиравновесие между Br_2 и $2Br$.

$$Br_2 \leftrightarrows_{700K} 2Br \quad H_2$$
$$K \approx \frac{[Br]^2}{[Br_2]}$$

Далее идет развитие цепи:

$$Br \cdot H_2 \to^{k_1} HBr + H \cdot.$$
$$H \cdot\to Br_2 \to^{k_2} HBr + Br \cdot.$$

Возможна обратная реакция:

$$H \cdot + HBr \to^{k_3} H_2 + Br \cdot.$$

Механизмы гибели:

$$Br \cdot\to_{\text{стенка}}$$
$$M + Br \cdot + Br \cdot\to Br_2 + M.$$

M – может быть H_2, Br_2, HBr.

6.3. Реакция Боденштейна-Линде.

$Br_2 \longrightarrow^{k_0} 2Br,$	$\Delta H^0_{298K} = 140kJ$		
$T = 600K,$	$K = 10^{-14},$	$p(Br) = 10^{-7},$	$p(Br_2) = 1$
$H_2 \longrightarrow^{k_0} 2H,$	$\Delta H^0_{298K} = 400kJ$		
$Br + H_2 \longrightarrow^{k_1} HBr + H,$	$\Delta H^0_{298K} = 66kJ$		

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

$H + Br_2 \longrightarrow^{k_2} HBr + Br,$	$\Delta H^0_{298K} = -179kJ$
$H + HBr \longrightarrow^{k_2} H_2 + Br$	$\Delta H^0_{298K} = -66kJ$
$Br + HBr \longrightarrow^{k_2} Br_2 + H$	$\Delta H^0_{298K} = 179kJ$
$Br + \text{Пв} \cdot \longrightarrow^{k_4} \{Br + \text{Пв}\}$	
$2Br + M \longrightarrow^{k_{-0}} Br_2 + M,$	$\Delta H^0_{298K} = -140kJ$

$$H_2 + Br_2 = 2HBr$$

Почему идет реакция с положительной энергией Гиббса?

$$Br + H_2 \longrightarrow HBr + H,$$

$$\Delta G^0_{600} = 66kJ/mol$$

$$\Delta G^0_{600} = \Delta G^0_{600} + RTln\frac{[HBr][H]}{[Br][H_2]} < 0$$

$$[Br] \approx 10^{-7}$$

$$[H] \approx 10^{-13}$$

$$[H_2] > [HBr]$$

За счет второго участка энергию Гиббса можно сделать отрицательной. Концентрация водорода на шесть порядков ниже концентрации брома. В результате мы можем наблюдать кинетическое сопряжение.

Мы выбрали три реакции, которые должны описать все происходящее. Мы заменяем решение некоторых дифференциальных уравнений на решение простых алгебраических уравнений. Мы решим всего одно алгебраическое уравнение. А также применим метод Боденштейна на связке в развитии цепи.

$$Br \cdot H_2 \rightarrow^{k_1} HBr + H \cdot.$$

$$H \cdot \rightarrow Br_2 \rightarrow^{k_2} HBr + Br \cdot.$$

$$H \cdot + HBr \rightarrow^{k_3} H_2 + Br \cdot.$$

$$\frac{d[H]}{dt} \approx 0 = r_1 - r_2 - r_3 = 0.$$

Если мы рассматриваем только участок развития цепи:

$$\frac{d[Br]}{dt} = r_2 + r_3 - r_1 = 0$$

Применим метод Боденштейна для радикала H:

$$\frac{d[H]}{dt} = k_1[Br][H_2] - [H \cdot]\{k_2[Br_2] + k_3[HBr]\} = 0$$

Получаем независимую от времени концентрацию водорода в этой системе:

$$[H\cdot] = \frac{k_1[Br][H_2]}{k_2[Br_2] + k_3[HBr]}$$

Рассчитаем скорость реакции:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = k_1[H_2][Br\cdot] + k_2[Br_2] + k_3[HBr] - k_3[HBr]\frac{k_1[Br][H_2]}{k_2[Br_2] + k_3[HBr]}$$

Продукт тормозит реакцию собственного образования, поэтому появляются концентрации продуктов в отрицательных степенях.

Приведем все к общему знаменателю:

$$\frac{k_1[H_2][Br\cdot]k_2[Br_2] + k_1[H_2][Br\cdot]k_3[HBr] + k_2[Br_2]k_1[Br][H_2] - k_3[HBr]k_1[Br][H_2]}{k_2[Br_2] + k_3[HBr]}$$

В результате применения метода Боденштейна получим:

$$\frac{2k_1[H_2][Br\cdot]k_2[Br_2]}{k_2[Br_2] + k_3[HBr]}$$

Используем условие квазиравновесия для расчёта концентрации *Br*:

$$r = \frac{2k_1[H_2][Br\cdot]k_2[Br_2]}{k_2[Br_2] + k_3[HBr]} = \frac{2k_1k_2\sqrt{K_c}[Br_2]^{1/2}[Br_2][H_2]}{k_2[Br_2] + k_3[HBr]} = \frac{k_1^*[Br_2]^{1/2}[H_2]}{1 + k_2^*\frac{[HBr]}{[Br_2]}}.$$

$$K_c = \frac{[Br]^2}{[Br_2]}.$$

Считаем, что концентрация промежуточных частиц не зависит от времени.

k_1 – нормальная константа скорости элементарной реакции.

k_1^* – произведение $k_1 2\sqrt{K_c}$ – формальный кинетический коэффициент.

k_2 – (в данном случае) отношение k_3 к k_2.

$1 + k_2^*$ – правильное выражение для скорости химической реакции в представлении ИЮПАК.

Изменения порядков реакции в ходе её протекания:

$$r = k_1^*[Br_2]^{1/2}[H_2]$$

$$r = \frac{k_1^*}{k_2^*}[H_2][HBr]^{-1}[Br_2]^{3/2}$$

Рассмотрим точное решение. Решение не включает в себя предположение о квазиравновесия для брома и квазистационарности для водорода.

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

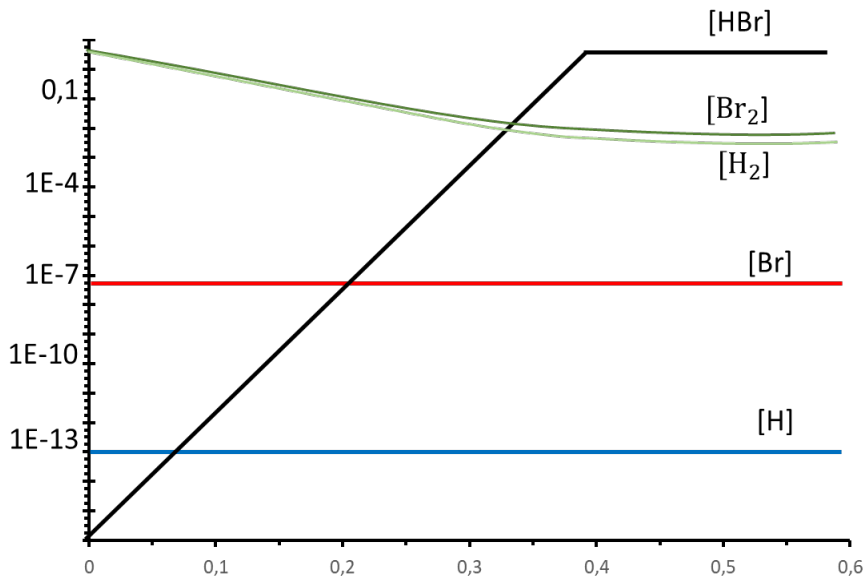


Рис. 6.3. Реакция $H_2 + Br_2$: точное решение.

Реакция Боденштейна-Линде $H_2 + Br_2 = 2HBr$ при комнатной температуре.

$Br_2 \longrightarrow^{k_0} 2Br$	$\Uparrow r_{Br} \sim [Br]^0 P^0$
$Br + H_2 \longrightarrow^{k_1} HBr + H$	
$H + Br_2 \longrightarrow^{k_2} HBr + Br$	$r_{Br}, r_H \approx 0$
$H + HBr \longrightarrow^{k_3} H_2 + Br$	
$H + \text{Пв} \longrightarrow^{k_4} \{Br + \text{Пв}\}$	$\Downarrow r_{Br} \sim [Br]^1 P^0$

Меняется температура, поэтому меняется первая стадия. С помощью света мы облучаем систему, чтобы создать концентрацию брома в системе. Концентрация брома будет определяться другими условиями. Необходимо ввести реакцию гибели радикалов брома. Для простоты, мы выбираем реакцию гибели на стенке. Скорость реакции $Br + H_2 \longrightarrow^{k_1} HBr + H$ будет определяться только потоком света, который падает на газ. Будет применен метод квазистационарных концентраций. Скорость реакции $H + \text{Пв} \longrightarrow^{k_4} \{Br + \text{Пв}\}$ будет пропорциональна концентрации радикалов брома и не будет зависеть от общего давления в системе.

Запишем уравнение квазистационарной концентрации радикалов Br (квазиравновесие отсутствует):

$$\frac{d[Br\cdot]}{dt} = k_0 I_0 - k_4 [Br\cdot]$$

Рассмотрим дифференциальное уравнение:

$$\frac{d[Br\cdot]}{dt} = R_0 I_0 - k_4 [Br\cdot] = k_4 \left\{ \frac{k_0 I_0}{k_4} - [Br\cdot] \right\}$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

$$\frac{d[Br\cdot]}{\frac{k_0 I_0}{k_4} - [Br\cdot]} = k_4 dt.$$

$$ln\left(\frac{k_0 I_0}{k_4} - [Br\cdot]\}\right)|_{[Br\cdot]=0}^{[Br]} = -k_4 t$$

Получим*:*

$$\frac{k_0 I_0}{k_4} - [Br\cdot](t) = \frac{k_0 I_0}{k_4} e^{-k_4 t}$$

Во времени концентрация брома будет выходить на постоянное значение. Мы будем стремиться к ситуации, когда реакция образования брома и реакция гибели брома на стенках будут компенсировать друг друга. Характерная черта неразветвленных цепных реакций – система работает так, что в результате мы будем выходить на квазистационарное значение.

Разветвлённые цепные реакции – это та ситуация, когда на участке развития цепи один радикал «вошёл», а по окончанию звена цепи произведено 3 радикала.

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

Лекция 7. Разветвленные цепные реакции, режимы.

7.1. Итоги прошлой лекции.

Основная мысль Боденштейна заключалась в том, что в реакции образуются очень активные промежуточные частицы. Образование частиц идёт медленно, а реагируют частицы и образуют продукт быстро.

Теория Николая Николаевича Семенова. Теория цепных реакций.

$$H_2 + 1/2\ O_2 = H_2O \quad P = Ph_2 + PO_2 + PHe.$$

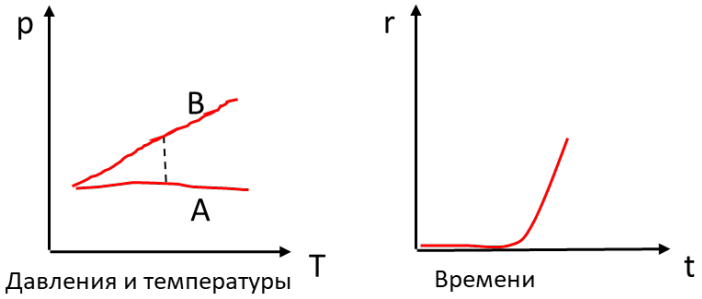


Рис. 7.1. Необычные зависимости скорости цепных реакций.

Ход реакции зависит от формы сосуда, от времени, от давления и температуры.

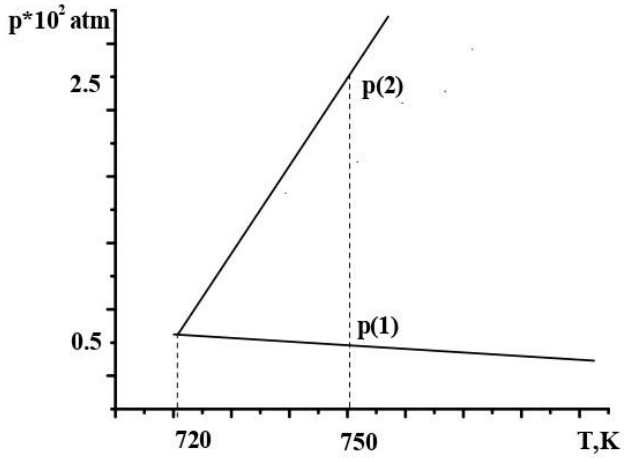


Рис. 7.2. Система $H_2 + O_2$ Полуостров воспламенения.

Допустим, есть сосуд, в котором кислород и водород. При комнатной температуре ничего происходить не будет, но в данном случае речь идет о постоянном световом развитии.

$$H_2 + O_2 \rightarrow^{h\nu} O_2H \cdot + H \cdot$$

Радикалы образуются за счет воздействия светового луча.

$$H_2 + 1/2\ O_2 = H_2O$$

Образование воды происходит с разной скоростью. Внутри угла реакция идет со взрывом. Вспышка наблюдается, например при температуре 750 градусов при p (1). При

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

увеличении общего давления продолжается взрывной режим до p (2), дальше реакция идет спокойно.

Общее давление:

$$P = P_{H_2 \gamma H_2} + P_{O_2} +_{\gamma O_2} P_{He \gamma He}.$$

7.2. Система $H_2 + O_2$. Механизм процесса.

$$H_2 + O_2 \to HO_2 + H \qquad \Uparrow r_H \sim [H]^0 \times P^0$$

$$\begin{matrix} H + O_2 + OH + O \\ OH + H_2 \to H_2O + H \\ O + H_2 \to OH + H \end{matrix} \qquad \Uparrow r_H \sim [H]^1 \times P^1$$

$$H + \{\text{Пв}\} \to \{H^* \text{Пв}\} \qquad \Downarrow r_H \sim [H]^1 \times P^0$$
$$H + O_2 + M \to HO_2 + M \qquad \Downarrow r_H \sim [H]^1 \times P^2$$

$$H_2 + O_2 \longrightarrow^{hv} O_2H \cdot + H \cdot$$

Рассмотрим механизм реакции:

$$H \cdot + O_2 \to^{k1} OH \cdot + \dot{O}.$$
$$OH \cdot + H_2 \to^{k2} H_2O + H \cdot$$
$$\dot{O}. + H_2 \to^{k3} OH \cdot + H \cdot$$

Для того, чтобы рассуждать о зависимости концентрации от времени, введем механизмы гибели:

$$H \cdot \longrightarrow^{\text{стенка } k4} \ldots.$$

$$H \cdot + H \cdot + M \to H_2 + M \qquad H^2 \quad P^1$$

В разных диапазонах давления разные реакции играют важную роль. Когда давление низкое, можно предположить, что относительная скорость реакций, у которых P^0, будет высокая.

Условие частичной квазистационарности Семёнова – для двух радикалов мы сохраняем условие квазистационарности, для третьего радикала – снимаем.

$$H \cdot + O_2 + M \to^{k5} HO_2 + M$$
$$\frac{dOH}{dt} \approx 0 = r_1 + r_3 - r_2$$
$$\frac{d[O]}{dt} \approx 0 = r_1 - r_3$$
$$\frac{d[H]}{dt} = r_2 + r_3 - r_1 = r_2 = 2r_1 = 2k_1[H \cdot]\gamma_{O_2} P$$

Таким образом, на участке развития цепи концентрация водорода увеличивается и это увеличение пропорционально концентрации радикала водорода.

Общий баланс по трем участкам для концентрации водорода:

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

$$\frac{d[H]}{dt} = k_0 I_o + 2k_1\gamma_{O_2}P[H\cdot] - \{k_4 + k_5\gamma_{O_2}P^2\}[H\cdot].$$

k_0 – некоторая константа.

I_o – поток света.

$$k_0 I_o = r_0$$

Общий баланс по радикалу водорода:

$$\frac{d[H]}{dt} = k_0 I_o + \{2k_1\gamma_{O_2}P - k_4 - k_5\gamma_{O_2}P^2\}[H\cdot]$$

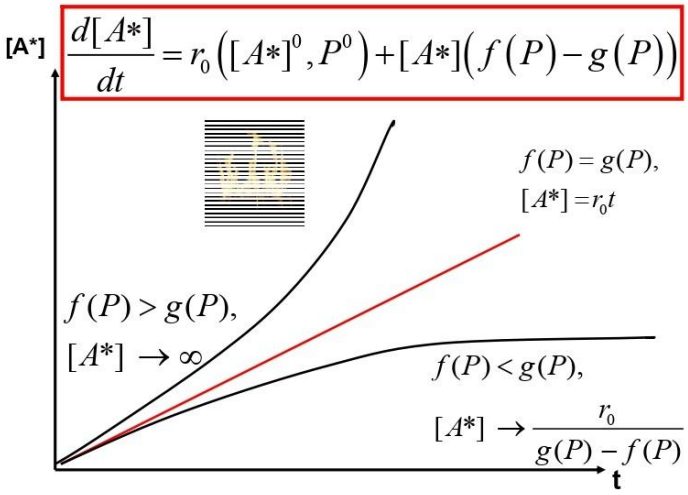


Рис. 7.3. Три режима разветвленной цепной реакции.

$$e^{f(P)-g(P)t}$$

Если $f(P) > g(P)$ Положительный показатель и при увеличении времени $e = \infty$.

Если $f(P) < g(P)$ то отрицательное значение даст нам $e = o$

$[A^*]$ - любой радикал.

$f(P)$ – некоторая функция от давления, которая управляет реакцией образования на участке развития цепи.

$g(P)$ – некоторая функция от давления, которая управляет гибелью радикала на последнем этапе.

$$\frac{d[H]}{dt} = r_0 + \{f(P) - g(P)\}[H]$$

$$\frac{d[H]}{dt} = (f(P) - g(P))\left\{\frac{r_0}{f(P) - g(P)} + [H]\right\}$$

$$\frac{d[H]}{\left\{\frac{r_0}{f(P) - g(P)} + [H]\right\}} = \{f(P) - g(P)\}dt$$

Мы работаем при постоянном давлении, поэтому меняется только время и концентрация.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

$$ln\left\{\frac{r_0}{f(P)-g(P)}+[H]\right\}|_{[H]=0}^{[H]}=\{f(P)-g(P)\}t|_0^t$$

$$\frac{r_0}{f(P)-g(P)}+[H]=\frac{r_0}{f(P)-g(P)}e^{f(P)-g(P)t}.$$

Уравнение относительно общего давления:

$$2k_1\gamma_{O_2}P-k_4-k_5\gamma_{O_2}P^2=0$$

$$P_{1,2}=\frac{k_1}{k_5}\pm\sqrt{\frac{{k_1}^2}{{k_5}^2}-\frac{k_4}{k_5\gamma_{O_2}}}$$

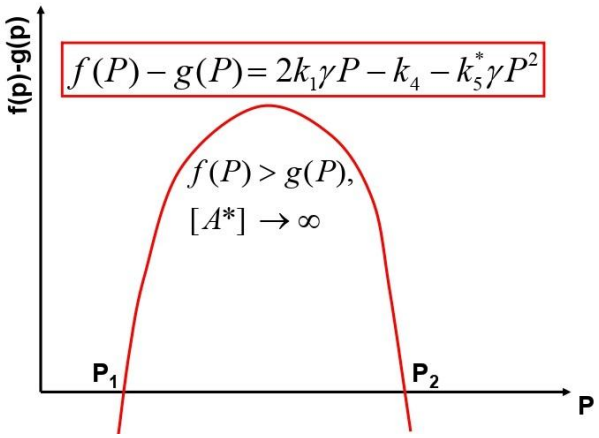


Рис. 7.4. Верхний и нижний предел воспламенения.

Если скорость гибели будет больше, чем скорость образования, в таком случае:

$$-\frac{r_0}{g(P)-f(P)}+[H]=\frac{r_0}{f(P)-g(P)}-e^{g(P)-f(P)t}$$

Функция управляющая гибелью радикала на последнем этапе:

$$k_4-k_5\gamma_{O_2}P^2=-g(P)[A^*]$$

Итог: если при постоянной температуре мы увеличиваем давление в системе – сначала реакция идёт в спокойном режиме, потому что механизма гибели на стенке достаточно для того, чтобы подавить образование радикалов, происходит это за счёт развития цепи. При повышении давления скорость образования радикалов становится выше, чем гибель.

7.3. Формальная кинетика в открытых системах.

До сих пор мы предполагали, что вещество не забрасывается в систему и не отбирается из нее в ходе протекания химической реакции. Если концентрация какого-либо реагента или продукта меняется во времени, поскольку $V=const$. Изменение концентрации связано с химической реакцией.

$\frac{d[A]}{dt}\longrightarrow^{\text{хим.реак.}}$ Закрытая система.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Если системы открыты – вещество может дополнительно поставляться или удаляться в ходе протекания химической реакции.

Рассмотрим химический реактор.

$$\Longrightarrow^{[A_0]} A \rightarrow^{k1} B \overset{V}{\curvearrowright}_{L} \Longrightarrow^{[A_2]}$$

L – длинна реактора.

V – скорость движения вещества

$\tau = \frac{L}{V}$ – характерное время нахождения участников реакции в реакторе.

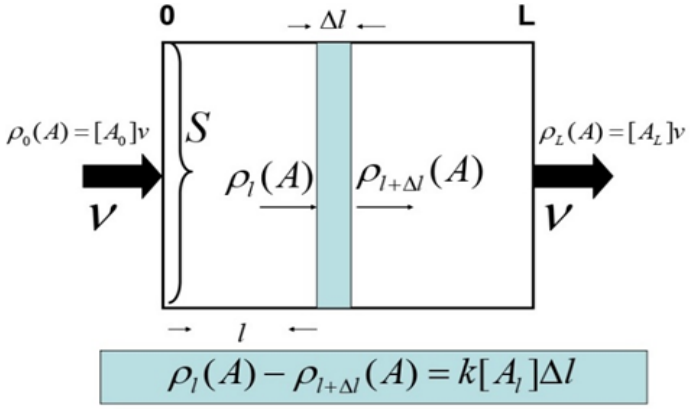


Рис. 7.5. Стационарное состояние в проточном реакторе. Реактор идеального вытеснения, в котором протекает необратимая реакция первого порядка.

Необходимо определить стационарные концентрации внутри реактора.

$\frac{d[A]}{dt} = 0$ – следовательно система открытая.

$\frac{\text{Моль}}{\text{см}^2\text{сек.}}$ – размерность потока.

$$\rho_l(A) - \rho_{l+\Delta_l}(A) = k_1[A]\Delta l$$

$$\frac{d\rho_l(A)}{dl} = -k_1[A]$$

$$\Delta l \rightarrow 0$$

Утверждаем, что

$$\rho = V[A]$$

Получаем:

$$V\frac{d[A]}{dl}\frac{\rho_l(A)}{\Delta l} = -k_1[A]$$

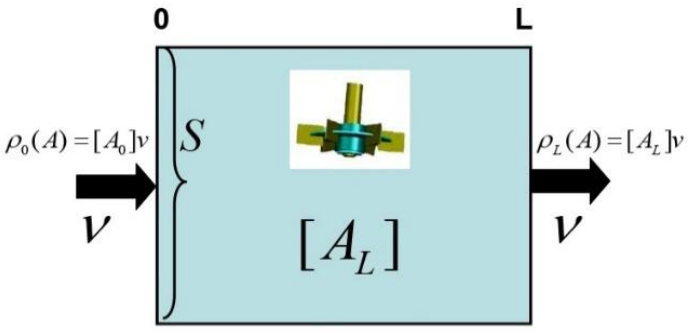
$$[A]_l = [A_0]e^{-k_1\frac{l}{V}}$$

$$[A]_l = [A_0]e^{-k_1\frac{L}{V}}$$

Выход из реактора:

$$[A_l] = [A_0]e^{-k_1\frac{L}{V}}$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ



$$\rho_0(A) - \rho_L(A) = k[A_L]L$$

Рис. 7.6 Стационарное состояние внутри проточного реактора. Необратимая реакция первого порядка в реакторе идеального смешения.

$$V[A_0][A_l] - = \rho_{l=0} - \rho_{l=L} = k_1[A_l]L.$$

$$[A_0] = [A_L](1 + \frac{k_1}{V}L)$$

Концентрация внутри реактора:

$$[A_L] = \frac{[A_0]}{1 + \frac{k_1}{v}L}.$$

Какой из двух реакторов технологически более эффективен?

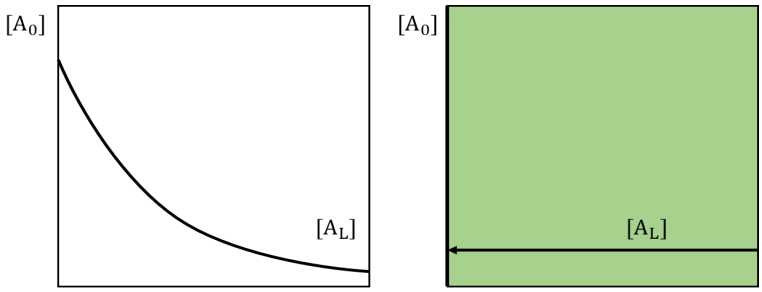


Рис. 7.7. Сравнение эффективности реакторов.

$$[A_L] = [A_0]e^{-k\frac{L}{v}} \qquad [A_L] = \frac{[A_0]}{1 + \frac{k_1}{v}L}.$$

$$[A_0], k, L, v - const$$

$$\frac{e^{-\frac{k}{v}L}}{\frac{1}{1 + \frac{k_1}{v}L}} = \frac{1 + \frac{k_1}{v}L}{e^{\frac{k_1}{v}L}} = \frac{1 + \frac{k_1}{v}L}{1 + \frac{k_1}{v}L + \ldots} < 0$$

Следовательно, первый реактор наиболее эффективен.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

Лекция 8. Колебательные реакции. Схема Лотки-Вольтерра.

8.1. Итоги прошлой лекции.

Мы рассматривали критические явления в разветвленных цепных реакциях. Главное явление – возникновение нижнего и верхнего предела воспламенения.

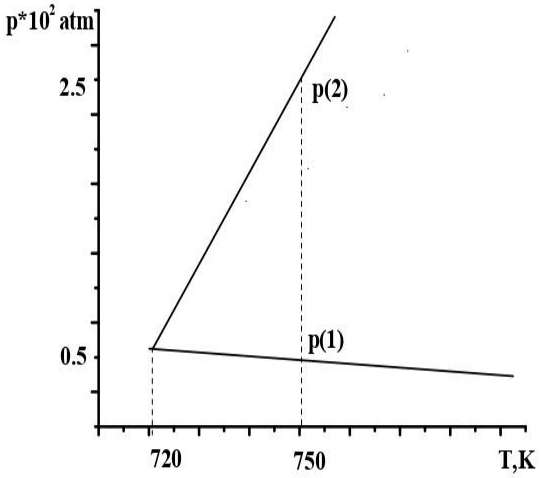


Рис. 8.1. Система $H_2 + O_2$ Полуостров воспламенения.

$$f(P) - g(P) = 2k_1\gamma_{O_2}P - k_4 - k_5\gamma_{O_2}P^2$$

Идея Семенова заключается в том, что воспламенение или исчезновение этого эффекта связано с конкуренцией трех типов реакций. Первая реакция производит свободные радикалы за счет бимолекулярной реакции на участке развития цепи, и две реакции гибели.

В некоторых работах Семенова, при очень высоких давлениях смесь воспламенялась третий раз, т.е. были обнаружены не два, а три предела воспламенения. Это связано с большим выделением тепла за счет протекающих в системе реакций, и потерей изотермических условий. Предполагалось, что при высоких температурах на стенках происходило размножение радикалов на стенках за счет взаимодействия материала с молекулами.

В работах Семенова цепная реакция выглядит вот так:

$$H_2 + O_2 \rightarrow^{h\nu} O_2H + H\cdot$$

Преподаватели семинаров настаивают на таком виде реакции:

$$H_2 + O_2 \rightarrow^{h\nu} 2OH\cdot$$

Рассмотрим:

$$OH + H_2 => H_2O + H$$
$$\dot{O}_{\cdot} + H_2 \rightarrow OH\cdot + H\cdot$$
$$H\cdot \rightarrow^{k4}$$
$$H + O_2 \rightarrow \dot{O}_{\cdot} + OH$$

Ключевая реакция в схеме Семёнова приводит к образованию такого радикала:

$$H\cdot + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Используем метод частично стационарных концентраций:

$$\frac{d[OH\cdot]}{dt} = 0$$

$$\frac{d[D]}{dt} = 0$$

$$\frac{d[H]}{dt} \neq 0.$$

Получим точно те же уравнения.

По Семенову это правило не работает для водорода. Главная мысль Семенова состояла в том, чтобы снять условие квазистационарности только для одного радикала. В методе “полустационарных” концентраций Семенова допускается, что какие-то отдельные радикалы выходят из условия стационарности и квазистационарности и тогда в разветвлённой реакции может произойти “взрыв”.

Основные понятия, постулаты, и полезные допущения в кинетике.

1. Основной закон химической кинетики.
2. Принцип независимости протекания.
3. Принцип детального равновесия.
4. Квазистационарность.
5. Квазиравновесие.
6. Лимитирующая стадия.
7. Метод «полустационарных» концентраций Семенова.

8.2. Сравнение эффективности реакторов.

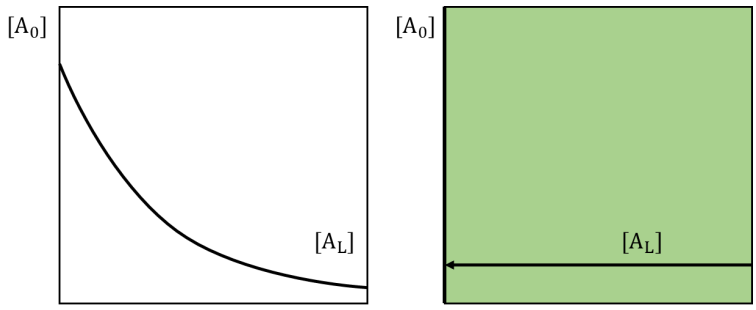


Рис. 8.2. Сравнение эффективности реакторов.

$$[A_L] = [A_0]e^{-k\frac{L}{v}}$$

$$[A_L] = \frac{[A_0]}{1 + \frac{k_1}{V}L}$$

$$[A_0], k, L, v - const$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Используем эти уравнения для определения экспериментальной константы скорости.

Логарифмируем выражение:

$$[A_L] = [A_0]e^{-k\frac{L}{v}}.$$

Получим линейную зависимость (Степень конверсии $[A_L]$):

$$ln\frac{[A_l]}{[A_0]} = -k\frac{L^\tau}{v}$$

$\frac{L^\tau}{v}$ – время прибывания в реакторе.

Обратимая реакция первого порядка в реакторе идеального смешения.

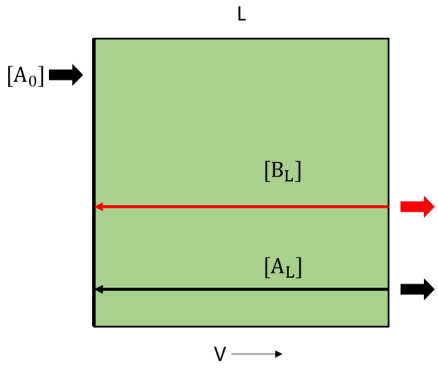


Рис. 8.3. Обратимая реакция первого порядка в реакторе идеального смешения.

$$A \leftrightarrows^{k_1}_{k_{-1}} B$$

$$[A_0], k, L, v - const$$

Реакция $A \leftrightarrows B$ в реакторе идеального смешения.

$$\frac{d[B]}{dt} = V(k_1[A]_L - k_{-1}[B]_L)V - [B]_L vS$$

$$\frac{d[B]}{dt} = (k_1[A]_L - k_{-1}[B]_L) - [B]_L\frac{1}{\tau} = 0$$

$$K\frac{[A]_L}{[B]_L} = \frac{1}{k_{-1}}\frac{1}{\tau} + 1; \qquad \frac{[A]_L}{[B]_L} = \frac{1}{k_{-1}}\frac{1}{\tau} + \frac{1}{K}$$

Для установки равновесия в проточном реакторе нужно изменить значение τ (увеличиваем время прибывания в реакторе, либо уменьшаем скорость), в таком случае мы приближаемся к равновесию.

V – Объём.

vS - Площадь поперечного сечения.

K – Константа равновесия реакции.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Необратимая реакция первого порядка в реакторе идеального смешения.

$$A \longrightarrow^{k_1} B$$

$$[A_0], k, L, v - const$$

$$\frac{d[B]_L}{dt} = k_1[A]_L - [B]_L \frac{1}{\tau}$$

$$[A_0] = [A]_L + [B]_L$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A_0] - \left(k_1 + \frac{1}{\tau}\right)[B]_L$$

$$\frac{d[B]}{dt} = \left(k_1 + \frac{1}{\tau}\right)\left\{\frac{k_1[A_0]}{k_1 + \frac{1}{\tau}} - [B]_L\right\}$$

$$\frac{d[B]_L}{\left\{\frac{k_1[A_0]}{k_1 + \frac{1}{\tau}} - [B]_L\right\}} = \left(k_1 + \frac{1}{\tau}\right)dt$$

$$ln\left(\frac{k_1[A_0]}{k_1 + \frac{1}{\tau}} - [B]_L\right) - ln\frac{k_0[A_0]}{k_1 + \frac{1}{\tau}} = -\left(k_1 + \frac{1}{\tau}\right)t$$

Стационарное выражение для концентрации “*B*” на выходе:

$$[B]_L = \frac{k_0[A_0]}{k_1 + \frac{1}{\tau}} \propto e^{-\left(k_1 + \frac{1}{\tau}\right)t}.$$

$[B]_L + b$ – некоторая добавка по концентрации.

8.3. Задача об устойчивости стационарных состояний.

Мы поняли, что со временем установится стационарное состояние (Рис. 8.3.). Если состояние будет сбито, что произойдет с течением времени?

$$\frac{d([B]_L + b)}{dt} = k_1\{[A_0] - [B]_L - b\} - \{[B]_L + b\}\frac{1}{\tau}$$

$$\frac{db}{dt} = -\left(k_1 + \frac{1}{\tau}\right)b.$$

$$b(t) = b_0 e^{-\left(k_1 + \frac{1}{\tau}\right)t}.$$

Начальный вброс $b(t) = b_0 e^{-\left(k_1 + \frac{1}{\tau}\right)t}$ будет уничтожен засчёт динамики самой системы. Это называется асимптотически устойчивое стационарное состояние.

Асимптотически, концентрация вернётся в начальное состояние $[B]_L + b$.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

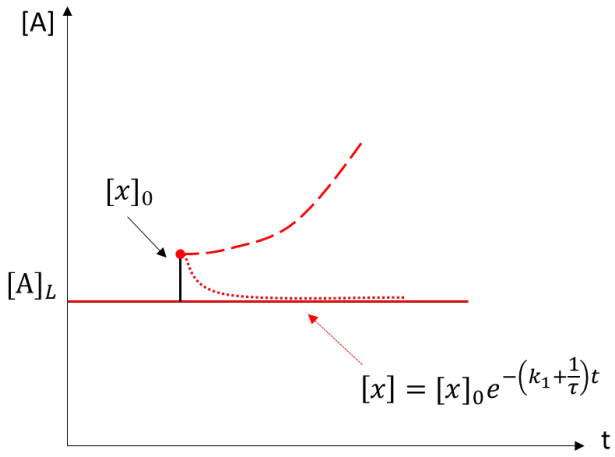


Рис. 8.4. Устойчивость стационарного состояния.

$$[x] = [x]_0 e^{-\left(k_1+\frac{1}{\tau}\right)t}$$

Чтобы малейшее возмущение разрушило стационарное состояние, нужно чтобы величина $-\left(k_1+\frac{1}{\tau}\right)t$ была положительной. Если величина равна нулю, стационарного состояния – не будет.

$$\frac{d[B]_L}{dt} = Z([B])$$

Произведено незначительное возмущение, получаем:

$$\frac{d[B_L+b)}{dt} = Z([B]_{\text{ст}}+b) = Z_{\text{ст}}(B(L)) + \frac{\partial Z}{\partial [B]_L}([B]+b-[B])$$

$$Z_{\text{ст}} = 0$$

Соответственно:

$$\frac{d[B_L+b)}{dt} = 0$$

Простой вариант линейного анализа устойчивости стационарных состояний:

$$\frac{db}{dt} = \left(\frac{\partial Z}{\partial [B]_L}\right)b$$

$\partial Z < 0$ – необходимое условие устойчивойсти стационарного состояния. Если $\partial Z > 0$, то мы навсегда уйдём от стационарного состояния.

Более сложный пример устойчивости стационарных состояний в формальной кинетике (все реакции односторонние, промежуточный продукт один (X), для X и рассматриваем стационарное состояние):

$$A + X \rightarrow^{k_1} 2X$$

$$X \rightarrow^{k_2} P$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

$$3X \rightarrow^{k_3} K$$

$$A + X \rightarrow^{k_1} 2XA = const$$

$$X \rightarrow^{k_2} P$$

P, K – продукты.

В задачах такого типа величина *R* называется **управляющим параметром.**

Так же мы можем менять концентрацию $[A]$ в системе и таким образом можем сделать *R* больше или меньше нуля.

Если $R = k_1[A] - k_2 > 0$, Стационарное состояние существует (Так же их возможно три).

Если $R = k_1[A] - k_2 < 0$, Стационарное состояния одно ($[X]_{ст} = 0$).

$$\frac{d[X]}{dt} = k_1[A][X] - k_2[X] - k_3[X]^3 = 0$$

$[X]_{ст} = 0$ – это не химическое условие, используется для этого примера.

$$k_1[A] - k_2 - k_3[X]^2 = 0$$

$$R = k_1[A] - k_2$$

$$\pm\sqrt[2]{\frac{R}{k_3}} = [X]_{ст(1,2)}.$$

$$\frac{\partial Z}{\partial [Z]} = k_1[A]_{ст} - k_2 - k_3[X^2]$$

Попробуем посчитать производную в стационарной точке:

$$\frac{\partial Z}{\partial [X]} = k_1[A]_{ст} - k_2 - 3k_3[X^2]$$

$$k_1[A]_{ст} - k_2 = R$$

Рассмотрим оба варианта, где $R > 0$ и $R < 0$.

$[X]_{ст} = 0$, тогда

$$\frac{\partial Z}{\partial [X]} = k_1[A]_{ст} - k_2 - 3k_3[X^2] = R$$

$[X]^2{}_{ст} = \frac{R}{k_3}$, тогда

$$R - 3R = -2R.$$

Если $R > 0$, то нужная нам производная $(-2R)$ меньше нуля.

Если $R < 0$, то производная $(-2R)$ будет положительной величиной.

Итог: стационарное состояние $[X]_{ст}$ существует как при $R > 0$, так и $R < 0$, но при $R > 0$ стационарное состояние неустойчиво.

Стационарное состояние $[X]^2{}_{ст}$ существует только при $R > 0$, оно устойчиво.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

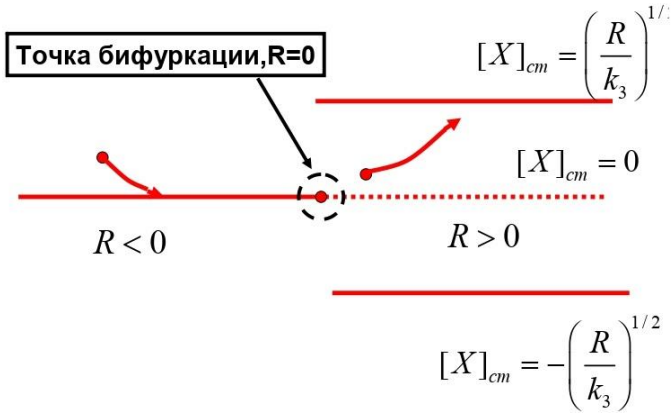


Рис. 8.5. Стационарные состояния и точка бифуркации.

$$\frac{d[X]}{dt} = [X]R - k_3[X]^3 = 0; R = k_1[A] - k_3.$$

В данном случае, точка бифуркации соответствует управляющему параметру (R=0). В этой точке в системе образуются новые стационарные состояния. Существовавшее до этого стационарное состояние теряет свою устойчивость в **точке бифуркации**.

Когда, какое-либо событие нарушает стационарное состояние, система, за счёт своей собственной динамики, возвращается в стационарное состояние. Когда управляющий параметр достигает точки бифуркации, любое возмущение этого стационарного состояния убивает его. За счёт случайных событий, система выходит из стационарного состояния и больше никогда не вернётся. Её собственные динамические законы уносят к новому стационарному состоянию.

Рассмотрим оптические изомеры L и D:

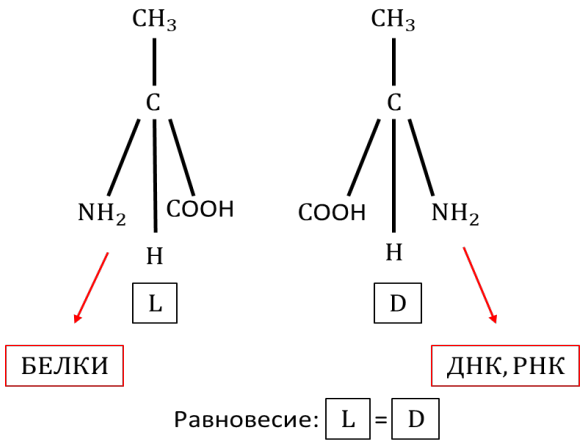


Рис. 8.6. Энантиомеры.

Изомеры полностью идентичны как физически, так и химически. Все возможные константы скорости, константы равновесия реакции должны быть одинаковыми. Тем не менее в природе они разделены. В белках всегда “L”, в ДНК, РНК всегда “D”.

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

8.4. Схема Франка. Возможное разделение правого и левого изомера.

Схема Франка объясняет возможное разделение правого и левого изомера. Рассмотрим открытую систему:

$$S + T \rightleftarrows_{k_{-1}}^{k_1} X_L \qquad S + T \rightleftarrows^{k_1} X_D$$
$$S + T + X_L \rightleftarrows_{k_{-2}}^{k_2} 2X_L \qquad X_D + S + T \rightleftarrows^{k_2} 2X_D$$
$$X_D + X_L \rightarrow^{k_3} P$$

Условие стационарности для X_L:

$$\frac{d[X_L]}{dt} = k_1[S][T] - k_{-1}[X_L] + k_2[S][T][X_L] - k_{-2}[X_L]^2 - k_3[X_D][X_L] = 0$$

Условие стационарности для X_D:

$$\frac{d[X_D]}{dt} = k_1[S][T] - k_{-1}[X_D] + k_2[S][T][X_D] - k_{-2}[X_D]^2 - k_3[X_D][X_L]$$

$$\alpha = \frac{[X_L] - [X_D]}{2}$$

$$\beta = \frac{[X_L] + [X_D]}{2}$$

Схема Франка:

$$\frac{d\alpha}{dt} = -k_{-1} + k_2\lambda\alpha - 2k_{-2}\alpha\beta = 0$$

$$\frac{d\beta}{dt} = k_1\lambda - k_{-1}\beta + k_2\lambda\beta - k_{-2}(\alpha^2 + \beta^2) - k_3(\beta^2 - \alpha^2) = 0$$

$$\lambda = [S][T];$$

$$\alpha = \frac{[X]_L - [X]_D}{2};$$

$$\beta = \frac{[X]_L + [X]_D}{2}.$$

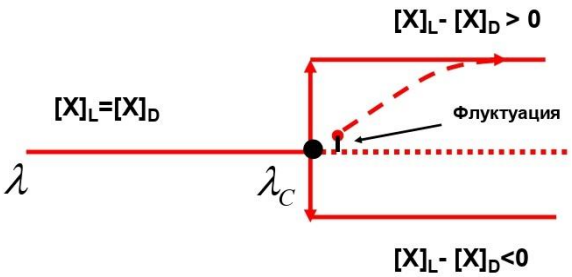


Рис. 8.7. Схема Франка: точка бифуркации, диссипативная структура.

$$\lambda = [S][T]$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Основное стационарное состояние — это равенство концентраций правого и левого изомера, которое при некотором значении управляющего параметра теряет свою устойчивость. Систему относят к стационару с преимущественным содержанием либо левого, либо правого изомера.

Если систему относят от стационарного состояния, то она может либо вернутся в это состояние, если она устойчивая, либо навсегда от него уйти. Есть третий вариант – когда система начинает осциллировать вокруг стационарного состояния.

Рассмотрим реакцию Белоусова-Жаботинского:

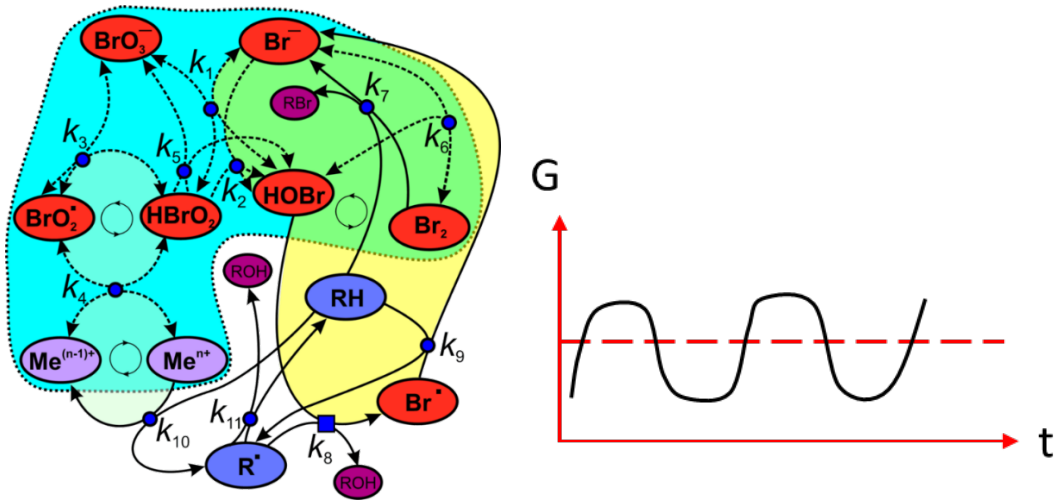


Рис. 8.8. Реакция Белоусова-Жаботинского.

Диссипативная структура – это открытая система, которая оперирует вдали от термодинамического равновесия, в которой присутствует порядок, стационарные состояния и точки бифуркации.

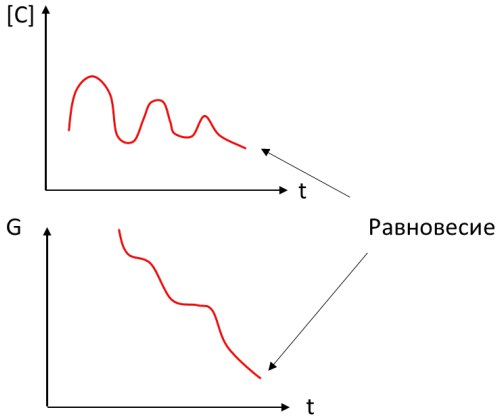


Рис. 8.9. Колебательная реакция в закрытой системе.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial t}\right)_{P,T} < 0.$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Если система закрытая, то энергия Гиббса уменьшается со временем, а колебания затухают. Если система открытая, возможно возникновение постоянных колебаний.

Рассмотрим открытую систему.

Есть два промежуточных продукта *X* и *Y*.

$$A, B = const$$

$$A + X \rightarrow^{k_1} 2X$$

$$Y + X \rightarrow^{k_2} 2Y$$

$$Y + B \rightarrow^{k_3} P.$$

Система далека от состояния равновесия. Проанализируем систему:

$$\frac{d[X]}{dt} = -k_1[A][X] - k_2[Y][X]$$

$$\frac{d[Y]}{dt} = k_2[Y][X] - k_3[Y][B]$$

$$[Y]_{\text{ст}} = \frac{k_1[A]}{k_2}$$

$$[X]_{\text{ст}} = \frac{k_3[B]}{k_2}$$

Если $\left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_{\text{ст}} > 0$, система неустойчивая,

Если $\left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_{\text{ст}} < 0$, – устойчивая.

$$\frac{dx}{dt} = \left(\frac{\partial Z_1}{\partial X}\right)_{\text{ст}} x + \left(\frac{\partial Y_1}{\partial X}\right)_{\text{ст}} Y$$

$$\left(\frac{\partial Z_1}{\partial X}\right)_{\text{ст}} = k_1[A] - k_2[Y_{\text{ст}}] = 0$$

$$\left(\frac{\partial Z_1}{\partial Y}\right)_{\text{ст}} = -k_2[X]_{\text{ст}} - k_3[B] \ldots.$$

8.5. Решение уравнений Лотки-Вольтерра.

Мы приходим к возможности возникновения колебательного режима.

$$\frac{d^2[y]}{dt^2} + \lambda[y] = 0;\ \lambda > 0$$

$$[y](t) = [x_0](\beta)^{1/2}\ sin\ sin\ (\lambda^{1/2}t)\ + [y_0]\ cos\ cos\ (\lambda^{1/2}t)$$

$$[x](t) = [x_0]\ cos\ cos\ (\lambda^{1/2}t)\ - [y_0]\left(\frac{1}{\beta}\right)^{1/2}\ sin\ sin\ (\lambda^{1/2}t)$$

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

$$\beta = \frac{k_1[A]}{k_3[B]};\ \lambda = k_1 k_3 [A][B]$$

В результате для этой системы наблюдаются следующие колебания*:*

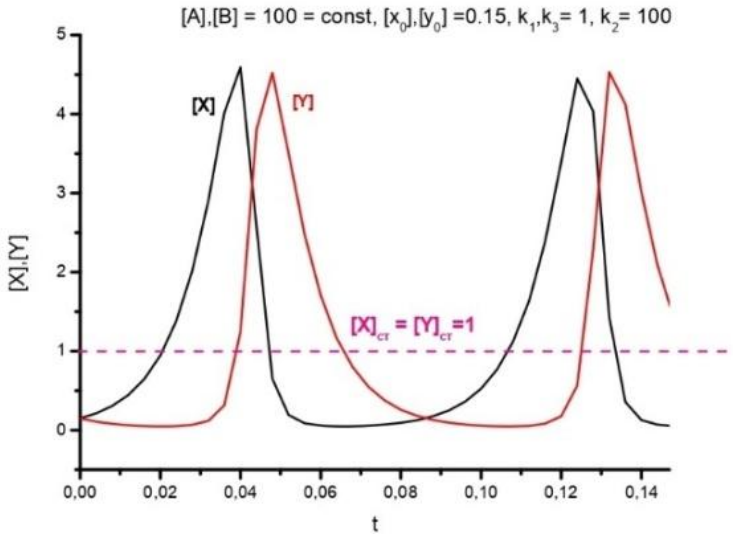


Рис. 8.10. Колебания x,y.

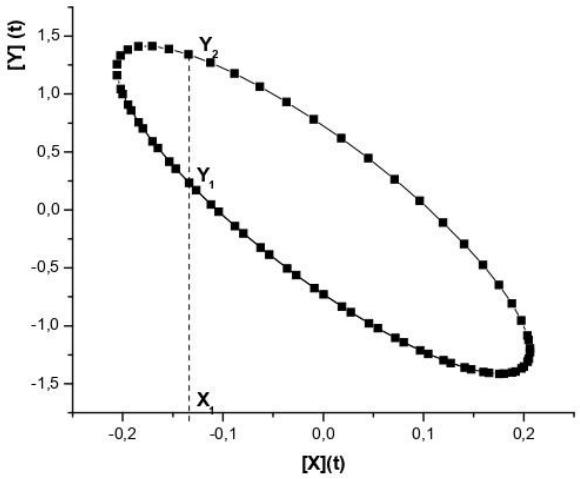


Рис. 8.11. Фазовый портрет колебательной реакции Лотка – Вольтерра.

Одному и тому же значению *Y* соответствуют два сильно различающихся друг от друга значения *X*.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Лекция 9. Теория активных столкновений: основное уравнение.

9.1. Итоги прошлой лекции.

Основные понятие, постулаты, и полезные допущения в кинетике.

1. Основной закон химический кинетики.
2. Принцип независимости протекания.
3. Принцип детального равновесия.
4. Квазистационарность.
5. Квазиравновесие.
6. Лимитирующая стадия.
7. Метод “полустационарных” концентраций Семенова.
8. Устойчивость стационарного состояния.
9. Точка бифуркации. Диссипативная структура.

Скорость изменения концентрации промежуточного продукта:

$$\frac{d[X]}{dt} = Z([X];)$$

$([X];\lambda)$ – сюда может входить ещё некоторая величина $\lambda -$ управляющий параметр.

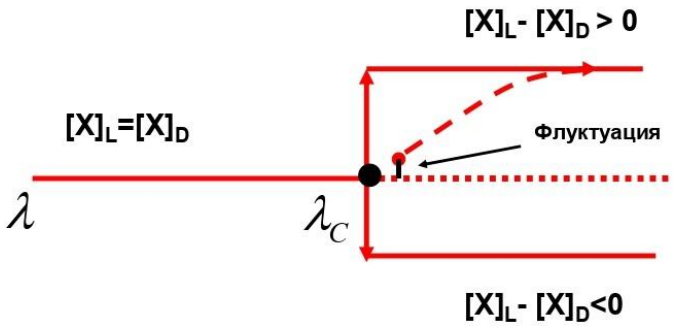


Рис. 9.1. Схема Франка: точка бифуркации, диссипативная структура.

В системе Франка возможно получить стационарные состояния, в которых левый и правый изомер будут иметь разные концентрации. Фактически речь идет о разделении левого и правого изомера.

Вдали от равновесия больше порядка. В стационарном состоянии, которое близко к равновесию концентрации изомеров одинаковые. Высокая организация вдали от равновесия это **организация диссипативных структур.**

Колебательные реакции.

Рассматриваем случай, когда Z зависит от одной концентрации. У нас есть положительная производная – это потеря устойчивости. У нас есть отрицательная производная – возвращение к стационарному состоянию. И возможные колебания около стационарного значения. Если система открытая, то эти колебания незатухающие.

Система Лотка-Вольтерра.

$$A + X \rightarrow^{k_1} 2X$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

$$Y + X \rightarrow^{k_2} 2Y$$

$$Y + B \rightarrow^{k_3} P.$$

Найдем стационарное состояние для промежуточных продуктов *X* и *Y*.

$$\frac{d[X]}{dt} = -k_1[A][X] - k_2[Y][X] = Z_1([X];[Y]).$$

$$\frac{d[Y]}{dt} = k_2[Y][X] - k_3[Y][B] = Z_2([X];[Y]).$$

$$[X]_{\text{ст}} = \frac{k_3[B]}{k_2}$$

$$[Y]_{\text{ст}} = \frac{k_1[A]}{k_2}$$

Проанализируем устойчивость стационарных состояний:

$$\left(\frac{\partial Z_1}{\partial X}\right)_Y = k_1[A] - k_2[Y_{\text{ст}}] = 0$$

$$\left(\frac{\partial Z_1}{\partial Y}\right)_X = -k_3[B]$$

$$\left(\frac{\partial Z_2}{\partial X}\right)_Y = k_1[A]$$

$$\left(\frac{\partial Z_2}{\partial Y}\right)_X = 0$$

Рассмотрим выражения для отклонения от стационарного состояния:

$$\frac{d[X]}{dt} = \left(\frac{\partial Z_1}{\partial X}\right)x + \left(\frac{\partial Z_1}{\partial Y}\right)y$$

$$\frac{d[Y]}{dt} = \left(\frac{\partial Z_2}{\partial X}\right)x + \left(\frac{\partial Z_2}{\partial Y}\right)y$$

Подставим значения:

$$\frac{d[X]}{dt} = -k_3[B]Y$$

$$\frac{d[Y]}{dt} = k_1[A][X]$$

Возьмем производную по *X*:

$$\frac{d^2[X]}{dt^2} = -k_3[B]\frac{d[Y]}{dt} = -k_3k_1[A][B][X].$$

$$x = e^{lt}$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

$$l^2 e^{lt} = -k_3 k_1 [A][B] e^{lt}.$$

Теорема Эйлера (теория чисел).

$$e^{il} = cos\ cos\ l + i\ \ sin\ sin\ l\ .$$

Решение уравнения Лотка-Вольтерра.

$$\frac{d^2[y]}{dt^2} + \lambda[y] = 0;\ \lambda > 0$$

$$[y](t) = [x_0](\beta)^{1/2}\ sin\ sin\ (\lambda^{1/2}t)\ + [y_0]\ cos\ cos\ (\lambda^{1/2}t)$$

$$[x](t) = [x_0]\ cos\ cos\ (\lambda^{1/2}t)\ - [y_0]\left(\frac{1}{\beta}\right)^{1/2}\ sin\ sin\ (\lambda^{1/2}t)$$

$$\beta = \frac{k_1[A]}{k_3[B]};\ \lambda = k_1 k_3 [A][B]$$

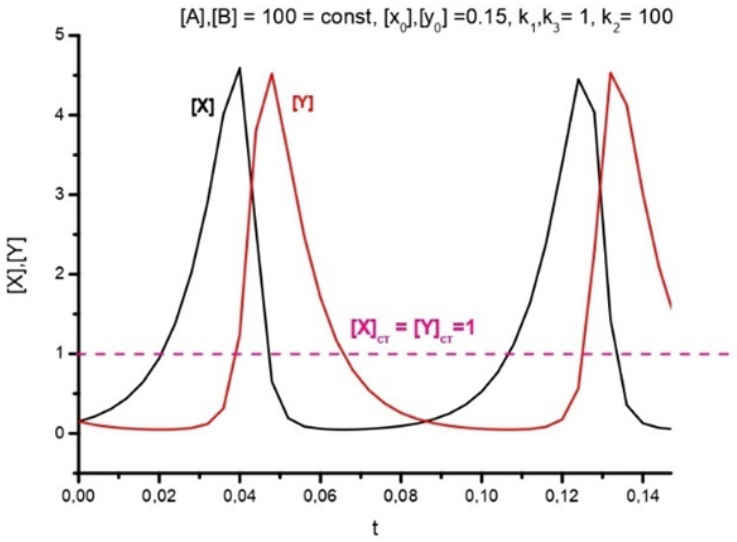


Рис. 9.2. Колебания X, Y.

Колебательные реакции – это открытая система с добавлением вещества (в закрытых системах так же может быть колебательная реакция, но она быстро затухает). Колеблется концентрация и количество продукта в системе вокруг стационарного состояния.

9.2. Теории химической кинетики.

Закон действия масс:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]^{\alpha}[B]^{\beta}$$

Мы будем обсуждать зависимость константы от температуры, свойств реагирующих веществ, давления, растворителя.

$$k \to f(T, \text{свойства реакт. веществ}; P, \text{растворитель} \ldots$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Уравнение Аррениуса описывает температурную зависимость константы скорости.

$$\frac{dlnk}{dT} = \frac{E_A}{RT^2}$$

На данный момент уравнение Аррениуса – эмпирическое уравнение.

В лаборатории мы измерили константу k при разных температурах и с помощью этого соотношения можно найти **энергию активации** (E_A) – экспериментальную энергию активации.

$$lnk = -\frac{E_A}{RT} = A$$

A – Некоторая константа.

E_A, A – не зависят от температуры.

Еще одна форма уравнения Аррениуса:

$$k = Ae^{\frac{E_A}{RT}}$$

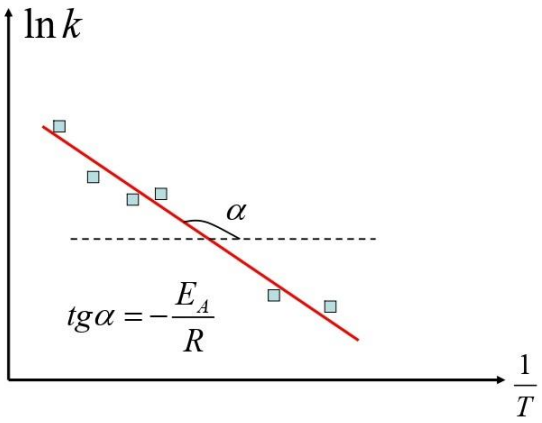


Рис. 9.3. Уравнение Аррениуса.

Мы измерили шесть точек на приборе, отложили их в координатах, провели прямую. Тангенс угла наклона дает нам энергию активации Аррениуса.

В справочниках уравнение может быть записано следующим образом:

$$k = A_0 T^{м} e^{-\frac{E_A}{RT}}.$$

Для решения задач можно использовать следующую формулу уравнения Аррениуса:

$$ln\frac{k(T_1)}{k(T_2)} = -\frac{E_A}{R}\left\{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right\}.$$

На практике измерения определять энергию активации по двум константам не положено.

С точки зрения уравнения Аррениуса нет разницы между простыми и сложными реакциями.

Пример. Разложение полимера C_{60}.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Полимеризованный фуллерен распадается на мономер.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k * 2(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}(1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}})^{-1}$$

$\alpha -$ степень превращения.

$$\frac{d\ ln\ k}{dT} = \frac{E_{App}}{RT^2}$$

$$E_{App} = 205kJ.$$

Как связаны энергии активации у сложных и простых реакций.

$$A \rightleftarrows_{k_{-1}}^{k_1} B$$

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

$$ln\ ln\ k_1 - ln\ ln\ k_{-1} = ln\ ln\ K$$

$$E_{A,1} - E_{A,-1} = \Delta H$$

ΔH – энтальпия превращения.

Рассмотрим две элементарных реакции и их параллельное течение.

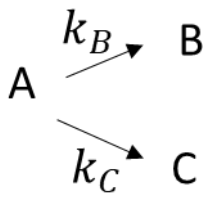


Рис. 9.4. Превращение A, B и C.

$$\frac{-d[A]}{dt} = \{k_B + k_C\}[A]$$

Связываем E_A с каждой из этих стадий:

$$\ln(k_B + k_C) = \frac{1}{k_B + k_C}\left(\frac{k_B}{k_B}dk_B + \frac{k_C}{k_C}dk_C\right) = \frac{k_B}{k_B k_C}d\ln k_B + \frac{k_C}{k_C k_B}d\ln k_C.$$

Для параллельных реакций:

$$E_A^* = \frac{k_B}{k_B + k_C}E_{A,B} + \frac{k_C}{k_C + k_B}E_{A,C}$$

Мы решили обратную кинетическую задачу и определили параметры реакции, определили константу скорости и измеряем ее логарифм по нескольким температурам. Существуют способы использовать уравнение Аррениуса для определения энергии активации без прямого расчёта константы.

$$r_0 = \frac{d[A]}{dt} = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta}$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Когда хотим узнать E_A соответствующую k, можно сделать много пробирок с одинаковой начальной концентрацией $[A_0]$ и $[B_0]$ и измерить скорость, соответствующую исходным концентрациям. Если измерить эту скорость при разных температурах, получим:

$$ln\ ln\ r_0 = ln\ ln\ k + ln\ ln\ [A_0]^{\alpha}\ [B_0]^{\beta}$$

$$\frac{dlnr_0}{dt} = \frac{d\ ln\ ln\ k}{dt} = \frac{E_A}{RT^2}.$$

Второй приём экспериментального определения константы:

$$\frac{d[A]}{dt[A]^{\alpha}[B]^{\beta}} = kdt$$

$$\int_{[A_0]}^{\left[\frac{A_0}{2}\right]} \frac{d[A]}{dt[A]^{\alpha}[B]^{\beta}} = \int_{t=0}^{\tau_{\frac{1}{2}}} kdt = k\tau_{\frac{1}{2}}$$

Интеграл в левой части не будет зависеть от температуры. Если взять одинаковую начальную концентрацию, получим:

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

Для простой реакции второго порядка:

$$\frac{-d[A]}{dt} = k[A]^2$$

$$\frac{1}{k[A_0]} = \tau_{1/2}$$

Если проведем измерение при разных температурах с одинаковым A_0, получаем:

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

Сравним:

$$(1)\left(\frac{\partial\ ln\ ln\ K}{\partial T}\right)_P = \frac{d\ ln\ ln\ K}{dT} = \frac{\Delta H_T}{RT^2} \quad \text{и} \quad (2)\frac{d\ ln\ ln\ k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2}$$

(1) – Здесь константа равновесия K. Это уравнение выводится из первого и второго законов термодинамики.

(2) – Здесь констата скорости k. Это эмпирическое уравнение.

9.3. Теория активных столкновений (ТАС).

Мы обсуждаем только бимолекулярные реакции.

$$A + B \rightarrow \cdots$$

Записываем выражение для основного закона:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_2[A][B]$$

Химическая реакция, прежде всего предполагает столкновение. Если в единицу времени в единице объема прореагировало какое-то количество молекул A, то значит произошло такое же количество столкновений между частицами A и B.

$$-d[A] = d[n_{A-B}]$$

n_{A-B} – Количество столкновений между частицами A и B

$$\frac{1}{N_A}\frac{d[n_{A-B}]}{dt} - \frac{d[A]}{dt} = k_2[A][B]$$

Посчитаем $\frac{d[n_{A-B}]}{dt}$.

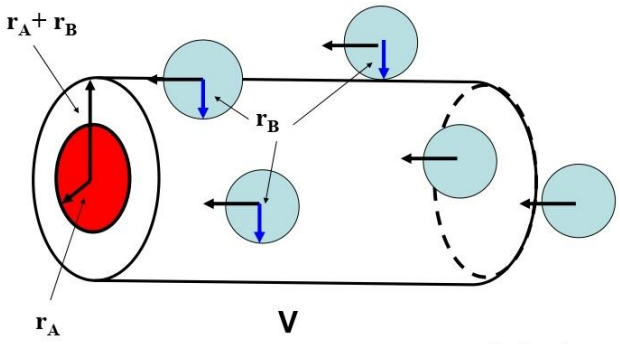


Рис. 9.5. Цилиндр столкновений.

Красные шарики – молекулы A. Зеленые – молекулы B. Шарики должны столкнуться. Все молекулы A стоят на месте, а B – летают и имеют скорость, равную суммарной скорости A и B.

Будем считать, что направление скорости зеленых шариков одно, и абсолютные значения скоростей тоже одинаковые у всех зеленых шариков. Посчитаем количество столкновений в единицу времени в единице объема.

Возьмем за длину направляющей скорость молекул B. Утверждаем, что все молекулы B, которые находятся внутри цилиндра столкнутся с молекулой A.

Тогда полное число столкновений будет:

$$r = \pi(r_A + r_B)^2 V n_A n_B$$

Для того, чтобы перейти к обычной размерности:

$$\frac{1}{N_A} r = \pi(r_A + r_B)^2 V n_A n_B \frac{1}{{N_A}^2}$$

$$k = \pi(r_A + r_B)^2 V$$

9.4. Распределение Максвелла.

Молекулы в идеальном газе распределены по Максвеллу.

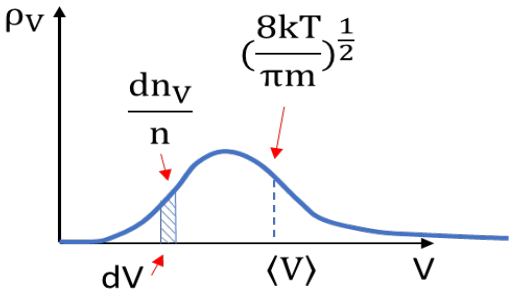


Рис. 9.6. Распределение Максвелла.

$$\frac{dn_V}{n} p_V DV = 4\pi \frac{m^3}{(2\,\pi\, m\, k\, T)^{3/2}} e^{-\frac{mV^2}{2kT}} V^2 dV$$

Тогда получим:

$$\frac{1}{N_A} r = \pi(r_A + r_B)^2 \left(\frac{8KT}{\pi m}\right)^{\frac{1}{2}} n_A n_B \frac{1}{{N_A}^2}.$$

Тогда формула константы:

$$k = \pi(r_A + r_B)^2 \left(\frac{8KT}{\pi m}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$\pi(r_A + r_B)^2$ – площадь основания цилиндра столкновений.
$(r_A + r_B)^2$ – радиусы молекул.

Средний модуль скорости:

$$\langle V \rangle \int_{\mu} V \rho_V dV = \int_0^{\infty} \frac{4\pi m^3}{(2\pi m k T)^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{mV^2}{2kT}} V^3 dv = \frac{4\pi m^3}{(2\pi m k T)^{\frac{3}{2}}} * \left(\frac{1}{2a^2}\right) =$$

$$= \frac{4\pi m^3 * 4(kT)^2}{(2\pi m k T)^{\frac{3}{2}} 2m^2} = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

Получаем основную формулу теории активных столкновений – **Формула Траутца-Льюиса:**

$$k = \pi(r_A + r_B)^2 \left(\frac{8KT}{\pi m}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{E}{RT}}$$

$\pi(r_A + r_B)^2$ – площадь основания цилиндра столкновений.
r_A и r_B – радиусы молекул.

Согласно ТАС, сталкивающиеся молекулы являются сферическими объектами.

Если есть возможность измерить диффузию частицы *A* в каком-то растворе, то из скорости диффузии можно определить эффективный радиус.

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

Рассмотрим энергию активации:

$$e^{-\frac{E}{RT}}$$

Столкновение молекул может быть упругим, может быть неупругим, но химическая реакция не произойдет, может быть эффективным.

Поскольку энергии активации всегда положительные, на примере мы рассмотрели, что буквально каждая реакция приводит к столкновению.

Может ли быть такое в природе?

Множитель $Z_0\{\text{см}^3 \text{ моль, сек}\}\, T = 298K$

$$Z_0 \approx 2.8 * 10^{14}$$

$$H + Br_2 = HBr + Br \qquad k = 1.9 * 10^{14}$$

$$Cl + Hl = HCl + lr \qquad k = 7.6 * 10^{13}$$

$$H + O_2 = OH + O \qquad k = 2.29 * 10^{2}$$

Все определяется сомножителем $e^{-\frac{E}{RT}}$ в уравнении.

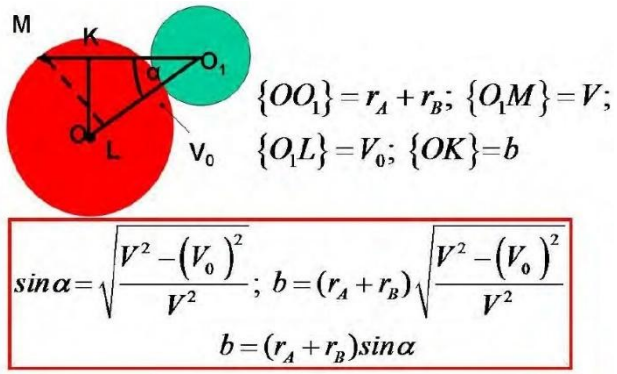


Рис. 9.7. Столкновение шаров и химическая реакция.

Для того, чтобы произошла реакция, *B* должно «как следует» столкнуться с *A*.

В этой модели энергия активации:

$$E = \frac{m{v_0}^2}{2}$$

Существует критическое значение скорости, которого достаточно для запуска реакции.

Тогда формула будет выглядеть так:

$$k = \pi(r_A + r_B)^2 \sqrt{\frac{V^2 - V_0^2}{V^2}} \left(\frac{8KT}{\pi m}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{E}{RT}}$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

Лекция 10. Основные положения теории активированного комплекса.

10.1. Итоги прошлой лекции.

Мы обсудили уравнение Аррениуса в разных вариантах:

$$\frac{d\ ln\ k}{dT} = \frac{E_{App}}{RT^2}$$

$$k = Ae^{-\frac{E_{App}}{RT}}$$

$$k = A_0 T^m e^{-\frac{E_{App}}{RT}}$$

$$ln\ ln\ k = -\frac{E_{App}}{R}\frac{1}{T} + const$$

Связь с энергиями активаций элементарных процессов.

Константа скорости – экспериментально наблюдаемая константа.

Например,

$$A \leftrightarrows^{r_1}_{r_{-1}} B \rightarrow^{r_2} C.$$

Возникает квазиравновесие:

$$r_1 \approx r_{-1}$$

Тогда,

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B] \approx k_2 K_{\underbrace{\ }_{k_{эф}}}[A]$$

$k_{эф}$ – эффективная наблюдаемая энергия активации.

Получим:

$$\frac{d\ ln\ ln\ k_{эф}}{dT} = \frac{d\ ln\ ln\ K}{dT} + \frac{d\ ln\ ln\ k_2}{dT}$$

$$\frac{d\ ln\ ln\ k_2}{dT} = \frac{E}{RT^2}$$

$$\frac{d\ ln\ ln\ K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

Мы получили выражение для константы скорости (в рамках теории ТАС) элементарной бимолекулярной реакция:

$$k_{\text{ТАС}} = \pi d^2 \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{E_{\text{ТАС}}}{RT}}$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

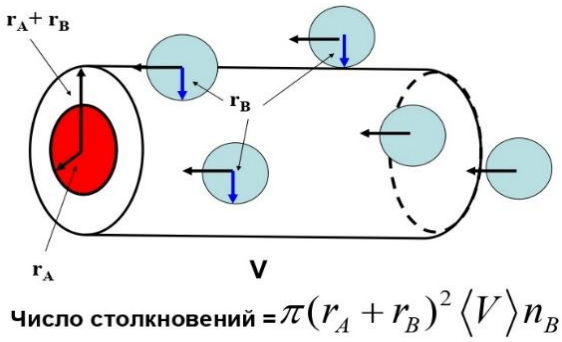


Рис. 10.1 Цилиндр столкновений.

Скорость химической реакции – число столкновений молекул A с молекулами B в единицу времени в единице объема. Но не всякое столкновение приведет к химической реакции. Молекулы B должны иметь определенную скорость.

$E_{\text{ТАС}} = \frac{mV_0^2}{2}$ – некоторая предельная кинетическая энергия.

Если $V > V_0$, реакция состоится, если $V < V_0$ – нет.

$$dn_B \to V \to V + dV$$

Для каждой молекулы должен быть свой цилиндр столкновений, со своим основанием, со своей длинной направляющей.

Получим вероятность того, что молекула имеет скорость $V \to V + dV$.

$$dw_B = \frac{dn_B}{n_B} = \rho(V)dV$$

Получим распределение по скоростям (распределение Максвелла):

$$\frac{dn_V}{n} p_V DV = 4\pi \frac{m^3}{(2\,\pi\, m\, k\, T)^{3/2}} e^{-\frac{mV^2}{2kT}} V^2 dV$$

Распределение частиц по **модулям** скоростей.

10.2. Уравнение Траутца-Льюиса.

Основные предположения, использованные при выводе уравнения Траутца-Льюиса:

1) Скорости молекул A и B распределены по Максвеллу. Максвелловское распределение поддерживается во все время протекания реакции.

2) Если в момент столкновения A и B проекция вектора скорости относительного движения на линию, соединяющую центры масс A и B, больше некоторого критического значения V_0 , происходит химическая реакция. ТАС не дает способа расчета V_0.

3) Молекулы A и B считаются сферическими. Не учитываются вращательная, колебательная, электронная энергии молекул.

Когда пишем $db_B \to$ имеем ввиду те молекулы, которые пока существуют и имеют скорость $V \to V \to dV$. Где dV – бесконечно малая величина.

Откуда берём $dW_V = \frac{db_B}{b_B} = \rho(v)dV$.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

План:

1. Относительная скорость ← Скорость. Определяем относительную скорость B к A.
2. Учёт скорости. Переход от вектора скорости к модулю скорости. При решении таких задач Декарт→Сферич.
3. Суммируем по всем цилиндрам.

Уравнение Траутца – Льюиса:

$$dw_A(A)dw_B(B) = \rho(V_A)\rho(V_B)dV_A dV_B =$$

$$= \left(\frac{m_A}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} exp\left(-\frac{m_{A V_A^2}}{2kT}\right)\left(\frac{m_B}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} exp\left(\frac{m_{B V_B^2}}{2kT}\right)^{\frac{3}{2}} dV_A dV_B =$$

$$= dw(V_{\text{ОТН}})dw\left(V_{\text{ЦМ}}\right) = \rho(V_{\text{ОТН}})\rho\left(V_{\text{ЦМ}}\right)dV_{\text{ОТН}}dV_{\text{ЦМ.}}$$

V −вектора.

Кинетическая энергия двух отдельных частиц, кинетическая энергия относительного движения, движение центра масс:

$$\frac{m_{A V_A^2}}{2} + \frac{m_{B V_B^2}}{2} = \frac{\mu V_{\text{отн}}^2}{2} + \frac{(m_A + m_B)V_{\text{ц.м.}}^2}{2}$$

Приведенная масса:

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

Скорость центра массы:

$$V_{\text{цм}} = \frac{V_A m_A + V_B m_B}{m_A + m_B}$$

Скорость относительного движения:

$$V_{\text{отн}} = V_A - V_B$$

Получим:

$$\rho_A \rho_B = \rho_{\text{ОТН}} = \rho_{\text{ЦМ}}$$

$$dV_A dV_B = dV_{\text{ОТН}} dV_{\text{ЦМ}}$$

Вероятность того, что относительная скорость меняется:

$$A \to V_A + dV_A, \qquad B \to V_B + dV_B$$

$$\text{ОТ} \to V_{\text{ОТ}} + dV_{\text{ОТ}}, \qquad \text{ЦМ} \to V_{\text{ЦМ}} + dV_{\text{ЦМ}}.$$

Тождественно:

$$\left(\frac{m_A}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} exp\ exp\left(-\frac{m_A {V_A}^2}{2kT}\right)\left(\frac{m_B}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} exp\left(-\frac{m_B {V_B}^2}{2kT}\right) dV_A dV_B$$

$$dW(V_{\text{ОТН}})dW\left(V_{\text{ЦМ}}\right) = \rho(V_{\text{ОТН}})\rho\left(V_{\text{ЦМ}}\right)dV_{\text{ОТН}}dV_{\text{ЦМ}} =$$

$$= \left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} exp\left(-\frac{\mu_{V_{\text{ОТН}}^2}}{2kT}\right)\left(\frac{m_{\text{ЦМ}}}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} exp\left(-\frac{m_{\text{ЦМ}_{V_{\text{ЦМ}}^2}}}{2kT}\right)^{\frac{3}{2}} dV_{\text{ЦМ}}dV_{\text{ОТН}}.$$

$$dW^*(V_{\text{ОТН}}) = \left(\int_{-\infty}^{\infty} \rho_{\text{ц.м}}dV_{\text{ц.м}}\right)\rho_{\text{отн}}dV_{\text{отн}} = \rho_{\text{отн}}dV_{\text{отн}}$$

$$dV_{\text{отн}} = dV_{x,\text{отн}}dV_{Y,\text{отн}}dV_{Z,\text{отн}} = V^2dV\ sin\ sin\ \theta d\theta d\varphi$$

Интегрируем по всей области распределения:

$$dW(V,\theta,\varphi) = V^2dV\ sin\ sin\ \theta d\theta d\varphi$$

$$dW(V) = \rho(V)V^2dV * \int_0^{\pi} sin\,\theta d\theta * \int_0^{2\pi} d\varphi$$

Получаем распределение по модулю относительной скорости:

$$\frac{dn_B}{n_B} = dW(V) = 4\pi * \rho(V)V^2dV$$

$\pi(r_A + r_B)^2\left(\frac{V^2-V_0^2}{V^2}\right)V\frac{dn_B}{n_B} * n_B$ – количество столкновений $V_{\text{отн}} + dV_{\text{отн}}$.

Распределение по относительной скорости:

$$dr = \pi d^2\left(\frac{V^2 - V_0^2}{V^2}\right)V\left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} exp\left(\frac{\mu V^2}{2kT}\right)V^2 4\pi n_B dV$$

Приводим подобные члены:

$$dr = \pi * \pi^{-\frac{1}{2}}d^2 * (V^2 - V_0^2) * V * \left(\frac{2^{\frac{1}{3}}\mu}{kT}\right)^{\frac{3}{2}} * exp\left(\frac{\mu V^2}{2kT}\right)n_b dV$$

Интегрируем:

$$-\frac{dn_B}{dt} = \int_{V_0}^{\infty} \pi\pi^{-\frac{1}{2}}\,d^2 * (V^2 - V_0^2) * V * \left(\frac{2^{\frac{1}{3}}\mu}{kT}\right)^{\frac{3}{2}} * exp\left(\frac{\mu V^2}{2kT}\right)dV * n_A n_B$$

Замена переменных*:*

$$x = \frac{\mu}{2kT}(V^2 - V_0^2);$$

$$-\frac{\mu V^2}{2kT} = -x + \frac{\mu V_0^2}{2kT}$$

Получается:

$$dx = \frac{\mu}{2kT} 2VdV;$$

$$dV = dx * \frac{kT}{\mu V}$$

Тождественный переход:

$$exp\left(-\frac{\mu V^2}{2kT}\right) = exp\left(\frac{\mu V_0^2}{2kT}\right) * exp\,(-x)$$

$$-\frac{dn_B}{dt} = \int_{V_0}^{\infty} \pi\pi^{-\frac{1}{2}} d^2 \frac{2kT}{\mu} x \left(\frac{2^{\frac{1}{3}}\mu}{kT}\right)^{\frac{2}{3}} \exp(-x) exp\left(\frac{-\mu V_0^2}{2kT}\right) \frac{kT}{\mu} dx * n_A n_B.$$

$$-\frac{dn_B}{dt} = \int_{V_0}^{\infty} \pi\pi^{-\frac{1}{2}} d^2 \frac{2kT}{\mu} x \left(\frac{2^{\frac{1}{3}}\mu}{kT}\right)^{\frac{2}{3}} \exp(-x) exp\left(\frac{-\mu V_0^2}{2kT}\right) \frac{kT}{\mu} dx * n_A n_B.$$

$$-\frac{dn_B}{dt} = \pi d^2 n_A n_B exp\left(\frac{-\mu V_0^2}{2kT}\right)\left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{\frac{1}{2}} \int_0^{\infty} x * \exp(-x)\, dx.$$

$$-\frac{dn_B}{dt} = \pi d^2 n_A n_B exp\left(\frac{-\mu V_0^2}{2kT}\right)\left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{\frac{1}{2}} \int_0^{\infty} x * \exp(-x)\, dx.$$

Формула Траутца-Льюиса:

$$-\frac{dn_B}{dt} = \pi d^2 \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{\frac{1}{2}} exp\left(\frac{-\mu V_0^2}{2kT}\right) n_A n_B.$$

Средняя скорость относительного движения молекул и модуль скорости:

$$r = -\frac{d[B]}{dt} - N_A \pi d^2 \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{\frac{1}{2}} exp\left(\frac{-E_{TAC}}{kT}\right)[A][B]$$

$$-\frac{dn_B}{dt} = \pi d^2 \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{\frac{1}{2}} e^{\frac{E_{TAC}}{RT}}$$

$$E_{TAC} = \frac{\mu V_0^2}{2}[A][B]$$

E_{TAC} − предельная кинетическая энергия относительного движения частиц

$$k_2 = \pi d^2 \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{\frac{1}{2}} e^{\frac{E_{TAC}}{RT}}$$

Возьмем интеграл:

$$\int_0^\infty xe^{-x} = -xe^{-x}|_0^\infty - \int_0^\infty -e^{-x} = e^{-x} = 1.$$

Речь идет о элементарной бимолекулярной реакции, без промежуточных продуктов. Это молекулы идеального газа и для них все скорости считаются по Максвеллу. Молекулы характеризуются радиусом и диаметром.

10.3. Оценка эффективного радиуса молекулы.

Предлагается три варианта:

1. **Коэффициенты диффузии**:

$$r = \frac{kT}{6\pi\eta D}$$

2. **Уравнение Ван-дер-Вальса**:

$$b = 4V_0, r = \left(\frac{3b}{16\pi N_A}\right)^{1/3}.$$

3. **Плотность вещества**:

$$V_0 = \frac{8}{\sqrt{2}}r^3 = \frac{V_{\text{Моль}}}{N_A} = \frac{M}{\rho N_A}.$$

Как связать энергию активации ТАС и энергию активации Аррениуса?

$$E_{TAC}\ E_A = ?$$

$$\frac{d\ ln\ ln\ k}{dT} = \frac{E_A}{dT^2}$$

$$\frac{d\ ln\ ln\ k_{TAC}}{dT} = \frac{d\ ln\ ln\ T}{2dT} - \frac{d\left(\frac{E_{TAC}}{RT}\right)}{dT} = \frac{1}{2T} + \frac{E_{TAC}}{RT^2};$$

$$E_A = \frac{1}{2}RT + E_{TAC}$$

$$-\frac{E_A}{RT} = -\frac{\frac{1}{2}RT + E_{TAC}}{RT^2}$$

$$-\frac{E_A}{RT} = -\frac{\frac{1}{2}RT}{RT} - \frac{E_{TAC}}{RT}$$

$$e^{-\frac{E_A}{RT}} = e^{\frac{1}{2}}e^{-\frac{E_{TAC}}{RT}}$$

$$-\frac{d[B]}{dt} = -\frac{dn_B}{dt}N_A\pi d^2\left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{\frac{1}{2}}e^{-\frac{1}{2}}e^{-\frac{E_A}{RT}}[A][B]$$

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

10.4. Теория активных столкновений.

Теория Траутца-Льюиса не дает ясного представления о том, что такое энергия активации. Единственный вариант расчета – расчет через экспериментальное значение, получаемое через уравнение Аррениуса.

Мы рассматриваем химическую реакцию как столкновение двух шариков. Единственный параметр, характеризирующий всю химию происходящего – это эффективные радиусы частиц.

Сравним результаты расчета с тем, что получается в эксперименте.

ТАС, сравнение с экспериментом. $k = A^* e^{-e/rt}$

Реакция	$A_{эксп}, M^{-1}, s^{-1}$	$A_{теор}, M^{-1}, s^{-1}$	$E_{App}, k/mol$	P
$2NOCl \rightarrow 2NO + Cl_2$	3.2*10^9	1.2*10^{10}	99	0.26
$2ClO \rightarrow Cl_2 + O_2$	1.7*10^7	4.0*10^{10}	2.4	4.2•10^{-4}
$K + Br_2 \rightarrow KBr + Br$	10^{12}	2*10^{11}	0	0.5
$H_2 + C_2H_4 \rightarrow C_2H_6$	2.8*10^5	7.3*10^{11}	180	3.8•10^{-7}
$Cl + HI \rightarrow HCl + I$	2*10^{10}	1.3*10^{10}	2.8±1.1	0.15

$$Z_0 \approx 2.8 * 10^{11} \text{М}^{-1}\text{сек}^{-1} = 2.8 * 10^{14} \text{см}^3\text{моль}^{-1}\text{сек}^{-1}$$

Теория активных столкновений и эксперимент:

$$Z_0 = \pi d^2 \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{\frac{1}{2}} = 5 * 10^{10} - 10^{12}\{[M]^{-1} * s^{-1}\}$$

$$\tau_{1/2} = 2 * 10^{-11} - 10^{-12} s, \qquad E_{TAC} = 0, \qquad [M] = 1$$

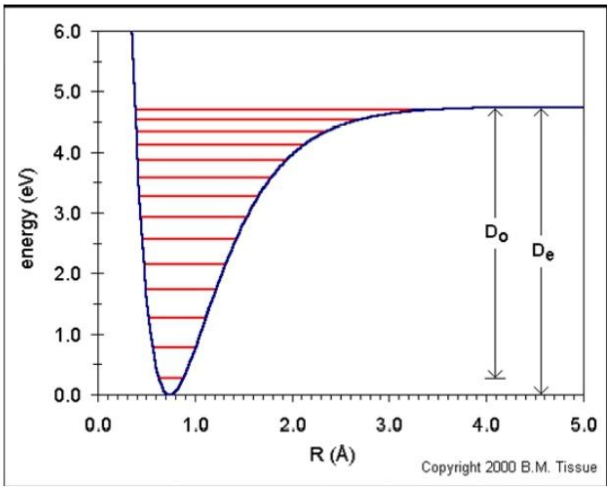


Рис. 10.2. Кривая (Поверхность) потенциальной энергии

$$TAC \rightarrow TAK, \text{ТПС}, \text{ТАС}_\text{К}$$

Теория активированного комплекса, теория переходного состояния, теория абсолютных скоростей.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Все внимание в ТАК будет сосредоточено на том, что происходит после столкновения.

Квантово-механические представления о поверхности потенциальной энергии:

$$A + B \rightarrow \cdots$$

Уравнение Шредингера:

$$Ĥ\Psi = E\Psi$$

$$E = E_{\text{кинет,эл.}} + U_{\text{Э}-\text{Э}} + U_{\text{Я}+\text{Я}} + U_{\text{Я}+\text{Э}}$$

Мы зафиксируем ядра, решим уравнение Шредингера, затем передвинем ядра и снова решим уравнение. В результате получим поверхность потенциальной энергии:

$$E = f(q_1 \ldots . q_2).$$

Для простейшей реакции:

$$AB + C \rightarrow AC + B$$

$$A - B \leftarrow C$$

Система характеризуется расстоянием:
A-B, B-C.

Лекция 11. Вывод основного уравнения ТАК. Трансмиссионный коэффициент.

11.1. Теория активный столкновений.

ТАС основана на классической идее – химическая реакция двух частиц это, прежде всего, их столкновение. Сталкивающиеся молекулы – это шарики.

$$k_{TAC} = \pi d^2 \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{E_{TAC}}{RT}}$$

$\pi d^2 \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{\frac{1}{2}} = Z_0$ – общее количество столкновений двух частиц.

$$E_{TAC} = \frac{mV_0^2}{2}$$

Мы собираемся применять это уравнение для идеальных газов и растворов.

$$E_{TAC} + \frac{1}{2}RT = E_A.$$

$$k_{TAC} = \pi d^2 \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{E_{TAC}}{RT}} P$$

P −стерический фактор. В момент столкновения для прохождения реакции нужна специальная ориентация молекул. Безразмерный параметр.

Формула Сазерленда.

$$d^e_{\text{эф}} = d^2 \left(1 + \frac{\varphi}{T}\right).$$

За счет отталкивания или притяжения частиц друг к другу, в момент соударения или в момент, предшествующий соударению, частицы, которые должны пройти мимо изменят свою траекторию.

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

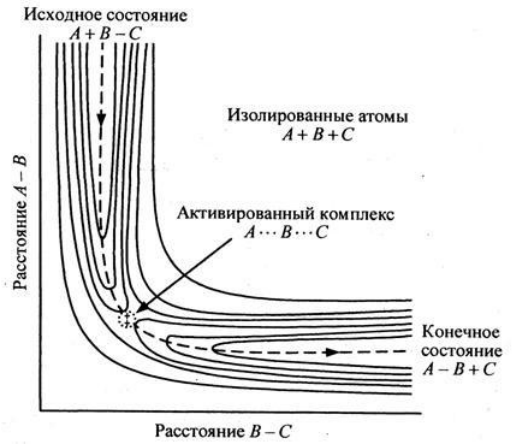


Рис. 11.1. Поверхность потенциальной энергии.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Поверхность потенциальной энергии – это зависимость энергии системы, в которую входят атомы от геометрических параметров.

Выражение для поверхности потенциальной энергии:

$$U = f(q_1 \dots)$$

Есть три частицы, и мы пытаемся представить превращение:

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

Мы будем считать, что в любом варианте в любой момент все три атома лежат в одной прямой. Тогда параметрами решения задачи будут расстояния:

$$r_{(A-B)} \qquad r_{(B-C)}$$

Мы идем от случая, когда A и B на очень маленьком расстоянии, а C далеко и приходим к случаю, когда B и C близко, а A – далеко.

Рассмотрим рис. 11.1. Сверху – очень высокая энергия, а в середине есть некоторая «яма», в которой энергии достаточно низкие. Пунктирная линия – **путь реакции** – некоторая линия на поверхности потенциальной энергии, которая связывает продукты и реагенты. Путь реакции проложен самым выгодным для системы способом – минимальный градиент на каждом шаге.

$$U_0^0 = U = f(q_1 \dots)$$

U_0^0 –энергия, соответствующая минимальным возможным энергиям в системе.

11.2. Теория активированного комплекса.

Рассмотрим путь реакции.

Рис. 11.2. Фрагмент поверхности потенциальной энергии.

Путь реакции идет от реагентов к продуктам.

Активированный комплекс — худшая точка на самом выгодном пути.

Активированный комплекс также называют седловой точкой (Рис. 11.3).

Определение минимума – положительная вторая производная, а по единственному направлению – отрицательная. Отсчет идет от уровня с минимальными квантовыми числами. При квантовом числе равном нулю, получаем нулевую энергию во

всех случаях, кроме колебательного движения. Активированный комплекс ведет себя как нормальная частица, а не как промежуточный продукт.

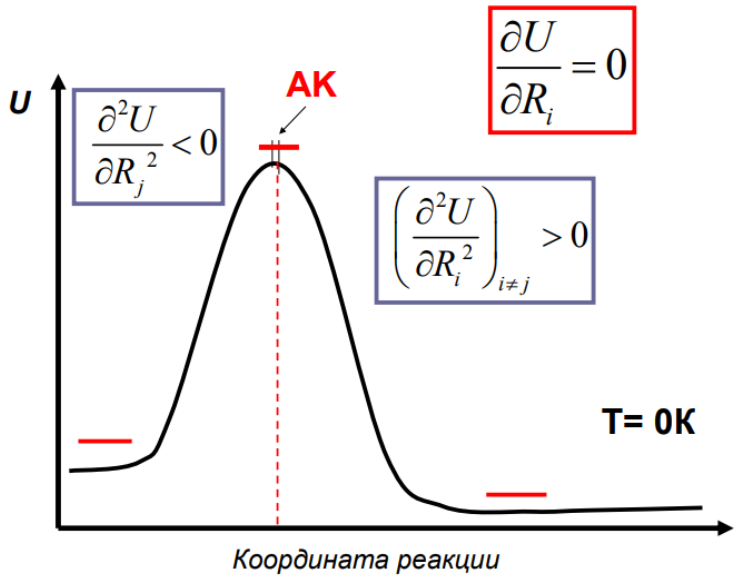


Рис. 11.3. Зависимость энергии системы от координаты реакции. АК – седловая точка.

Активированный комплекс – это конфигурация из:

$$A \ldots B \ldots C.$$

Первое предположение:

$$r = k_2[ABC]_{\smile[AK]}$$

$$ABC \rightarrow^{k_2} \text{продуты}$$

$$K_C \quad [AB][C] = [AK];$$

$$K = \frac{Q^*_{\text{Пост.}} Q^*_{\text{Вр.}} Q^*_{\text{Колеб.}} Q_{\text{Эл.}}}{Q_{AB.} Q_C} e^{-\frac{\Delta H_0^0}{RT}};$$

Энтальпия реакции – разница энергий при абсолютном нуле между реагентами и активированным комплексом.

Обсуждается реакция $AB + C \rightleftarrows ABC$.

Момент инерции считается через геометрию молекулы. Под **геометрией молекулы** понимают положение активированного комплекса на поверхности потенциальной энергии.

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial R^2}\right)^{k_2} \sim \nu_i.$$

Всякая частица, достигшая активированного комплекса, неизбежно превратится в продукты.

$$A \dots B \dots C.$$

При первом же колебании вдоль связи A и B произойдёт разрыв.

Если мы знаем $\nu(\frac{1}{\text{сек}})$ в этой молекуле. Можно предположить:

$$\nu \frac{1}{\text{сек}} = k_2$$

Обозначим число колебаний через n.

Сумма по состояниям:

$$Q_\nu = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{RT}}}$$

$$e^{-\frac{h\nu}{RT}} = \frac{1}{1 - 1 + \frac{h\nu}{KT}} = \frac{KT}{h\nu}$$

Выражение для константы скорости всей реакции ТАК:

$$r = k_2[ABC] = \nu K_c[AB][C] =$$

$$\nu = \frac{Q^*_{\text{Пост.}} Q^*_{\text{Вр.}} Q^*_{\text{Колеб.}}}{Q_{A,B} Q_C} e^{-\frac{\Delta H_0^0 KT}{RT\ h\nu}}$$

Формула Эйринга:

$$\frac{Q^*_{\text{Пост.}} Q^*_{\text{Вр.}} Q^*_{\text{Колеб.}}}{Q_{A,B} Q_C} e^{-\frac{\Delta H_0^0 KT}{RT\ h}}$$

K – постоянная Больцмана.

h – постоянная планка и температура.

T – температура.

С точки зрения ТАК, E_{TAK} – разница между энергиями активированного комплекса и реагентами при абсолютном нуле.

$$E_{TAK} = \Delta H_0^0$$

На практике провести путь реакции очень сложно. Необходимо выбрать правильную систему координат и выбрать реакционную координату.

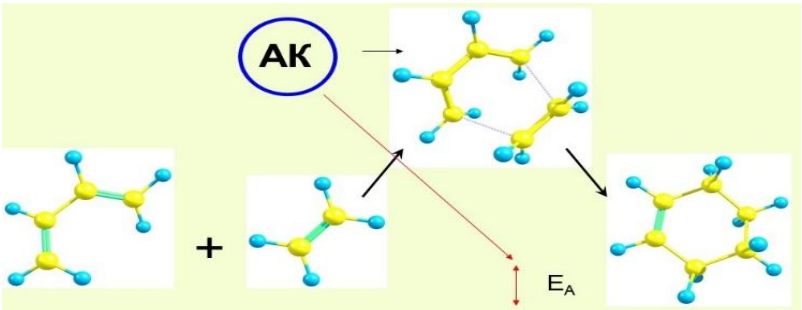


Рис. 11.4. Реакция Дильса – Альдера.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Конфигурация, состоящая из двух частиц – самая невыгодная конфигурация на пути реакции.

Нам не нужно знать весь путь реакции, нужно знать координаты точки продуктов и точки АК. Но посчитать их не просто.

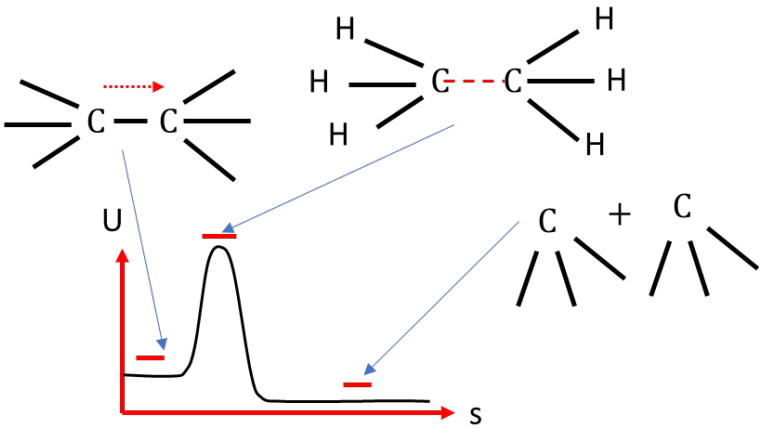


Рис. 11.5. Путь реакции $C_2H_6 \rightarrow 2CH_3$.

C_2H_6 превращается в два радикала. Координата реакции – связь между двумя углеродами. Она доходит до предельной точки – это и есть активированный комплекс.

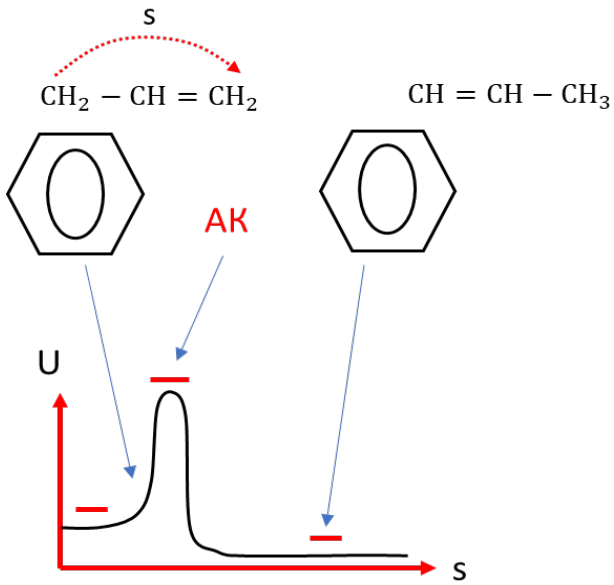


Рис. 11.6. Путь реакции.

Самая невыгодная координата – активированный комплекс – она войдет в расчет.

Физический смысл ТАК:

Ключевой момент – реагенты и активированные комплексы находятся в состоянии равновесия. Квазиравновесие отличается от обычного тем, что нет обратной реакции. Система «катится» в сторону более высоких энергий в результате столкновения. Есть вероятность того, что частица пойдет по пути реакции.

В основе расчета константы равновесия лежит формула:

$$\Delta G_T^0 = -RT\ ln\ ln\ K$$

$$\Delta G_T^0 = \mu_{ABC}^0 - \mu_{AB}^0 - \mu_C^0$$

0 – обозначает, что этот химический потенциал относится к частице активированного комплекса при давлении 1 бар.

$$\frac{RT}{P} = V$$

V - объём в каждой сумме.

$$P = 1$$

$$[AK] = K_C[AB][C]$$

$K_C -$ размерная константа.

$$C = \frac{n}{V}$$

$C -$ концентрация.

В результате, **поступательные суммы** по состояниям будут выглядеть вот так:

$$Q_{C,\text{Моль.}}^0 = \frac{(2\pi mKT)^{\frac{3}{e}}}{h^3}.$$

Рассчет k_2.

$$k_2 \to \nu$$

$k_2 -$ частота колебаний вдоль связи в АК.

Сложность состоит в том, что у активированных комплексов нет одной частоты колебания вдоль пути реакции. Изначально, надо поменять одну колебательную степень свободы в активированном комплексе на поступательную сумму.

$$k_2 \to \frac{1}{\tau_{\text{ср}}}(\text{сек}^{-1})$$

$\tau_{\text{ср}} -$ **среднее время жизни** – время прохождения барьера одной частицей.

Если мы считаем, что барьер плоский:

$$\frac{\sigma}{\nu} = \tau$$

то константа скорости будет $\frac{\underline{\nu}}{\sigma}$.

ν – средняя скорость поступательного движения всей системы.

Будем предполагать, что это средняя скорость одномерного движения.

$$\underline{\nu} = \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2}$$

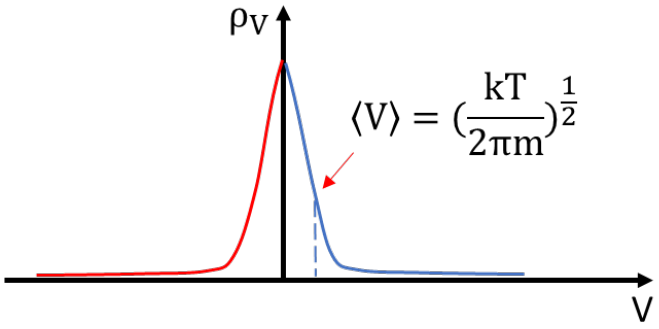


Рис. 11.7. Одномерное движение.

$$\frac{dn_v}{n} = \frac{m}{(2\pi mKT)^{\frac{1}{2}}} e^{-\frac{mv^2}{kT}} dV.$$

Выражение для поступательной суммы по состояниям в расчете на одну степень свободы:

$$Q_{\text{пост.}} = \frac{(2\pi mKT)^{\frac{1}{2}}\delta}{h}.$$

$$\left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2} \frac{1}{\sigma} * \frac{(2\pi mKT)^{\frac{1}{2}}}{h}\delta = \frac{kT}{h}.$$

Выражение для константы для реакции реагентов$\longrightarrow AK$:

$$k = \frac{kt}{h} \frac{Q^*_{\text{пост,С}} Q^*_{\text{вр}} Q^*_{\text{кол}}}{Q_{\text{пост,С}}(AB) Q_{\text{пост,С}}(C) Q_{\text{вр}} Q_{\text{кол}}} e^{-\frac{E_{TAK}}{RT}}$$

$$-\frac{E_{TAK}}{RT} = \Delta H_0^0$$

Рассмотрим полную диаграмму:

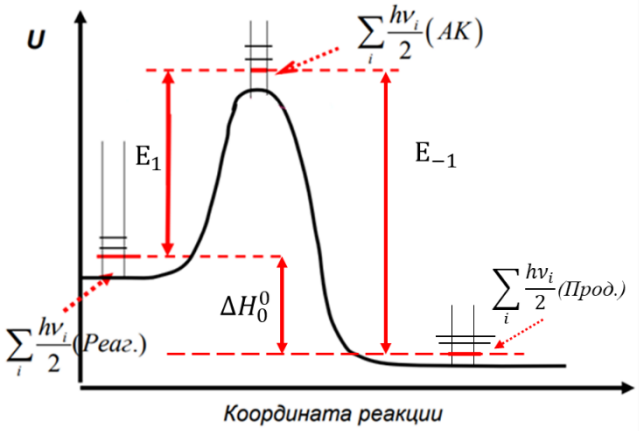


Рис. 11.8. Путь реакции.

На рисунке приводится прямая и обратная реакции.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

ΔH_0^0 −настоящая энтальпия реакции.

Красные линии – линии нулевых квантовых чисел, расчёт идет именно от них.

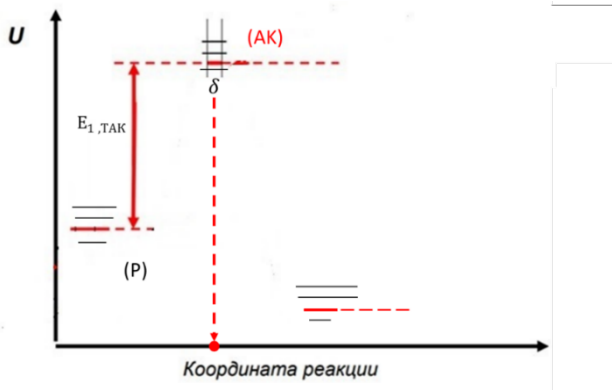


Рис. 11.8. Расчёт константы скорости в ТАК.

Для расчёта нам нужны точка, соответствующая реагентам, точка, соответствующая продуктам и АК.

11.3. Метод функционалов плотности.

Метод функционалов плотности – метод расчёта уравнения Шредингера. Метод расчёта электронной структуры систем многих частиц, применяется для расчёта электронной структуры молекул и конденсированного вещества.

Существуют отклонения от схемы.

Гипотеза: химическая реакция произошла только в том случае, если система достигла вершины барьера и дальше неизбежно катится в продукт.

Существует возможность преодолеть барьер, не достигнув энергии – этот квантово-механический эффект называется **туннельным**.

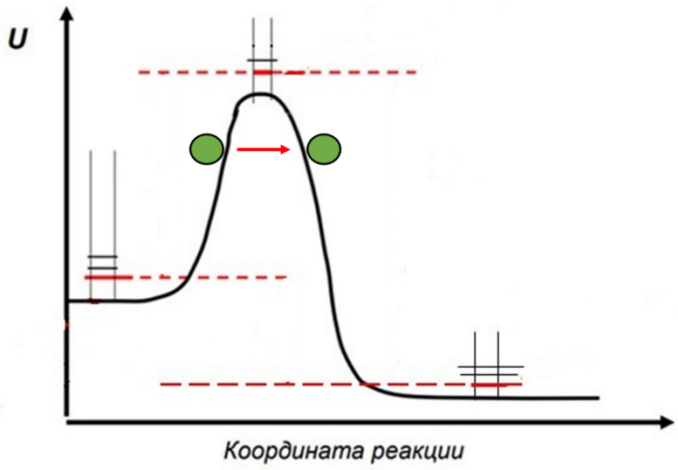


Рис. 11.10. Учёт туннельного эффекта.

Вводится безразмерный трансмиссионный коэффициент:

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

$$\kappa = 1 - \frac{1}{24}\left(\frac{h\nu^{\pm}}{kT}\right)^2 > 1$$

$$(\nu^{\pm}) \sim \left(\frac{d^2U}{dr^2}\right) < 0$$

Трансмиссионный коэффициент к <1.

1) Нарушение условий адиабатичности.

$$CO + \dot{O}_{\cdot} \rightarrow \left(O - C - \dot{O}_{\cdot}\right) \rightarrow (O - C - O)^{\#}$$

2) Избыток энергии на внутренних степенях свободы активированного комплекса.

$$A + B \rightarrow (A - B)^{\#} \rightarrow A + B$$

Пример эксперимента:

$$C_6H_5CH_3 + OH \rightarrow C_6H_5CH_3 + H_2O$$

	$k, M^{-1}s^{-1}$	$A, M^{-1}s^{-1}$	E_{AKT}, kJ
ТАК	**5.7***10^8	**1.4***10^{10}	**13.6**
Эксп	**9.3***10^8	**1.3***10^{10}	**11±2**

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

Лекция 12. Сравнение результатов ТАС и ТАК.

12.1. Итоги прошлой лекции. ТАК.

Бимолекулярная реакция, константа скорости:

$$k_{bi}$$

$$A + B \longrightarrow AK$$

Уравнение Аррениуса:

$$k_{bi} = Ae^{-\frac{E_A}{RT}}$$

Продвинутое уравнение Аррениуса:

$$k_{bi} = A_0 T^m e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

Теория Активных Столкновений:

$$k_{bi} = \pi d^2 \left(\frac{8KT}{\pi m}\right)^{1/2} e^{-\frac{E_{TAC}}{RT}} P$$

Теория Активированного Комплекса:

$$k_{bi} = \frac{kT}{h} \frac{Q^*_{\text{Пост.}} Q^*_{\text{Вр.}} Q^*_{\text{Колеб.}} Q_{\text{Эл.}}}{Q_{A,\text{пост.}} Q_{\text{вр}} Q_{\text{кол}} Q_{\text{эл}}} e^{-\frac{E_{TAK}}{RT}} K$$

$$Q_C^0 = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}$$

Постулаты ТАК

1. Система, достигшая седловой точки (АК), обязательно превратится в продукты.
2. Между реагентами и АК устанавливается термодинамическое равновесие.
3. Система движется по ППЭ вблизи АК, подчиняясь законам классической физики.
4. В ходе химической реакции система находится на одной ППЭ, т.е. не меняет электронного состояния (адиабатичность!).

   Выражение следующее из пункта (1) $r = k_2[AK^{\#}]$

   k_2 – Число частиц в единицу времени.

   Выражение для скорости бимолекулярной реакции (Постулат ТАК, пункт 1.)

$$r = k_2[AK^{\#}]$$

Между реагентами и Активированным комплексом устанавливается равновесие:

$$r = k_2[AK^{\#}] = k_2 K_C [A][B]$$

Произведение константы на две концентрации $[A][B]$, даёт концентрацию активированного комплекса.

$$k_2 = \frac{1}{\tau} = \frac{\nu}{\delta} = \frac{\left(\frac{kT}{2\pi m}\right)}{\delta} \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h} \delta = \frac{kT}{h}$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

$$K \to K_C = \frac{[AK]}{[A][B]} * \frac{RT}{P = 1_{\text{бар}}}$$

У активированного комплекса нет одной частоты колебания, вместо нее есть поступательная сумма по состояниям, которая соответствует движению вдоль пути реакции. Изначально надо поменять одну колебательную степень свободны в активированном комплексе на поступательную сумму.

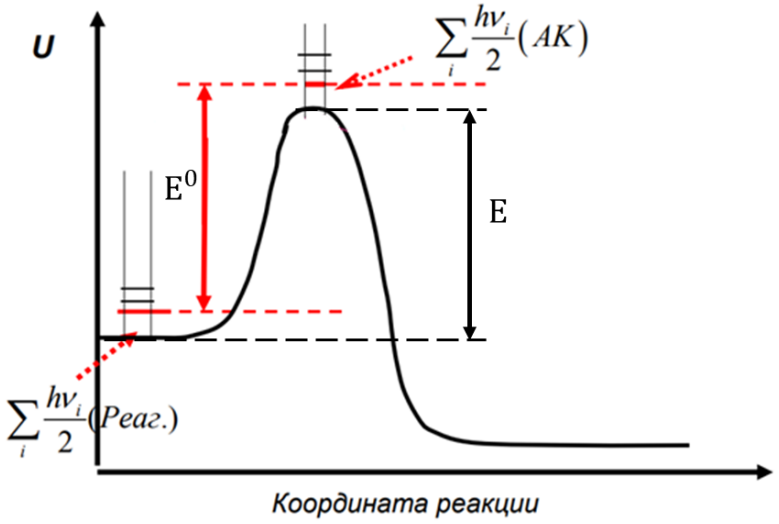


Рис. 12.1. Энергия активации. Поправка на нулевые энергии.

$$E_{TAK} = E_0 = \left(E + \sum \frac{h\nu_j}{2}(AK) - \sum \frac{h\nu_j}{2}(\text{реаг.})\right)$$

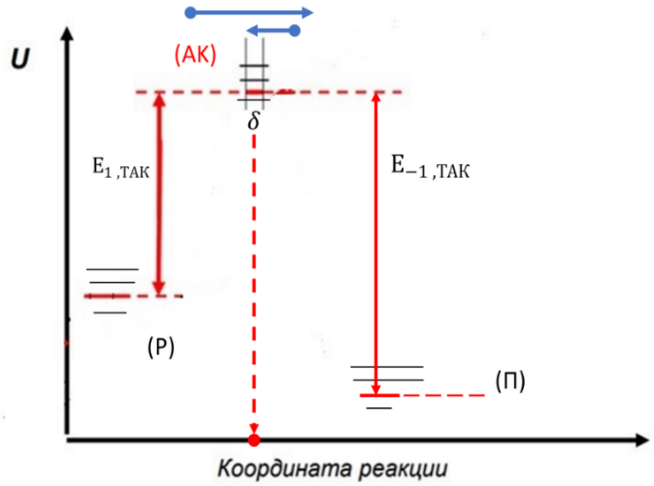


Рис. 12.2. Расчёт констант скорости в ТАК.

Для расчета сумм по состояниям нам нужны параметры активированного комплекса (расстояния между атомами, углы и т.д.)

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

$$r_1 = r_{-1};$$

$$[AK]_1 = [AK]_{-1};$$

Рассмотрим реакцию:

$$A + B \rightarrow^{\text{равновесие}} AK^{\#} \rightarrow \text{Продукты}$$

$$\text{Продукты}^{\uparrow\downarrow} \rightarrow^{\text{равновесие}} [AK^{\#}]_{-1} \rightarrow A + B.$$

– некая конфигурация без одной колебательной степени свободы.

$$[AK]_1 = K_c[A][B] = \frac{Q_{AK}}{Q_A Q_B} e^{\frac{-\frac{\Delta H_0^0}{RT}}{[A][B]}}$$

ΔH_0^0 – Высота барьера.

$$[AK]_{-1} = K_{c-1}[\text{Прод.}]\frac{Q_{AK}}{Q_{\text{Прод.}}} e^{\frac{-\frac{E_{TAK-1}}{RT}}{[\text{Прод.}]}}$$

$$\frac{[AK]_1}{[AK]_{-1}}\frac{[A][B]}{[\text{Прод.}]}.$$

$$\frac{Q_{\text{Прод.}}}{Q_A Q} e^{-\left(\frac{E_{TAK1}-E_{TAK-1}}{RT}\right)} = 1$$

$$E_{TAK1} - E_{TAK-1} = \Delta H_0^0.$$

Нарушение условия адиабаичности.

Рис. 12.3. ППЭ.

Весь пунктирный путь может быть расположен на одной поверхности потенциальной энергии. Волновая функция для этой системы включает в себя реагенты, продукты и АК.

$$CO + O^{\bullet}. \rightarrow (O - C - O^{\bullet}.) \Rightarrow (O - C - O)^{\#} \rightarrow CO_2$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Нет одной поверхности потенциальной энергии, которая бы описала и реагенты, и конечный продукт. Переход с одной поверхности на другую приведет к тому, что константа скорости будет несколько ниже.

12.2. Применение уравнения ТАК.

Энергия активации в ТАК – это разница между уровнями реагента и активированного комплекса. Как она связана с энергией активации Аррениуса:

$$E_{TAK} \to E_A$$

$$\frac{d\ ln\ ln\ k_{эк.}}{dT} = \frac{E_A}{kT^2} = \frac{d\ ln\ ln\ k_{TAK}}{dT}$$

$$k_{bi,TAK}\frac{kT}{h}\frac{Q^{\#}_{Пост.}Q^{\#}_{Вр.}Q^{\#}_{Колеб.}Q^{\#}_{Эл.}}{Q_AQ_B}e^{-\frac{E_{TAK}}{RT}}$$

$$Q_A, Q_B, Q^{\#}_{Пост.} \to T^{3/2}$$

$$Q^{\#}_{Вр.} \to T^{3/2} \text{или } T^1$$

Рассмотрим сложный случай: АК – нелинейный; молекулы – нелинейные; колебательными и электронными степенями свободы пренебрегаем.

$$ln\ k_{bi} = ln\ const + ln\ T + 3/2 ln\ T + 3/2\ ln\ ln\ T$$

$$-3/2\ ln\ T - 3/2\ ln\ T - 3/2\ ln\ T - 3/2\ ln\ T$$

$$-\frac{E_{TAK}}{RT} = -3\ ln\ T + ln\ T - \frac{E_{TAK}}{RT}.$$

$$\frac{E_A}{RT^2} = \frac{E_{TAK}}{RT^2} - \frac{2RT}{RT^2} = E_A - E_{TAK} - 2RT.$$

$$E_A - E_{TAC} + 1/2RT$$

Рассмотрим простой случай: два атома сталкиваются и неизбежно активированный комплекс – линейная двух атомная частица.

$$ln\ k_{bi} = ln\ const\ + ln\ T^{3/2} + ln\ T - \frac{3}{2} ln\ T - 3/2 ln\ T - \frac{E_{TAK}}{RT} + 1/2RT$$

$ln = const$ – не зависит от температуры.

$$\frac{E_A}{RT^2} = \frac{E_{TAK}}{RT^2} + 1/2\frac{RT}{RT^2}$$

Сравним выражения для константы равновесия:

$$k_{TAC} = \pi d^2\left(\frac{8KT}{\pi\mu}\right)^{1/2} e^{-\frac{E_{TAC}}{RT}}$$

$$k_{TAK} = \frac{k_bT}{h}\frac{Q^{*}_{Пост.}Q^{*}_{Вр.}}{Q_{A,пост.}Q_{B,пост.}}e^{-\frac{E_{TAC}}{RT}}$$

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

$$E_{TAC} = E_{TAK}$$

Суммы по состояниям:

$$\frac{kT}{h}\frac{(2\pi(m_A+m_B)kT)^{3/2}h^6\frac{8\pi^2IKT}{h^2}}{h^3(2\pi m_A kT)^{3/2}(2\pi m_B kT)^{3/2}} = \pi d^2(\frac{8kT}{\pi\mu})^{1/2}e^{-\frac{E_{TAC}}{RT}}$$

I – момент инерции двухатомной частицы, состоящей из атомов A и B

$$I = \mu d^2$$

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

Оценим стерический множитель, чтобы понять откуда он берется и каким образом ТАС его объясняет.

ТАС, сравнение с экспериментом. $k = A^* e^{-e/rt}$

Реакция	$A_{\text{эксп}}, M^{-1}, s^{-1}$	$A_{\text{теор}}, M^{-1}, s^{-1}$	$E_{\text{App}}, kJ/mol$	P
$2NOCl \rightarrow 2NO + Cl_2$	10^{10}	$6.3*10^{10}$	103	0.16
$2ClO \rightarrow Cl_2 + O_2$	$6.3*10^{7}$	$4.0*10^{10}$	0	$1.6•10^{-3}$
$K + Br_2 \rightarrow KBr + Br$	10^{12}	$2*10^{11}$	0	5
$H_2 + C_2H_4 \rightarrow C_2H_6$	$1.3*10^{6}$	$7.3*10^{11}$	180	$1.8•10^{-5}$
$Cl + HI \rightarrow HCl + I$	$1.2*10^{11}$	$1.3*10^{11}$	2.8±1.1	≈ 1

Рассмотрим реакцию:

$$H_2 + C_2H_4 \rightarrow C_2H_6$$

$$k_{bi} = \frac{kT}{h}\frac{Q^{\#}_{\text{Пост.}}Q^{\#}_{\text{Вр.}}Q^{\#}_{\text{Колеб.}}Q^{\#}_{\text{Эл.}}}{Q_{\text{Пост.}H_2}Q_{\text{Пост.}C_2H_4}Q_{\text{Вр.}H_2}Q_{C_2H_4.}}e^{-\frac{E_{TAK}}{RT}}$$

$$\pi d^2(\frac{8kT}{\pi\mu})^{1/2} \sim \frac{kT}{h}\frac{Q^{\#}_{\text{Пост.}}Q^{\#}_{\text{Вр.}}}{Q_{\text{Пост.}H_2}Q_{\text{Пост.}C_2H_4}}$$

Для средней частицы в расчете на одну степень свободы:

$$Q_{\text{Вр.}} \approx 100.$$

Колебательные степени свободы при средних температурах:

$$Q_{\text{Колеб.}} \approx 1.$$

$$\frac{Q_{\text{Вр.}}}{Q^2_{\text{Вр.}}Q^3_{\text{Вр.}}} = Q^{-4}_{\text{Вр.}}$$

12.3. Уравнение Аррениуса.

Рассмотрим уравнение Аррениуса:

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

$$k = Ae^{-\frac{E_A}{RT}} \sim A_0 T e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

Рассмотрим случай, АК – нелинейный, два реагента – нелинейные:

$$A + B \rightarrow AK$$

$$k_{bi} \sim \frac{kT}{h} \frac{T^{3/2}T^{3/2}}{T^{3/2}T^{3/2}T^{3/2}T^{3/2}} e^{-\frac{E_{\text{ТАК}}}{RT}}$$

$$E_{\text{ТАК}} = E_{\text{A}} + lRT$$

$$k_{bi} \sim \frac{kT}{h} \frac{T^{3/2}T^{3/2}}{T^{3/2}T^{3/2}T^{3/2}T^{3/2}} e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

$$\frac{T}{T^3} = T^{-2}$$

$$k \sim T^{-3} e^{-\frac{E_{Arr}}{RT}}$$

Как ТАК объясняет изотопный кинетический эффект.

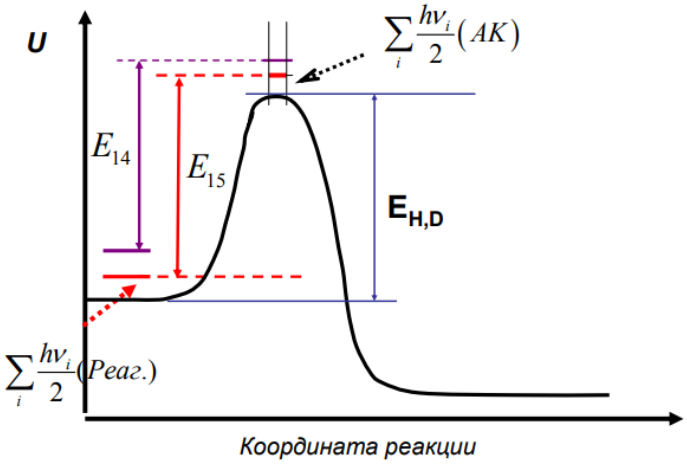


Рис. 12.4. Кинетический изотопный эффект.

$$D + H_2 \longrightarrow^{k_D} DH + H,$$

$$H + D_2 \longrightarrow^{k_H} DH + D$$

$$k_D / k_H \approx 10$$

Отношение двух констант будет выглядеть следующим образом:

$$\frac{k_D}{k_H} = \frac{Q^{\#}_{D,\text{Пост.}} Q_{\text{Вр.}} Q_{\text{Колеб.}D}}{Q_{\text{Пост.}H} Q_{\text{Пост.}H} Q_{\text{Колеб.}H}} \frac{Q_H Q_{D_2}}{Q_D Q_{H_2}} \frac{e^{-\frac{E_{\text{ТАК}}}{RT}}}{e^{-\frac{E_{\text{ТАК}}}{RT}}}$$

Для двух реакций энергия активации $E_{\text{ТАК}}$ разная. Все три сомножителя меняются при переходе от одной изотопной реакции к другой.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Лекция 13. Термодинамический и вариационный варианты ТАК.

13.1. Итоги прошлой лекции.

Уравнения для константы скорости химической реакции:

$k = Ae^{-\frac{E_A}{RT}}$ – уравнение Аррениуса.

$k = A_0 T^m e^{-\frac{E_A}{RT}}$– продвинутое уравнение Аррениуса.

$k_{bi} = \pi d^2 \left(\frac{8KT}{\pi\mu}\right)^{1/2} e^{-\frac{E_{TAC}}{RT}} P$ –уравнение для бимолекулярной реакции в ТАС.

$k_{bi} = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^{\#}_{AK}}{Q_A Q_B} e^{-\frac{E_{TAK}}{RT}} K$ – уравнение в ТАК.

$P \leq 10^{-7}$ – значение стерического фактора можно объяснить, если считать, что в знаменателе $\frac{Q^{\#}_{AK}}{Q_A Q_B}$ очень большие числа. Так же за счёт этого знаменателя объясняется небольшое значение P.

$$E_A E_{TAK} - 2RT$$

$$\Delta H_0^0 = \Delta U_0^0$$

$$A + B \rightarrow AK^{\#}$$

$$\Delta U_T^0 = \Delta U_0^0 + \int_0^T \Delta C_V = -2RT$$

Определить: $\Delta C_V = \Delta C_V(AK) - C_V(A) - C_V(B)$.

На каждую поступательную или вращательную степень свободы будет вклад в теплоёмкость1/2R.

Определения простой реакции:

1) Реакция, в которой не обнаружено никаких промежуточных продуктов.
2) Нет необходимости вводить какие-то промежуточные продукты.
3) Это реакция, которая идёт через один активированный комплекс.

$$k_{bi} = k_2[AK^{\#}] = k_2 K_C [A][B]$$

По идее вот эту константу K_C описываем с помощью сумм по состоянию, но так как мы в растворе – сделать этого не можем. Работаем с k_2.

k_2 мы получили из $\frac{\left(\frac{KT}{\pi m}\right)^{1/2}}{\delta} = \frac{\nu}{\delta} * \left(\frac{2\pi m_A kT}{h}\right)^{\frac{1}{2}} \delta = \frac{kT}{h}$

Масса активированного комплекса:

$$m_{AK} = m_A + m_B$$

$$k_{bi} = k_2[AK^{\#}] = k_2 K_C [A][B] = \frac{k_B T}{h} K_C^{\#} [A][B]$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

$$k_{bi} = \frac{k_B T}{h} K_C^{\#}$$

$$K_C^{\#} = K$$

$$\frac{\frac{P_{AK}}{P^0}}{\frac{P_A}{P_0}\frac{P_B}{P_0}} = K$$

$$k_{bi} = \frac{k_B T}{h} K_C^{\#} = \frac{k_B T}{h} K^{\#} * \left(\frac{RT}{P_0 = 1_{\text{бар}}}\right)$$

$$K^{\#} = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}}$$

ΔG^0 – стандартная энергия Гиббса в химической реакции (Энергия Гиббса активации).

$$\frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} \left(\frac{RT}{P_0 = 1_{\text{бар}}}\right) = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta H^{0\#}}{RT}} e^{\frac{\Delta S^{0\#}}{R}} \left(\frac{RT}{P_0 = 1_{\text{бар}}}\right)$$

$-\frac{\Delta H^0}{RT}$ – энтальпия активации.

$\frac{\Delta S^{0\#}}{R}$ – энтропия активации.

$$E_A = \Delta H^{0\#} + 2RT$$

Предполагается, что энтальпия и энтропия активации не зависят от температуры.

Химический потенциал для активированного комплекса записывается как для обычного идеального газа:

$$\mu_{AK} = \mu_1^0 + RT\ ln\ ln\ \frac{P_{AK}}{P = 1_{\text{бар}}}$$

$$e^{-\frac{\Delta H^0}{RT}} = e^{-\frac{E_A{}^0}{RT}} e^2.$$

В итоге получим:

$$k_{bi} = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{E_A{}^0}{RT}} e^2 \left(\frac{RT}{P_0 = 1_{\text{бар}}}\right) e^{\frac{\Delta S^{0\#}}{R}}.$$

$$k_{bi} = \pi d^2 \left(\frac{8KT}{\pi\mu}\right)^{1/2} e^{-\frac{E_{TAK}}{RT}} P.$$

После сокращения получим:

$$P = LT^{3/2} e^{\frac{\Delta S^{0\#}}{R}}$$

$$\Delta S = -82 \frac{J}{mol\ grad}.$$

$$P = 1.$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

13.2. Термодинамический вариант ТАК.

Термодинамический вариант ТАК используется в тех случаях, когда нет возможности построить ППЭ и использовать в полном объеме статистические уравнения для расчета константы равновесия образования активированного комплекса. Такая проблема возникает, например, при рассмотрении реакций в растворах. Термодинамический вариант ТАК не предлагает независимых способов определения энтальпии и энтропии активации. Энтальпию активации можно оценить, зная Аррениусовскую, опытную энергию активации.

$$\mu = M^0 + RT\ ln\ ln\ \frac{[C]}{[C_0 = 1_n]}.$$

$$\frac{[AK^{\#}]}{[A][B]} = K_C^{\#} = K_{0,C}^{\#}\frac{1}{C_0}$$

$K_{0,C}^{\#}$ – безразмерная константа равновесия.

$[AK^{\#}]$ – размерная константа равновесия.

$$k_{bi} = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G_T^0}{RT}} \frac{1}{C_0} = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta H^0}{RT}} e^{-\frac{\Delta S^0}{R}} \frac{1}{C_0}$$

$$\Delta H^0 + RT = E_A$$

Динамический вариант ТАК:

$$2C_2H_4 \rightarrow C_4H_8$$

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^{\neq}{}_p}{R}} e^{\frac{\Delta H^{\neq}{}_p}{RT}} \frac{RT}{p^0 = 1\text{бар}} = e^2 \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^{\neq}{}_p}{R}} e^{\frac{E_{Arr}}{RT}} \frac{RT}{1\text{бар}}.$$

$$\Delta H = 2RT = E_{Arr}$$

$$\Delta S^{\neq}{}_p = \Delta S^0$$

$$k_{\text{эксп}} \approx k_{\text{теор}}\ (20\%)$$

Термодинамический ТАК:

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S_0^{\neq}}{R}} e^{\frac{\Delta H_{0,c}^{\neq}}{RT}}$$

$$\Delta H_{0,c}^{\neq} + RT = E_{Arr}$$

Современный вариант ТАК:

$$E_{TAK} \rightarrow \Delta G_T^0$$

13.3. Мономолекулярные реакции.

Активированный комплекс в газах.

$$k_{\text{моно}} \frac{k_B T}{h} = \frac{Q_{AK}^{№}}{Q_A} e^{-\frac{E_{TAC}}{RT}}$$

Если $A \rightarrow A^* \rightarrow$ П – суммы по состояниям могут быть одинаковые.

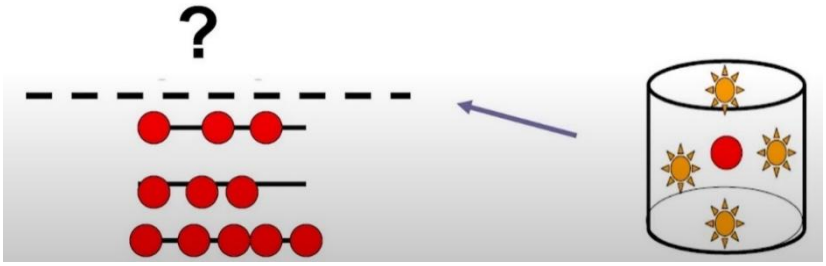


Рис. 13.1. Откуда берётся энергия для мономолекулярной реакции.

В рамках теории активных столкновений, мы понимаем, что есть некоторый барьер, который должна перейти молекула для того, чтобы превратиться в продукт. Обозначим пунктирной линией (Рис. 13.1.)

$$n_i = n * \frac{e^{-\frac{E_i}{kT}}}{Q_{\text{кол}}};$$

$$E_i = h\nu_k \left(v_i + \frac{1}{2}\right).$$

Схема Линдемана для мономолекулярной реакции:

$$A \rightarrow \text{прод.}$$

После столкновения образуется возбужденная молекула A^* и невозбужденная A.

$$A + A \rightarrow^{k_1} A^* + A$$

Столкновение возбужденной и невозбужденной может разрядить обе молекулы.

$$A + A^* \rightarrow^{k_2} A + A$$

Только возбуждённые молекулы превращаются в продукт.

$$A^* \rightarrow \text{Продукт.}$$

Предположения Боденштейна о стационарной концентрации:

$$\frac{d[A^*]}{dt} = 0 = k_1[A]^2 - k_2[A^*][A] - k_3[A^*]$$

$$[A^*] = \frac{k_1[A]^2}{k_2[A] + k_3};$$

$$r = \frac{k_3 k_1[A][A]}{k_2[A] + k_3} = k_{\text{эф}}[A]$$

Эффективная константа:

$$\frac{k_3 k_1[A]}{k_2[A] + k_3}.$$

Первый вариант:

$$\frac{k_3 k_1[A]}{k_2[A] + k_3} = k_1[A]$$

Или:

$$k_1[A][A] = k_1[A]^2$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Эффективная константа в предельном:

$$k_\infty \frac{k_3 k_1}{k_2}.$$

Как будет зависеть эффективная константа от концентрации $\frac{1}{k_{эф}}$.

$$\frac{1}{k_{эф}} = \frac{1}{k_\infty} + \frac{1}{k_1}\frac{1}{[A]}$$

Угловой коэффициент такой зависимости должен дать k_1.

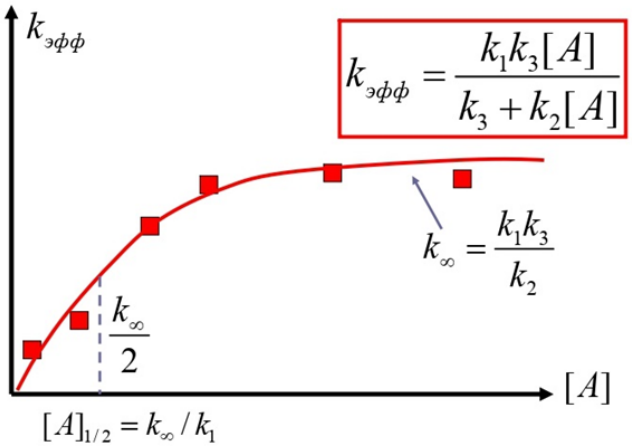


Рис. 13.2. Схема Линдемана.

Линейный режим в начале выходит на постоянное значение эффективной константы.

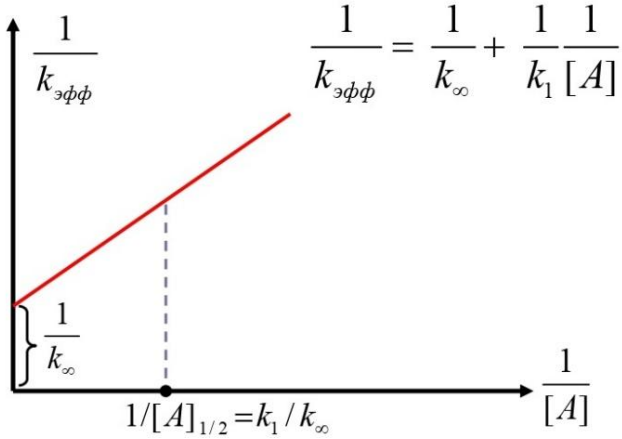


Рис. 13.3. Схема Линдемана.

Эффективная константа равна половине k_∞.

k_1 – константа бимолекулярной реакции.

$$k_1 = \pi d^2 \left(\frac{8KT}{\pi\mu}\right)^{1/2} e^{-\frac{E_{TAC}}{RT}} P$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

Весь этот расчёт должен приводить (по мнению Линдемана) к сильно завышенной величине k_1.

$$k_1(\text{расчёт}) > k_1(\text{Экспиремент})$$

Обратим внимание: $k_1 > k_{\text{эф.}}$

Кинетическая энергия столкновений должна быть больше, чем барьер. У Линдемана получилось, что медленные частицы сталкиваются, но барьер все равно преодолевают. Дело в том, что для преодоления барьера может использоваться не только кинетическая энергия столкновения, но и другие.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

Лекция 14. Поправка Хиншельвуда. Мономолекулярные реакции в ТАК.

14.1. Итоги прошлой лекции.

Уравнения для константы скорости химической реакции:

$k = Ae^{-\frac{E_A}{RT}}$ – уравнение Аррениуса.

$k = A_0 T^m e^{-\frac{E_A}{RT}}$– продвинутое уравнение Аррениуса.

$k_{bi} = \pi d^2 \left(\frac{8KT}{\pi\mu}\right)^{1/2} e^{-\frac{E_{TAC}}{RT}} P -$ уравнение для бимолекулярной реакции в ТАС.

$k_{bi} = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^{\#}_{AK}}{Q_A Q_B} e^{-\frac{E_{TAK}}{RT}} K -$ уравнение в ТАК.

Если $e^{-\frac{E_A}{kT}}$ – в расчёте на молекулу.

Если $e^{-\frac{E`_A}{RT}}$ – в расчёте на моль.

$$\frac{RT}{h} * K_c^{\#}$$

$$K_c^{\#} = \frac{[AK^{\#}]}{[A][B]}$$

Для газа:

$$k_{bi} = \frac{RT}{h} e^{-\frac{\Delta G_T^{0\#}}{RT}} \left(\frac{RT}{P = 1\text{бар}}\right) = \frac{RT}{h} e^{\frac{\Delta S_0^{\neq}}{R}} e^{\frac{\Delta H_{0,c}^{\neq}}{RT}} \left(\frac{RT}{P = 1\text{бар}}\right)$$

Для растворов:

$$k_{bi} = \frac{RT}{h} \frac{1}{C_0} e^{\frac{\Delta G^{\neq^*}}{RT}} = \frac{RT}{h} \frac{1}{C_0} e^{\frac{\Delta H^{\neq^*}}{RT}} \frac{1}{C_0} e^{\frac{\Delta S^{\neq^*}}{R}} \frac{1}{C_0}$$

$$P = 1\text{бар} \rightarrow C_0 = 1M.$$

$$C_0 RT = P'$$

$$k_{bi} = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta G_C^{0\#}}{RT}} \frac{1}{C_0} = \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta G_P^{0\#}}{RT}} \left(\frac{RT}{P^0}\right)$$

$$\Delta G_C^{0\#} = \Delta G_P^{0\#} - RT\ ln\ ln\ \frac{RTc_0}{P}.$$

Сравним энтальпии:

$$\Delta H_C^{0\#} - \Delta H_P^{0\#}$$

$$\Delta S_C^{0\#} = \Delta S_P^{0\#} + R\ ln\ ln\ \frac{C_0 RT}{P^0}.$$

Мономолекулярные реакции Линдемана:

$$A \rightarrow \text{прод.}$$
$$A + A \rightarrow^{k_1} A^* + A$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

$$A^* + A^* \rightarrow^{k_2} A + A$$

$$A^* \rightarrow^{k_3} B$$

$$r = \frac{k_3 k_1 [A][A]}{k_2[A] + k_3}$$

$$r = k_3[A]^*$$

См. Рис. 13.2. Схема Линдемана.

$$k_\infty = \frac{k_3 k_1}{k_2}$$

$$k_1 = \pi d^2 \left(\frac{8KT}{\pi\mu}\right)^{1/2} e^{-\frac{E_{TAC}}{RT}}$$

$$k_{эф} < k_1[A]$$

E_{TAC} – можно взять только из теории Аррениуса.

$$\frac{d\ ln\ ln\ k_{эф}}{dT} = \frac{d\ ln\ ln\ k_1}{dT}$$

При любой температуре $[A]$ – постоянная.
k_3, k_2 – не зависят от температуры.

$$k_{эф} \ll k_1[A]$$

$$k_1 = \pi d^2 \left(\frac{8KT}{\pi\mu}\right)^{1/2} e^{-\frac{E_{TAC}}{RT}} P.$$

$$P < 1$$

См. Рис. 13.3. Схема Линдемана.
При достаточно высоких концентрациях реакция будет развиваться достаточно медленно.

$$\text{Цис} \rightarrow \text{транс бутен} - 2$$

$$[A]_{1/2} = 2 * 10^2 M\ (\text{теор.}); \qquad 8 * 10^{-7} M\ (\text{экс.})$$

Оказалось, в природе все наоборот.

14.2. Теория ЛХ РРКМ (Линдеман, Хиншельвуд, Райс, Рамспергер, Кассель, Маркус)

В этом случае, не будет стерического фактора $P < 1$. Появится сомножитель «С».

$$k_1 = \pi d^2 \left(\frac{8KT}{\pi\mu}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{E_{TAC}}{RT}} \text{C}$$

Рассмотрим уравнение ТАС:

$$k_1 = Z_0 e^{-\frac{E_{TAC}}{RT}}$$

$e^{-\frac{E_{TAC}}{RT}}$ – вероятность, что при столкновении произойдёт химическая реакция.

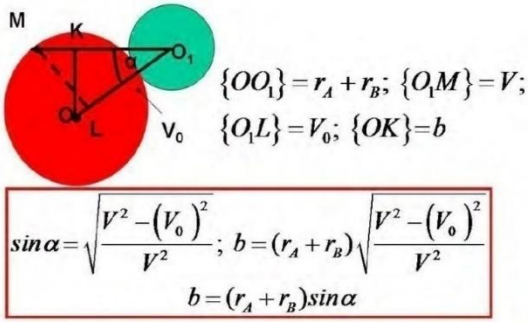


Рис. 14.1. Столкновение шаров и химическая реакция.

Вероятность прохождения реакции зависит от кинетической энергии столкновения двух частиц.

Поправка Хиншельвуда:

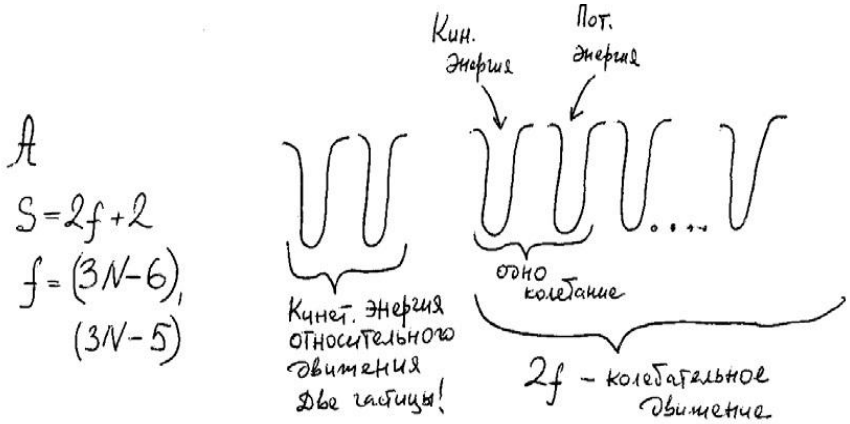


Рис. 14.2. Поправка Хиншельвуда.

$$dw(\varepsilon) = \left(\frac{1}{\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} exp\ exp\ \left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)\varepsilon^{\frac{1}{2}}\, d\varepsilon$$

$$n_i = n * \frac{e^{-\frac{E_i}{kT}}}{Q_{\text{кол}}};\ E_i = h\nu_k\left(v_i\frac{1}{2}\right).$$

Нужно чтобы у двух сталкивающихся частиц был некоторый запас энергии, необходимый для того, чтобы одна из частиц возбудилась. Для возбуждения можно использовать не только кинетическую энергию, а еще колебательную энергию или вращтельную энергию. Идея Хиншельвуда объясняется «ящиками» из которых можно черпать эту энергию. Хиншельвуд добавляет «ящики» - колебательные степени свободы одной из молекул (Рис. 14.2.). Хиншельвуд считал, что в каждом из ящиков распределение по энергии самое простое – распределение по поступательной кинетической энергии.

$$A \rightarrow A^*$$

Первый ящик: вероятность распределения по энергиям при одномерном поступательном движении:

$$dw(\varepsilon_1) = \frac{1}{(\pi kT)^{\frac{1}{2}}} e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} {\varepsilon_1}^{-1/2} d\varepsilon$$

Второй ящик (Вероятность):

$$dw(\varepsilon_2) \ldots$$

Вероятность $\varepsilon_1 + \varepsilon_2$:

$$dw(\varepsilon_1) dw(\varepsilon_1) \rightarrow$$

Вероятность:

$$dw(\varepsilon_1) dw(\varepsilon_1) \rightarrow \varepsilon = E_{TAC?}$$

14.3. Поправка Хиншельвуда.

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \varepsilon$$

$$dw(\varepsilon_1) dw(\varepsilon_2) = \left(\frac{1}{\pi kT}\right) exp\ exp\ \left(\frac{\varepsilon_1}{kT}\right) {\varepsilon_1}^{-\frac{1}{2}}\ exp\ exp\ \left(-\frac{\varepsilon_2}{kT}\right)\ {\varepsilon_2}^{-\frac{1}{2}} d\varepsilon_1 d\varepsilon_2$$

Задаем сумму энергий и меняем переменные:

$$dw(\varepsilon_1) dw(\varepsilon) = \left(\frac{1}{\pi kT}\right) exp\ exp\ \left(\frac{\varepsilon_1}{kT}\right) {\varepsilon_1}^{-\frac{1}{2}}\ exp\ exp\ \left(-\frac{\varepsilon - \varepsilon_1}{kT}\right)\ (\varepsilon - \varepsilon_1)^{-\frac{1}{2}} d\varepsilon_1 d\varepsilon$$

$$dw(\varepsilon) = \left(\frac{1}{\pi kT}\right) \left(\int_0^{\varepsilon} {\varepsilon_1}^{-\frac{1}{2}} (\varepsilon - \varepsilon_1)^{-\frac{1}{2}}\, d\varepsilon_1 \right) d\varepsilon$$

$$\int_0^{\varepsilon} {\varepsilon_1}^{-\frac{1}{2}} (\varepsilon - \varepsilon_1)^{-\frac{1}{2}}\, d\varepsilon_1 = \pi$$

$$dw(\varepsilon) = \left(\frac{1}{kT}\right) exp\ exp\ \left(-\frac{\varepsilon_1}{kT}\right) d\varepsilon$$

$$w(\varepsilon \geq \varepsilon_K) \int_{\varepsilon_K}^{\infty} \left(\frac{1}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\varepsilon_{\mathrm{K}}}{kT}\right) d\varepsilon = -\exp\left(-\frac{\varepsilon_{\mathrm{K}}}{kT}\right)\Big|_{\varepsilon_K}^{\infty} = -0 + \exp\left(-\frac{\varepsilon_{\mathrm{K}}}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\varepsilon_{\mathrm{K}}}{kT}\right)$$

Получаем:

$$w = e^{\frac{\varepsilon_1}{kT}} - e^{\frac{\varepsilon_{\mathrm{TAC}}}{RT}}$$

Если мы возьмем количество ящиков *S*:

$$dw(\varepsilon) = \left(\frac{1}{\pi kT}\right)^{\frac{S}{2}} exp\ exp\ \left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) *$$

$$*\left(\int\limits_{\varepsilon\leq\varepsilon_1+\cdots..} \ldots.. \int\limits_{\leq\varepsilon+d\varepsilon} \varepsilon_1{}^{-\frac{1}{2}}\varepsilon_2{}^{-\frac{1}{2}} \ldots \varepsilon_{S-1}{}^{-\frac{1}{2}} (\varepsilon - \varepsilon_1 \ldots - \varepsilon_{S-1})^{-\frac{1}{2}} d\varepsilon_1 d\varepsilon_2 .. d\varepsilon_{S-1}\right) d\varepsilon$$

$$w(\varepsilon \geq \varepsilon_K) = \int\limits_{\varepsilon_K}^{\infty} \left(\frac{1}{\pi kT}\right)^{\frac{S}{2}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) *$$

$$\left(\int\limits_{\varepsilon\leq\varepsilon_1+} \ldots.. \int\limits_{\leq\varepsilon+d\varepsilon} \varepsilon_1{}^{-\frac{1}{2}}\varepsilon_2{}^{-\frac{1}{2}} \ldots \varepsilon_{S-1}{}^{-\frac{1}{2}} (\varepsilon - \varepsilon_1 \ldots - \varepsilon_{S-1})^{-\frac{1}{2}} d\varepsilon_1 d\varepsilon_2 .. d\varepsilon_{S-1}\right) d\varepsilon$$

Решение:

$$w(\varepsilon \geq \varepsilon_K) = \left(\frac{1}{\left(\frac{S}{2}-1\right)!}\left(\frac{\varepsilon_K}{kT}\right)^{\frac{S}{2}-1} \ldots + \frac{1}{\left(\frac{S}{2}-\frac{S}{2}\right)}\left(\frac{\varepsilon_K}{kT}\right)^{\frac{S}{2}-\frac{S}{2}}\right) * exp\ exp\ \left(-\frac{\varepsilon_K}{kT}\right)$$

$$w(\varepsilon \geq \varepsilon_K) = \left(\frac{1}{\left(\frac{S}{2}-1\right)!}\left(\frac{\varepsilon_K}{kT}\right)^{\frac{S}{2}-1}\right) exp\ exp\ \left(-\frac{\varepsilon_K}{kT}\right)$$

Реакции	$E_{App,kJ}$	$S_{[A]1/2!}$	$3n-6$
$N_2O \rightarrow N_2 + O$	251	4	3
$H_2O_2 \rightarrow 2OH$	201	12	6
$C_6H_5Cl \rightarrow C_2H_4 + HCl$	201	16	30

$$k_1 = Z_0\left(\left[\left(\frac{S}{2}-1\right)!\right]^{-1}\left(\frac{\varepsilon_K}{kT}\right)^{\frac{S}{2}-1}\right) exp\ \left(-\frac{\varepsilon_K}{kT}\right)$$

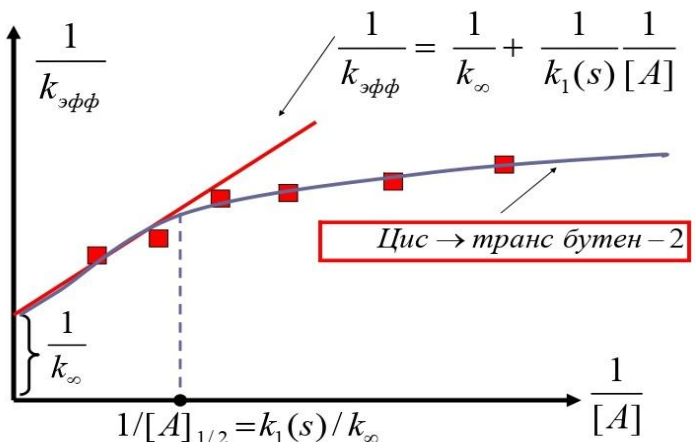


Рис. 14.3. Модель Линдемана – Хиншельвуда.

Красная прямая – модель Линдемана с поправкой Хиншельвуда. Синяя – эксперимент.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Проблемы в мономолекулярных реакциях:

1. Не понятно каким образом восстанавливается популяция молекул с высокой энергией.

2. Восстановление распределения производится за счет столкновений, но при этих столкновениях восстановление идет не только за счет кинетической энергии, но и за счет перераспределения энергии внутри частицы и перевода энергии на реакционные степени свободы.

$$\mathbf{A} + \mathbf{A} \xrightarrow{k_1(E^*)} \mathbf{A}^*(\mathbf{E}^*) + \mathbf{A}$$

$$\mathbf{A} + \mathbf{A}^*(\mathbf{E}^*) \xrightarrow{k_2} \mathbf{A} + \mathbf{A}$$

$$\mathbf{A}^*(\mathbf{E}^*) \underset{\longleftarrow}{\xrightarrow{k_a(E^*)}} \mathbf{A}^{\#} \xrightarrow{k^+(E_{\text{пост}})} \textbf{Продукты}$$

Рис. 14.4 Теория ЛХ –РРКМ.

Авторы предлагают считать, что для этой константы имеет значение на сколько полученная энергия превышает барьер. Для каждого превышения будет своя константа.

Возбужденная молекула сначала должна превратиться в АК, а уже потом в продукты.

Конечная формула схожа с ТАК:

$$k_\infty = L\frac{k_Б T}{h}\frac{Q_A^{\#}}{Q_A}e^{-\frac{E_0}{kT}}.$$

Для мономолекулярной реакции:

$$k_{\text{моно.}} = \frac{kT}{h}\frac{Q_{AK}^{\#}}{Q_A}e^{-\frac{E_{TAK}}{RT}}$$

14.4. Термодинамический вариант для мономолекулярной реакции.

В газе:

$$k_{\text{моно.}} = \frac{kT}{h}K_C^{0\#}$$

В растворе:

$$k_{\text{моно.}} = \frac{kT}{h}e^{-\frac{\Delta G^{0\#}}{RT}} = \frac{kT}{h}e^{-\frac{\Delta H^{\varnothing}}{RT}}e^{-\frac{\Delta S^{\varnothing\alpha}}{R}}$$

$$RT + \Delta H^{\varnothing\alpha} = E_A$$

Тримолекулярные реакции:

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

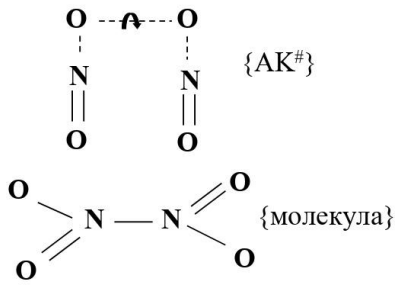


Рис. 14.4. Тримолекулярная реакция. $2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$

$$2NO + O_2 \longrightarrow \begin{matrix}(NO - NO) + O_2 \\ (NO - O_2) + NO\end{matrix}$$

$$H\cdot + O_2 + M \longrightarrow O_2H + M$$

$$k_{hT} = \frac{kT}{h}\frac{Q^{\#}_{AK}}{Q_A Q_C Q_B} e^{-\frac{E_{TAK}}{RT}}$$

Заметная особенность тримолекулярных химических реакций – падение константы скорости с ростом температуры. ТАК объясняет его уменьшением предэкспоненциального множителя при увеличении температуры. Произведение трех сумм по состоянию в знаменателе растет с ростом температуры быстрее, чем сумма по состояниям в числителе.

$$E_A = E_{TAK} - nRT$$

Полный расчет всех степеней свободы:

Таблица $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$, (дм^6/моль^3/сек) *10^{-3}

T, K	k (exp)	k (ТАК)
80	86	42
143	16	20
300	3	7
564	2	3
662	2	3

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

Лекция 15. ТАК в растворах. Уравнение Брэнстеда-Бьеррума.

15.1. Итоги прошлой лекции.

Поправка Хиншельвуда:

$$k_1 = Z_0 \left(\left[\left(\frac{S}{2} - 1 \right)! \right]^{-1} \left(\frac{\varepsilon_K}{kT} \right)^{\frac{S}{2}-1} \right) exp\ \left(-\frac{\varepsilon_K}{kT} \right)$$

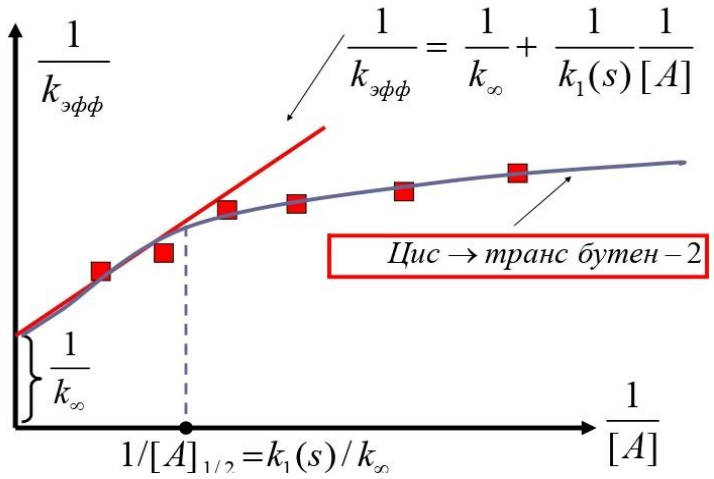


Рис. 15.1. Модель Линдемана – Хиншельвуда.

После того, как была введена поправка Хиншельвуда, синяя линия (эксперимент) при низких концентрациях стала совпадать с красной (расчет).

Тримолекулярные реакции:

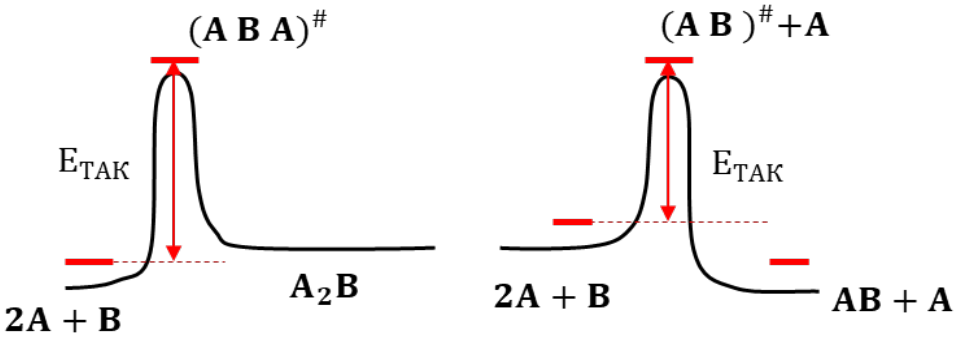


Рис. 15.2. «Истинные» тримолекулярные процессы. Реакции третьего порядка.

$$2NO + Br_2 \rightarrow 2NOBr \qquad H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$$

Отрицательный температурный коэффициент:

$$\frac{d\ ln\ k_{tri}}{dT} = \frac{E_A}{RT^2}$$

по уравнению Аррениуса $E_A < 0$

Объяснение в ТАК:

$$k_{tri} = \frac{kT}{h} \frac{Q_{AK}}{Q_A Q_B} e^{-\frac{E_{TAK}}{RT}}$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

Как зависит от температуры $Q_{AK} = T^{3/2}, T^{3/2}, Q_A = T^{3/2}, T, Q_A = T^{3/2}, T, Q_B = T^{3/2}, T = T^{7/2}$.

$$E_A = E_{TAK} - \frac{7}{2}RT$$

Объяснение в ТАС:

$$2A + B \rightleftarrows^{K_C} AB + A \rightarrow^{k_2} A_2B$$
$$r = k_2[AB][A] = k_2K_C[A]^2[B]$$

$$\frac{dln\ k_{tri}}{dT} = \frac{dln\ K_C}{dT} + \frac{dln\ k_2}{dT}$$
$$k_2 > 0$$
$$dln\ K_C\ < 0$$

ТАК в растворах:

$k = Ae^{-\frac{E_A}{RT}}$ – уравнение Аррениуса.

$k = A_0T^me^{-\frac{E_A}{kT}}$– продвинутое уравнение Аррениуса.

Оба уравнения подходят для экспериментов в растворах.

ТАС:

$$k_{TAC} = \pi d^2\left(\frac{8KT}{\pi\mu}\right)^{1/2} e^{-\frac{E_{TAC}}{RT}}P$$
$$\pi d^2\left(\frac{8KT}{\pi\mu}\right)^{1/2} - Z_0$$

Это уравнение подходит только в случае совпадения константы скорости и экспериментального значения в растворе.

ТАК:

$$k_{TAK} = \frac{k_BT}{h}\frac{Q^{\#}_{AK}}{Q_AQ_B}e^{-\frac{E_{TAK}}{RT}}K$$

Это уравнение подходит хорошо для газов, плохо для растворов.

Термодинамический вариант ТАК:

$$k_{TAK} = \frac{k_BT}{h}e^{-\frac{\Delta G^{0\#}}{RT}}\frac{1}{C_0}$$

Проблемы, требующие решения:

1) $k_{bi}^{(\text{гел})}k_{bi}^{(p-p)}$–?
2) Растворитель.

2а) $k \rightarrow f(p)$?

3) $k \rightarrow [A][B]$ (при различной концентрации реагентов, выходит разная константа.).

Основное предположение ТАК:

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

$$A + B \rightarrow^{K_C} [A \dots B] \rightarrow^{k_2}$$

$$r = k_2[AK] = k_2 K_C[A][B] = \frac{k_Б}{T} {K_C}^{\#}[A][B]$$

$${K_C}^{\#} = \frac{[AK]^{\#}}{[A][B]} = K_C^{\otimes\#} \frac{1}{C_0}$$

$$K_C^{\otimes\neq} = e^{-\frac{\Delta G^{\otimes\neq}}{RT}}$$

Химический потенциал компонента в разбавленном растворе, который подчиняется закону Генри:

$$\mu_A^{\otimes}(T,p) + RT\ ln\frac{[A]}{[c=1]}$$

Т – растворитель.

$$\mu_A^{\otimes}(T,p) = \lim_{[A]\to 0}\{\mu - RTln\frac{[A]}{[c=1]}\}$$

Тогда энергия Гиббса:

$$\Delta G^{\emptyset\#} = \mu^{\emptyset}(AK) - \mu^{\emptyset}(A) - \mu^{\emptyset}(B)$$

В химическом растворе, где работает закон Генри:

$$K_C^{\emptyset\#} = \frac{(AK)}{[A][B]}[C_0 = 1M]\frac{\gamma_{AK^{\#}}}{\gamma_A\gamma_B} = \frac{a_{AK^{\#}}}{a_A a_B} * [C = 1M]$$

15.2. Уравнение Бренстеда-Бьеррума.

Рассмотрим рис. 15.2.

$$A + B \rightarrow [A \dots B] \rightarrow P$$

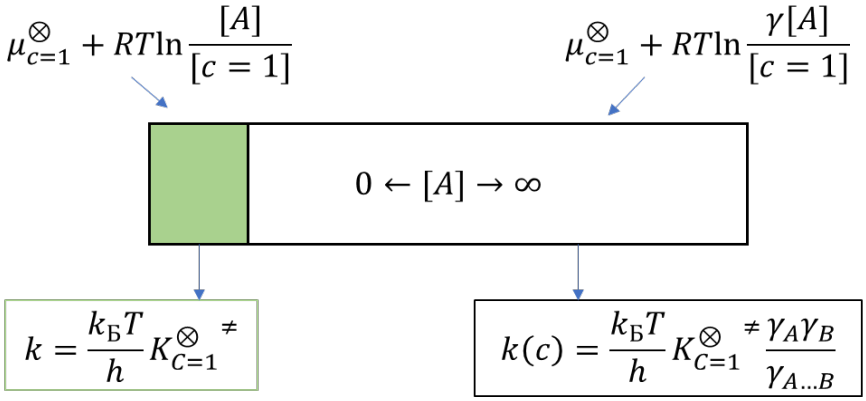


Рис. 15.3. Ось концентрации. Зеленая область – разбавленный раствор. Белая – концентрация.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

$$k = \frac{k_Б T}{h} K_{C=1}^{\otimes \neq}$$

Уравнение Бренстада-Бьеррума:

$$k_{TAK} = \frac{k_C T}{h} K_C^{\otimes} \frac{1}{C_0} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AK}}$$

$\frac{kT}{h} K_C^{\otimes} \frac{1}{C_0}$ - постоянны, от концентрации не зависят.

γ_{AK} - зависят от концентрации.

Для разбавленных растворов:

$k^0{}_{TAK} = \frac{k_C T}{h} K_C^{\otimes} \frac{1}{C_0} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AK}}$ - не будет зависеть от концентрации.

Константы будут различаться для разных растворителей для одной и той же реакции.

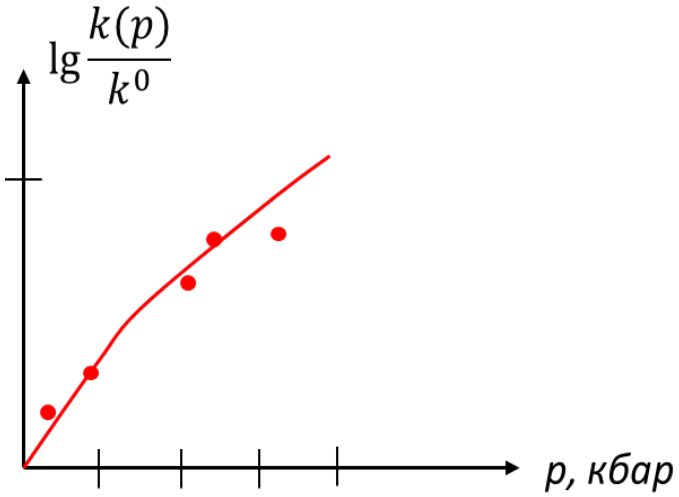


Рис. 15.4. Зависимость константы от скорости давления.

$$2C_5H_6 \rightarrow C_{10}H_{12}$$

в C_5H_6

Была обнаружена зависимость:

$$\left(\frac{\partial ln\, K^{\otimes,\neq}}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V^{\neq}}{RT};\ -30 \text{см}^3/\text{моль}$$

15.3. Оценка коэффициентов активности ионов в растворе.

В рассмотрении свойств термодинамической константы равновесия появляются сложности с реализацией уравнения Брендстеда-Бьеррума.

Модель Дебая-Хюккеля:

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

$$lg\ \gamma_i = -B * Z_i^2 * \sqrt{I}$$

$$I = \frac{1}{2}\sum_j c_j Z_j^2$$

Два варианта реакций:

$$A^+ + B^- = A \dots B;$$

$$lg\ \frac{\gamma_A + \gamma_B}{\gamma_{A\dots B}} = 2B * Z_i^2 * \sqrt{I}$$

$$A + B = A \dots B^-;$$

$$lg\ \frac{\gamma_A + \gamma_B}{\gamma_{A\dots B}} = 0$$

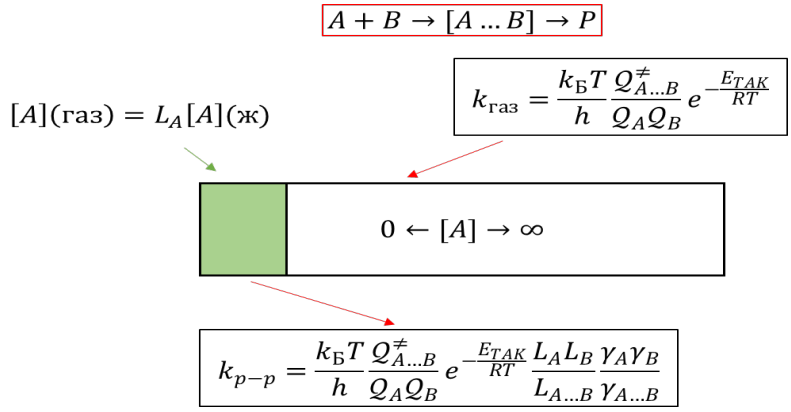


Рис. 15.5. ТАК, раствор A+B⟶[A…B]⟶P

Если мы свяжем две константы, то мы можем установить связь между статистически рассчитанной константой и тем, что нам нужно для раствора:

$$K^{\otimes,\neq}_{(p-p)} \Rightarrow K^0_{C(AK)} \rightarrow \frac{Q^{\neq}_{AK}}{Q_A Q_B} e^{-\frac{E_{TAK}}{RT}}$$

Для бимолекулярной реакции в газе:

$$K^0_{C(AK)} = \frac{[AK^{\neq}]}{[A][B]}$$

Закон Генри связывает концентрации в газе с концентрациями в растворе:

$$\frac{[AK^{\neq}]}{[A][B]} \rightarrow [AK^{\neq}]_{\text{газ}} = L_{AK}[AK^{\neq}]_{(p-p)}$$

$L_{AK}[AK^{\neq}]_{(p-p)}$ −коэффициент Генри (работает только в зеленой области Рис. 15.5.)

$$\frac{[AK^{\neq}]}{[A][B]} = \frac{L_{AK^{\neq}[AK^{\neq}]_{(p-p)}}}{L_A L_B [A][B](p-p)}.$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

$$k_{bi} = \frac{k_Б T}{h} e^{-\frac{\Delta G^{\otimes \neq}}{RT}} \frac{1}{C_0} = \frac{k_Б T}{h} e^{-\frac{\Delta H^{\otimes \neq}}{RT}} e^{\frac{\Delta S^{\otimes \neq}}{R}} \frac{1}{C_0}$$

$$E_A = RT + \Delta H^{\otimes \neq}.$$

Для мономолекулярной реакции:

$$k_{mono} = \frac{k_Б T}{h} e^{-\frac{\Delta G^{\otimes \neq}}{RT}} = \frac{k_Б T}{h} e^{-\frac{\Delta H^{\otimes \neq}}{RT}} e^{\frac{\Delta S^{\otimes \neq}}{R}} \frac{1}{C_0}$$

$$E_A = RT + \Delta H^{\otimes \neq}.$$

Для тримолекулярной реакции:

$$k_{tri} = \frac{k_Б T}{h} e^{-\frac{\Delta G^{\otimes \neq}}{RT}} \frac{1}{(C_0)^2} = \frac{k_Б T}{h} e^{-\frac{\Delta H^{\otimes \neq}}{RT}} e^{\frac{\Delta S^{\otimes \neq}}{R}} \frac{1}{C_0}$$

$$E_A = RT + \Delta H^{\otimes \neq}.$$

$$k_{газ} = \frac{k_Б T}{h} \frac{Q^{\neq}_{A\ldots B}}{Q_A Q_B} e^{-\frac{E_{TAK}}{RT}}$$

$$k_{p-p} = \frac{k_Б T}{h} \frac{Q^{\neq}_{A\ldots B}}{Q_A Q_B} e^{-\frac{E_{TAK}}{RT}} \frac{L_A L_B}{L_{A\ldots B}} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{A\ldots B}}$$

15.4. Уравнение Смолуховского.

Если растворитель такой вязкий, что появляются диффузионные ограничения, которые накладываются на ход реакции. Чтобы понять, что определяет скорость химической реакции в газе, используют уравнение Смолуховского.

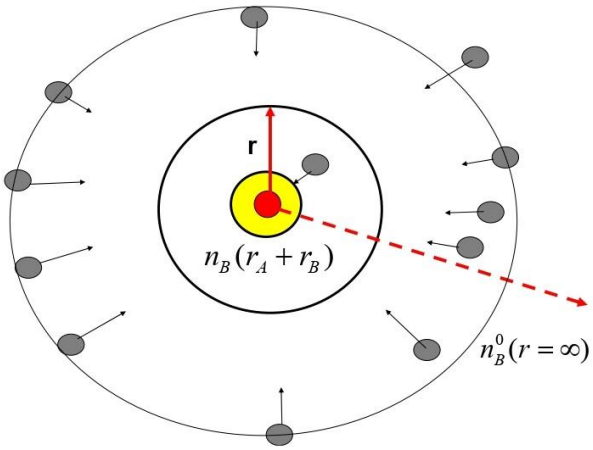


Рис. 15.6. Столкновение двух частиц в бимолекулярной реакции.

Модель Смолуховского: две молекулы *A* и *B* соприкоснулись и таким образом, концентрация *A* и *B* в области столкновения стала меньше – нарушилось равномерное распределение частиц по всему объему.

На рисунке красный шарик – молекула A, серые шарики – молекулы B, которые стремятся к соприкосновению за счет диффузии.

$$k_{\text{эфф}} n_A^0 n_B^0$$

$$r = k_{\text{хим}} n_A^0 n_B (r_A + r_B)$$

$$k_{\text{эфф}} = k_{\text{хим}} * \frac{n_B (r_A + r_B)}{n_B^0}$$

Диффузия концентрации:

$$D \frac{dn_B}{dr} |n_A^0| = V_{\text{хим}}$$

$$\int_{\text{r}}^{\infty} \frac{V_{\text{хим}} \text{dr}}{4\pi \text{r}^2 \text{D}(n_A^0)} \int_{\text{n}_\text{B}(\text{r})}^{n_B^0} = dn_B \, ;$$

$$-\frac{V_{\text{хим}}}{4\pi \text{rD}|n_A^0|}\Big|_r^{\infty} = \frac{V_{\text{хим}}}{4\pi \text{rD}|n_A|^0}$$

$$n_B^0 - n_B(r);$$

$$n_B(r) = n_B^0 - \frac{V_{\text{хим}}}{4\pi r D|n_A^0|} = n_B^0 - \frac{k_{(\text{хим})} n_A^0 n_B (r_A + r_B)}{4\pi (r_A + r_B)(D_A + D_B)|n_A^0|}$$

$(r_A + r_B)$ − сумма эффективных радиусов двух частиц.

$$n_B (r_A + r_B) + \frac{k_{(\text{хим})} n_A^0 n_B (r_A + r_B)}{4\pi (D_A + D_B)(r_A + r_B)|n_A^0|} = n_B^0$$

$$n_B (r_A + r_B) \left(1 + \frac{k_{(\text{хим})}}{4\pi (D_A + D_B)(r_A + r_B)}\right) = n_B^0$$

$$4\pi (D_A + D_B)(r_A + r_B) = k_{\text{диф.}}$$

$k_{\text{диф.}}$ −константа скорости диффузии.

$$\frac{n_B^0}{n_B (r_A + r_B)} = \frac{k_{\text{диф.}} + k_{(\text{хим})}}{k_{\text{диф.}}}$$

Выражение для эффективной скорости и эффективной скорости реакции в растворе:

$$r = k_{\text{эфф.}} n_B^0 n_A^0$$

Согласно модели:

$$= \frac{k_{(\text{хим})} k_{\text{диф.}}}{k_{(\text{хим})} k_{\text{диф.}}} n_B^0 n_A^0 = k_{\text{хим}} n_B^0 n_A^0.$$

Если скорость реакции медленная:

$$= k_{\text{диф.}} n_B^0 n_A^0$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Рис. 15.7. Уравнение Смолуховского. (2)

Свяжем коэффициенты диффузии с размерами частиц:

$$D_A = \frac{kT}{6\pi\eta r_A};$$

$$D_B = \frac{kT}{6\pi\eta r_B}$$

η −вязкость раствора.

$$k_{\text{диф.}} = 4\pi(D_A + D_B)(r_A + r_B) = \frac{2kT}{3\eta}\frac{(r_A + r_B)^2}{r_A r_B}$$

Лимитирующая стадия реакции в растворе.

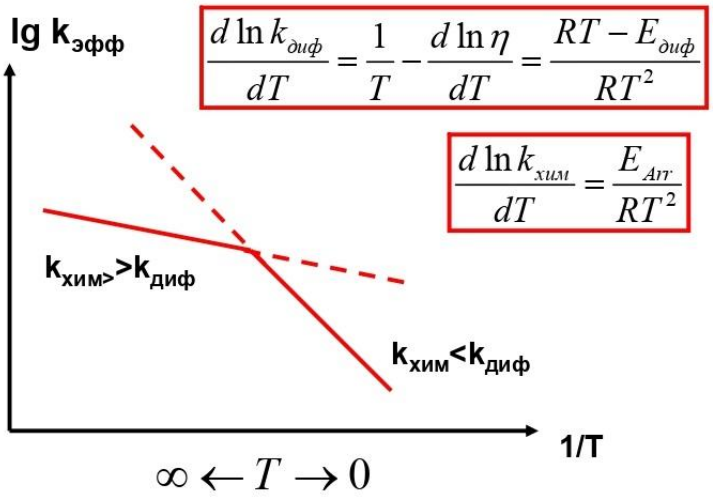


Рис. 15.8. Зависимость эффективной константы от обратной температуры.

Уравнение Аррениуса применяется к температурной зависимости вязкости. В результате получаем переход из области, где лимитирует химия в область, где лимитирует диффузия.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Лекция 16. Фотохимические реакции. Принцип Франка-Кондона.

16.1. Итоги прошлой лекции.

Уравнение Смолуховского для бимолекулярной реакции:

$$r = k_{\text{эф.}}[A][B]$$

Согласно простой модели Смолуховского:

$$k_{\text{эф.}} = \frac{k_{\text{диф.}} + k_{\text{хим}}}{k_{\text{диф.}} + k_{\text{хим}}}$$

Сравнение скорости реакции:

$$I + I \longrightarrow I_2, \{M^{-1}\text{сек}^{-1}\}$$

$$T = 300\ K$$

Среда	k^*10^{-9}	η, Па сек	E_{Arr}, kJ
C_6H_{14}	18	3^*10^{-4}	
CCI_4	7	9^*10^{-4}	13

$$k_{\text{диф.}} = \frac{2}{3}\frac{kT}{\eta}\frac{(r_A + r_B)^2}{r_A r_B} \approx 10^{10} M^{-1}\text{сек}^{-1}.$$

Основное применение уравнение Смолуховского – бимолекулярные реакции в растворе.

Диффузия + Электростатическое взаимодействие.

Миграция – когда в реакции участвуют заряженные частицы, электрическое взаимодействие может ускорить или замедлить диффузию.

$$k_{\text{миг.}} = k_{\text{диф.}} * \frac{\alpha}{e^{\alpha} - 1}$$

$$\alpha = \frac{(U_{\text{эл.ст.}})_{r_A + r_B}}{kT} = \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0(r_A + r_B)kT}$$

$$\frac{\alpha}{e^{\alpha} - 1} \approx 2$$

Химическое уравнение в растворе (уравнение Бренстеда-Бьеррума).

$$k_{\text{хим}} = \frac{k_{\text{Б}}T}{h} e^{-\frac{\Delta G^{\otimes \neq}}{RT}} \frac{1}{C_0 = 1}\frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB}^{\neq}}$$

$$K_C = \frac{[AK^{\neq}]}{[A][B]}\frac{\gamma_{AK}}{\gamma_A \gamma_B}$$

$$K_{C(\text{газ})} - K_{C(\text{р=р})}$$

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

$$K_C = \frac{[AK^{\neq}]}{[A][B]} \frac{\gamma_{AK}}{\gamma_A \gamma_B} \frac{L_A L_B}{L_{AK}^{\neq}}$$

Рассмотрим таблицы:

$$2C_5H_8 \longrightarrow C_{10}H_{16}\{M^{-1}\text{сек}^{-1}\}$$

$$T = 300 - 350\ K$$

Среда	-lgk	Lg A	E_{Arr}, kJ
Газ	5.2	6.1	70
CCl_4	4.9	6.7	72
C_6H_6	5.0	6.1	69
C_2H_5OH	4.7	6.4	69
$C_6H_5NO_2$	4.7	5.5	63

$lg\ Z_0 = 11, P \approx 6^{*}10^{-5}$; $\Delta S^{\neq} = -140 Jm^{-1}K^{-1}$

16.2. Реакция Миншуткина.

$$T = 300K$$

Среда	-lgk	Lg A	E_{Arr}, kJ
Газ	4.6		
C_6H_{14}	5.3	4.1	70
C_6H_6	3.4	3.3	48
CH_3COCH_3	2.6	4.4	50
$C_6H_5NO_2$	1.9	4.9	49

$lg\ Z_0 = 11, P \approx 2^{*}10^{-8}$; $\Delta S^{\neq} = -192 Jm^{-1}K^{-1}$

$$T = 300K$$

Среда	k_{∞}^{*}, сек^{-1}	Lg A, сек^{-1}	E_{Arr}, kJ
Газ	3.38	13.6	103
CCl_4	4.09	13.8	107
$C_2H_2Cl_2$	4.79	13.6	102
Br_2	4.27	13.3	100

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

N_2O_4	7.05	14.2	105

$$lg\ A = lg\ \frac{kT}{h} + 0.43\left(1 + \frac{\Delta S^{\neq}}{R}\right) = 12.8 + 0.43\left(1 + \frac{20}{8.314}\right)$$

Итоги:

Реакция,среда,лим.стадия	А,M^{-1}сек$^{-1}$
$A + B \rightarrow$, (газ и р = р)Z_0	$2^{*}10^{11}(300K)$
$A + B \rightarrow$, (р = р и диффузия)	$10^{9}-2^{*}10^{10}$
$A + B \rightarrow$, (р = р, диф + эл)	$4^{*}10^{9}-8^{*}10^{10}$
$A + B \rightarrow$, (газ и р = р, хим)	до 10^{4}
$A + B \rightarrow$, (газ и р = р, хим)	$> 2^{*}10^{11}$

ТАК:

$$k = \frac{kT}{h}\frac{Q_{AK}}{Q_A Q_A Q_B}e^{-\frac{E_{TAK}}{RT}}$$

ТАС: Основные постулаты.

1) Частицы – сталкивающиеся шарики. Максвелловское распределение по скоростям. Для реакции нужна кинетическая энергия $> E_{TAC}$
2) Не позволяет рассчитать E_{TAC}. $E_{TAC} = E_{\text{App}} - 0.5RT$
3) Предсказывает $A = Z_0 \approx 10^{11} M^{-1}$сек$^{-1}$ для бимолекулярных реакций при Т=300К. Использует стерический фактор $P \ll 1$
4) Для мономолекулярных реакций – объясняет изменение порядка при изменении давления. Схема Линдемана. Поправка Хиншельвуда.

ТАК: Основные постулаты.

1) Основан на построении ППЭ. Вводит понятия путь реакции и активированный комплекс (Седловая точка ППЭ).
2) Предполагает квазиравновесие между АК и реагентами. Предполагает, что АК неизбежно превращается в продукты. Использует трансмиссионный коэффициент.
3) Позволяет рассчитать E_{TAK} методами квантовой механики
4) Позволяет рассчитать абсолютное значение k через суммы по состояниям АК и реагентов и E_{TAK}
5) Не требует модификации при переходе к моно- и тримолекулярным реакциям.
6) Объясняет стерический фактор ТАС P<<1; Температурную зависимость А
7) Для мономолекулярной реакции – описывает только k_∞ Предсказывает частный фактор 10^{13}сек$^{-1}$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

8) В тримолекулярных реакциях – объясняет падение к с температурой.
9) Вводит понятие Гиббса, энтропии и энтальпии активации. Они полезны, когда нельзя рассчитать ППЭ.
10) Объясняет зависимость константы скорости от состава раствора, растворителя давления.

16.3. Фотохимия.

Мы отказываемся от основных положений теории активированного комплекса. Фотохимия начинается с того, что молекула захватывает квант света и уходит с того электронного уровня, где ей положено быть по распределению, соответствующему этой температуре.

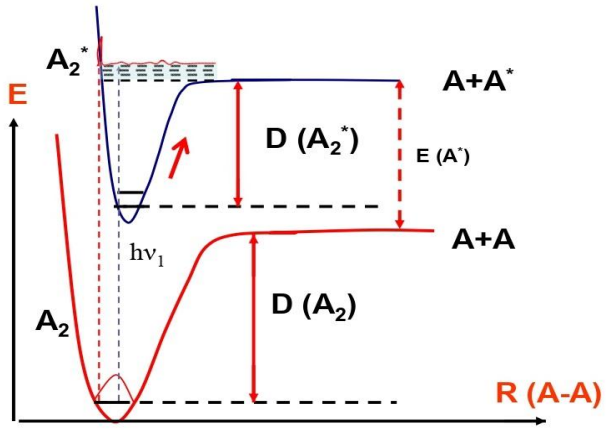


Рис. 16.1. Потенциальные кривые для двухатомных молекул.

Молекула захватывает квант света и переместилась с основного колебательного невозбужденного электронного на возбужденное электронное состояние.

Принцип Франка-Кондона – молекула переместилась вертикально вверх, молекула могла поглотить только такой квант, энергия которого соответствует разнице в энергиях двух существующих в природе уровней. Скорость захвата кванта и перехода из одного электронного состояния в другое значительно выше, чем время изменения состояния. Расстояние между атомами должно быть одинаково.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

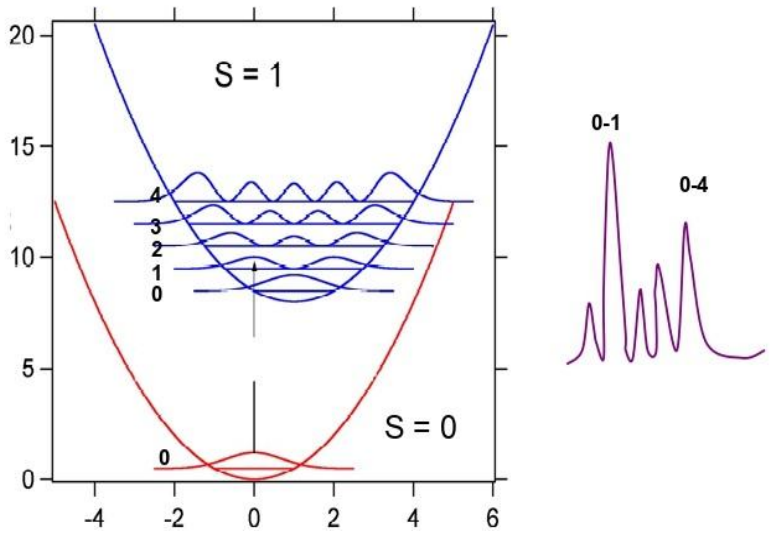


Рис. 16.2. Вероятность перехода.

На рисунке вероятность того, на данном колебательном уровне молекула будет иметь соответствующее межатомное расстояние. Максимум 0-1 и 0-4.

Захват кванта приведет к диссоциации молекулы:

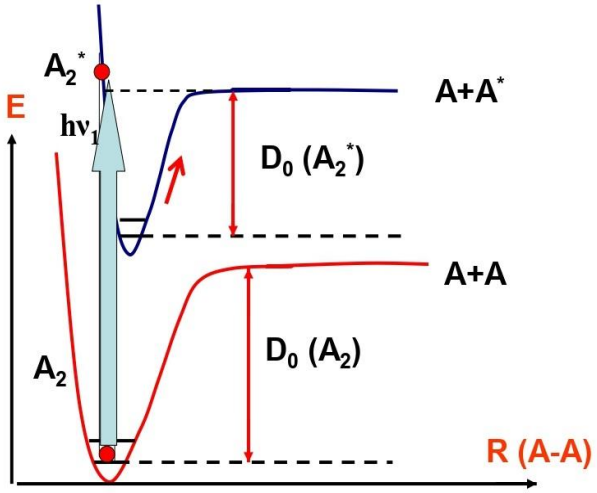


Рис. 16.3. Переход молекулы A2 из основного электронного состояния в электронно-возбужденное состояние под действием кванта света hν. (Принцип Франка – Кондона).

На возбужденном электронном уровне нет минимума:

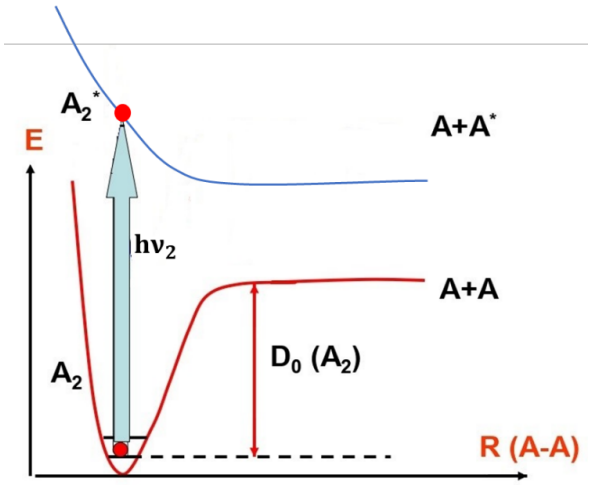


Рис. 16.4. Принцип Франка-Кондона.

Главное в фотохимии – это захват кванта света молекулой и переход на возбужденный электронный уровень в соответствии с принципом Франка-Кондона – молекулы колеблются достаточно медленно, а захватывают квант быстро, поэтому на диаграмме это выглядит как вертикальный переход.

Пребывание молекулы на высоком электронном уровне «незаконное». На данном электронном уровне таких молекул практически быть не должно. Поэтому после захвата кванта света молекула отдаст свою лишнюю энергию следующими способами:

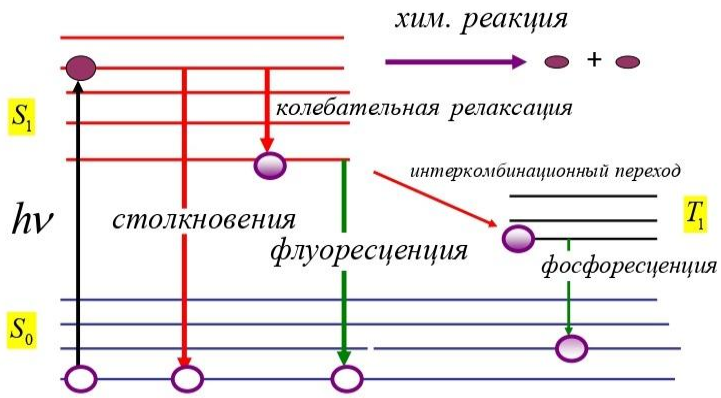


Рис. 16.5. Диаграмма Яблонского.

1. Диссоциация:

$$r_{\text{хим}} = k_{\text{хим}}[A_2^*]$$

2. Столкновение:

$$r_{\text{ст}} = k_{\text{ст}}[A_2^*][M]$$

3. Флюоресценция:

$$r_{\text{хим}} = k_{\text{фл}}[A_2^*]$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Флюоресценция – самопроизвольное перемещение с возбужденного электронного уровня назад с испусканием кванта света.

Флуоресценция и столкновения:

$$\tau = 10^{-8}\text{сек}$$

$$\tau = \frac{1}{k_{\text{би}}} = 10^{-8}\text{сек}$$

Скорость образования возбужденных частиц.

$$\frac{d[A_2^*]}{dt} - ?$$

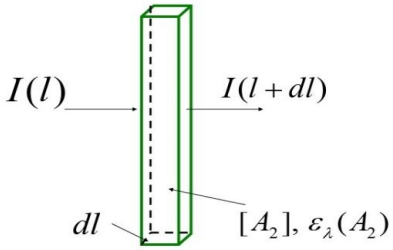


Рис. 16.6. Закон Бугге-Ламберта-Бэра.

Закон Бугге- Ламберта-Бэра позволяет рассчитать с какой скоростью образуются возбужденные частицы.

На рисунке 16.6. слева входит пучок света, проходит через некоторый объем, заполненный частицами.

$\varepsilon_{\lambda,A}$ **−коэффициент экстинкции** – характеризует вероятность захвата кванта молекулами, зависит от длины волны падающего света.

$$dI = -I(l)[A]\varepsilon_{\lambda,A}dl$$

$$-\frac{dI}{I(l)} = [A]\varepsilon_\lambda dl$$

Проинтегрируем:

$$ln\, i(l)\,|_0^l = -[A]\varepsilon_\lambda l$$

$$ln\,\frac{I(l)}{I(0)} = -\,[A]\varepsilon_\lambda l$$

$$I(L) = I(0)e^{-[A]\varepsilon_\lambda l}$$

$$I_{\text{Погл.}} = I(0) - I(0)e^{-[A]\varepsilon_\lambda l} = I(0)\left(1 - e^{-[A]\varepsilon_\lambda l}\right)$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Весь свет, который вошел – поглотился.

$$I_{\text{Погл.}} = I_0.$$

Скорость образования:

$$\frac{d[A_2^*]}{dt} = k_0[I_0]$$

16.5. Законы фотохимии.

$r \sim I_0^{`}$ – **Закон Вант Гоффа** – количество прореагировавшего вещества пропорционально количеству поглощённого света.

$$r_{\text{хим}} = \frac{k_{\text{хим}} * I_0^{`}\left(1 - e^{-\varepsilon[A]L}\right)}{k_{\text{хим}} + k_{\text{ф}} + k_{\partial}(M)}$$

$hv \rightarrow A_2 \rightarrow A_2^*$ – **Закон Эйнштейна** – одна молекула поглощает один квант.

$$\varphi_{\text{хим}} = \frac{k_{\text{хим}}}{k_{\text{хим}} + k_{\text{ф}} + k_{\partial}[M]}.$$

Применение метода Боденштейна:

$$\frac{d[A_2^*]}{dt} = 0 = k_0 I_0 - k_{\text{хим}}^{[A_2^*]} - k_{\text{фл}}^{[A_2^*]} - k_{\text{ст}}[A_2^*][M]$$

$$[A_2^*] = \frac{k_0 I_0}{k_{\text{хим}} + k_{\text{ст}}[M] + k_{\text{фл}}}$$

$$r_{\text{хим}} = [A_2^*]\frac{k_{\text{хим}} k_0 I_0}{k_{\text{хим}} + k_{\text{ст}}[M] + k_{\text{фл}}}$$

Выражение для квантового выхода химической реакции (**схема Штерна-Фолнера**):

$$\varphi_{\text{хим}} = \frac{k_{\text{хим}}}{k_0 I_0} = \frac{k_{\text{хим}}}{k_{\text{хим}} + k_{\text{ст}}[M] + k_{\text{фл}}}.$$

Квантовый выход флуоресценции:

$$\varphi_{\text{фл}} = \frac{k_{\text{фл}}}{k_{\text{хим}} + [M]k_{\text{фл}}}.$$

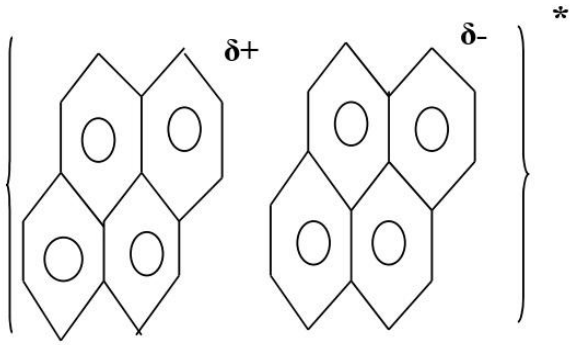


Рис. 16.7. Эксимер. Пирен

Эксимер – это молекула, которой нет в невозбужденном состоянии, а в электронно-возбужденном она существует.

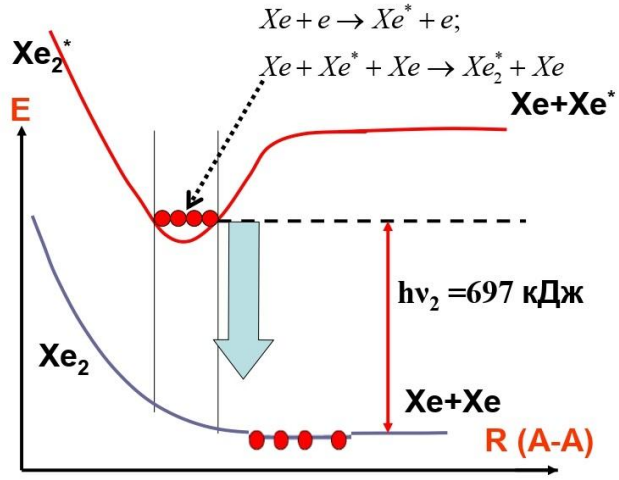


Рис. 16.8. Эксимер.

С помощью луча мы загружаем электронно-возбужденное состояние, затем провоцируем обратный закономерный переход из возбужденного состояния в основное с сопровождением излучения.

Сенсибилизация – передача возбуждения за счет взаимодействия двух частиц.

$$B^* \qquad A + h\nu = A^*$$
$$A^* + B \rightarrow B^* + A$$

Клеточный эффект – эффект Рабиновича – переход из газа, который поглощает свет к тем же самым молекулам, растворенным в растворителе.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

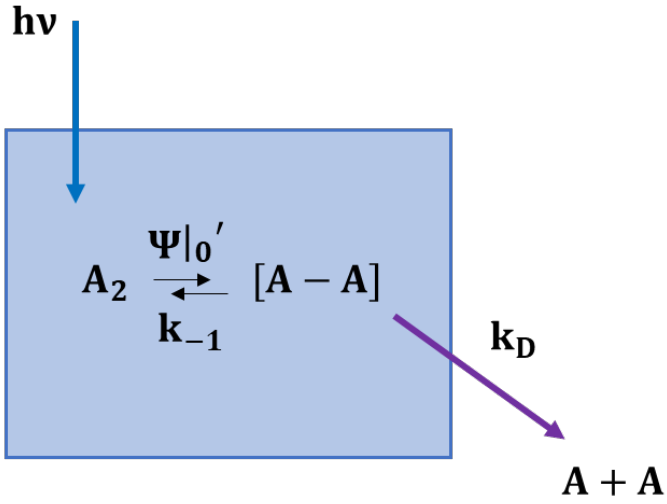


Рис. 16.9. Клеточный эффект.

$$\varphi_{\text{эфф}} = \varphi_1 \frac{k_D}{k_{-1} + k_D}.$$

$$A_2^* \ \varphi_{(\text{газ})\text{хим}} k_0 I_o \rightleftarrows_{k_{-1}} [A \ldots A] \rightarrow^{kd} A + A$$

$$\varphi_{\text{хим}} k_0 I_0 = k_1 [A \ldots] + k_d [A \ldots A]$$

$$r = k_{\text{хим}} [A \ldots A] = \frac{\varphi_{\text{хим}} k_0 I_0 k_d}{k_{-1} + k_d}$$

$$\varphi_{\text{хим}} (p = p) = \varphi_{\text{хим}} \frac{k_d}{(k_{-1} + k_d) \rightarrow} \sim$$

Необходимо выйти из небольшого пространства, в котором находится частица. Атомы должны разойтись на определенное расстояние и тогда произойдет диссоциация. Квантовый выход в растворе как правило меньше, чем в газовой фазе.
k_d определяется диффузией. Чем более вязкая среда, тем больше падение квантового выхода в растворе, но это падение не может быть больше одного порядка.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Лекция 17. Фотохимия. Реакция Боденштейна-Линда. Катализ.

17.1. Итоги прошлой лекции.

Химический выход – выход продукта химической реакции в результате действия света на частицу:

$$\varphi_{\text{хим}} = \frac{r_{\text{хим}}}{I_o'} = \frac{k_{\text{хим}}}{k_{\text{хим}} + k_{\text{фл}} + k_{\text{ст}}[M]}$$

$\frac{k_{\text{хим}}}{k_{\text{хим}} k_{\text{фл}} k_{\text{ст}}}$ – константы процессов, которые получаются из фотохимических данных.

$$\frac{1}{\varphi_{\text{хим}}} = \varphi_{\text{хим}}^{-1} = 1 + \frac{k_{\text{фл}}}{k_{\text{хим}}} + \frac{k_{\text{ст}}}{k_{\text{хим}}}[M].$$

Схема Яблонского показывает, что происходит с молекулой, поглотившей свет.

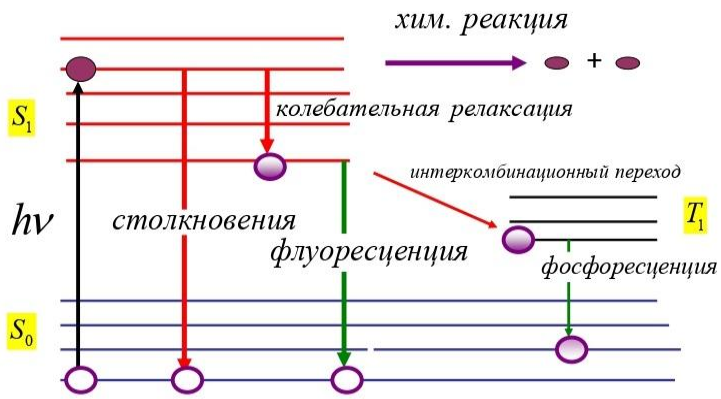


Рис. 17.1. Диаграмма Яблонского.

Три основных процесса: диссоциация, столкновение, флюоресценция.

Выход квантовой флюоресценции:

$$\frac{r_{\text{фл}}}{I_o'} = \varphi_{\text{фл}} = \frac{k_{\text{фл}}}{k_{\text{фл}} + k_{\text{ст}}[M] + k_{\text{инт}}};$$

Чистая флюоресценция:

$$\varphi_{\text{фл}}^0 = \frac{k_{\text{фл}}}{k_{\text{фл}} + k_{\text{инт}}} = k_{\text{фл}}\tau_0$$

Время жизни:

$$\tau_0 = k_{\text{фл}} + k_{\text{ст}}.$$

$$k_{\text{фл}}[A_2^*]$$

Скорость гибели за счет столкновений:

$$k_{\text{ст}}[A_2^*][M]$$

Определение элементарных констант из опытных фотохимических данных:

$$\frac{\varphi_{\text{фл}}^0}{\varphi_{\text{фл}}} = \tau_0 k_{\text{фл}} * \left(\frac{1}{\tau_0 k_{\text{фл}}} + \frac{k_{cm}}{k_{\text{фл}}}[M]\right) = 1 + k_{cm}\tau_0[M].$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

Тушением флуоресценции называют любые процессы, которые уменьшают интенсивность флуоресценции данного вещества. К тушению может проводить множество процессов, в том числе реакции в возбужденном состоянии, перенос энергии, образование комплексов и тушение при столкновениях.

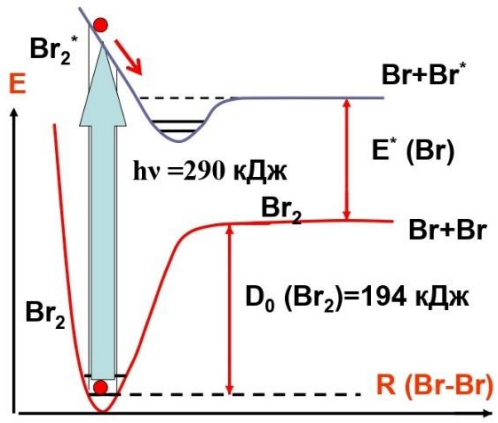


Рис. 17.2. Фотодиссоциация Br_2.

При комнатной температуре молекулы брома находятся в основном электронном состоянии и многие на нулевом колебательном уровне. После поглощения кванта света молекула «взлетит» вверх.

17.2. Реакция Боденштейна-Линда на свету.

$$H_2 + Br_2 \longrightarrow 2HBr.$$

$$Br_2 \rightleftarrows 2Br$$

$$K_C = \frac{[Br]^2}{[Br_2]}$$

$$r_{\text{обр}} = k_0 I_o'$$

Реакция Боденштейна-Линде в термическом варианте:

Зарождение цепи:

$$Br_2 \longrightarrow^{k_0} 2Br$$

$$T = 600K, K = 10^{-14}, p(Br) = 10^{-7}, p(Br_2) = 1$$

Развитие цепи:

$$Br + H_2 \longrightarrow^{k_1} HBr + H$$
$$H + Br_2 \longrightarrow^{k_2} HBr + Br$$
$$H + HBr \longrightarrow^{k_3} H_2 + Br$$

В результате:

$$r = \frac{2k_1(K_C)^{1/2}[Br_2]^{1/2}[H_2]}{1 + \frac{k_3[HBr]}{k_2[Br_2]}}$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

Реакция Боденштейна-Линде на свету:

$$Br_2 \longrightarrow^{k_0} 2Br \qquad \Uparrow r_{Br} \sim [Br]^0 P^0$$
$$Br + H_2 \longrightarrow^{k_1} HBr + H$$
$$H + Br_2 \longrightarrow^{k_2} HBr + Br \qquad r_{Br}, r_H \approx 0$$
$$H + HBr \longrightarrow^{k_3} H_2 + Br$$
$$2Br + M \longrightarrow^{k_5} Br_2 + M \qquad \Downarrow r_{Br} \sim [Br]^0 P^0$$

Скорость реакции образования:

$$r_{\text{обр}} = k_0[I_0] = I_0{}'$$
$$\frac{d[Br\cdot]}{dt} = 0 = I_o' - k_5[M][Br\cdot]^2$$

Стационарная концентрация брома:

$$[Br\cdot] = \left(\frac{I_o'}{k_5[M]}\right)^{1/2}$$

Предполагаем:

$$\frac{d[H\cdot]}{dt} = r_1 - (r_2 + r_3) = 0$$

Получаем:

$$r = \frac{2k_1(\frac{\varphi I_o'}{k_5[M]})[H_2]}{1 + \frac{k_3[HBr]}{k_2[Br_2]}}$$

Квантовый выход:

$$\varphi_{Br} \approx 1; \leq 1$$

Вторичный квантовый выход:

$$\varphi_{HBr} > 1; < 1.$$

Многофотонное поглощение – частица будет жить в возбужденном состоянии очень короткое время. Нужно немедленно подать ей мощный квант, чтобы она могла двигаться дальше.

$$A_2 \rightarrow^{h\nu} A_2^* \rightarrow^{h\nu_2} A_2^{**}$$
$$\tau_0 = \frac{1}{k} = 10^{-8}_{\text{см}}.$$

17.3. Катализ.

Катализ – процесс, осуществляемый с помощью катализатора.

Катализатор – вещество, которое ускоряет химическую реакцию и не меняет ее стандартную энергию Гиббса.

$$A + B + Cat \rightarrow \text{Продукты} + Cat$$

Энергия Гиббса будет разницей между продуктами и реагентами.

Рассуждения о катализе ведутся в рамках ТАК.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

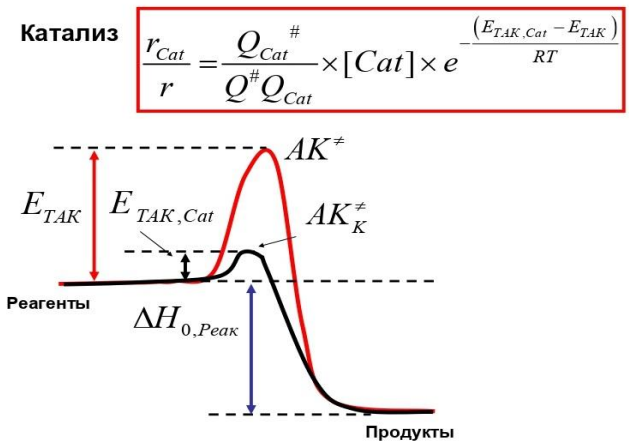


Рис. 17.3. Катализ.

Активированный комплекс может быть более выгодным.

$$r = \frac{kT}{h}\frac{Q_{AK}}{Q_A Q_B} e^{-\frac{E_{TAK}}{RT}}[A][B]$$

Реакция катализируется:

$$r_k = \frac{kT}{h}\frac{Q_{AK}}{Q_A Q_B}\frac{Q_{AK,K}}{Q_A Q_B Q_K}[K] * e^{-\frac{E_{TAK}}{RT}}[A][B]$$

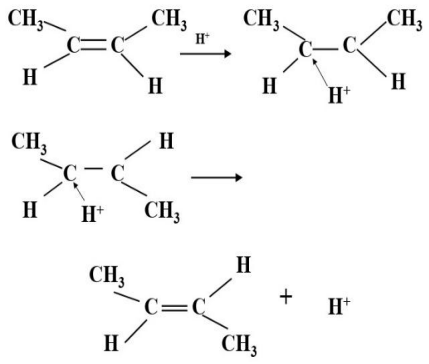
Пример.

Катализатор	Скорость, $-\frac{d[H_2O_2]}{dt}$, (М/сек)	E_a (кДж/моль)
Нет	10^{-8}	71
HBr	10^{-4}	50
Fe2+/Fe3+	10^{-3}	42
Каталаза	10^{7}	8

Рис. 17.4. Разложение перекиси водорода. T=300K.

15=11+4!

Механизм катализа в растворе. Катализатором является протон.



ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Рис. 17.4. Действие катализатора.

Рис. 17.5. Анализ трудов конгресса по катализу.

В терминологии ИЮПАК каталитические процессы разделены на **гомогенные** и **гетерогенные.** В первом случае реагенты и катализатор находятся в одной фазе. Чаще всего речь идет о жидком растворе. При гетерогенном катализе катализатор и реагенты – компоненты разных фаз. Характерный пример – катализ газовой или жидкофазной реакции на твердой поверхности. Словарь ИЮПАК выделяет помимо гетерогенного и гомогенного катализа **автокатализ**, **межфазный катализ**, **бифункциональный** и **мицеллярный** катализ и т.д. При автокатализе катализатором служит один из продуктов. Бифункциональным называется катализатор, в котором две функциональные группы участвуют в процессе.

Межфазный катализ.

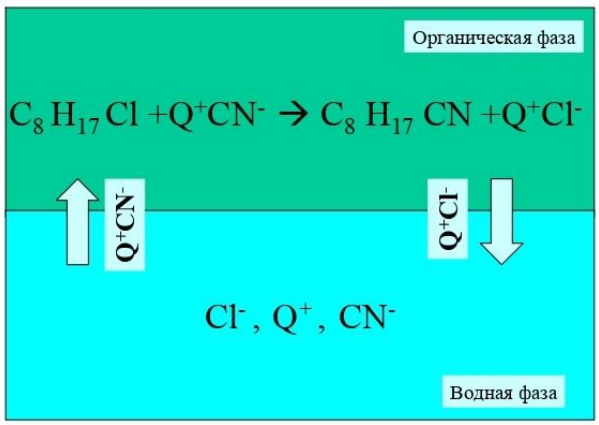


Рис. 17.6. Межфазный катализ.

Анионы находятся в диссоциированном виде в водном растворе электролитов и их нужно перенести в органическую фазу.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

$Q^+(R_4P^+ \ldots)$ – межфазный катализатор.

Мицелярный катализ.

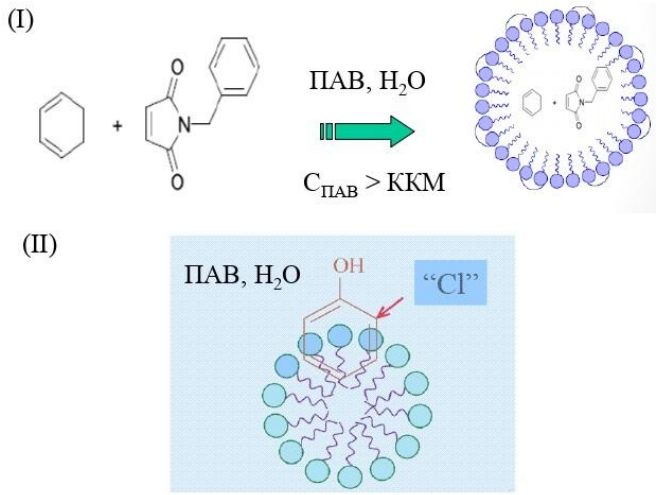


Рис. 17.7. Мицелярный катализ.

1. Реагенты запаковываются внутрь мицеллы в водной среде.
2. Молекула адсорбируется на мицелле и реагирует со вторым реагентом, растворенным в воде.

Катализ доставки обеспечивает сближение реагентов.

Молекулярно-селективные катализаторы.

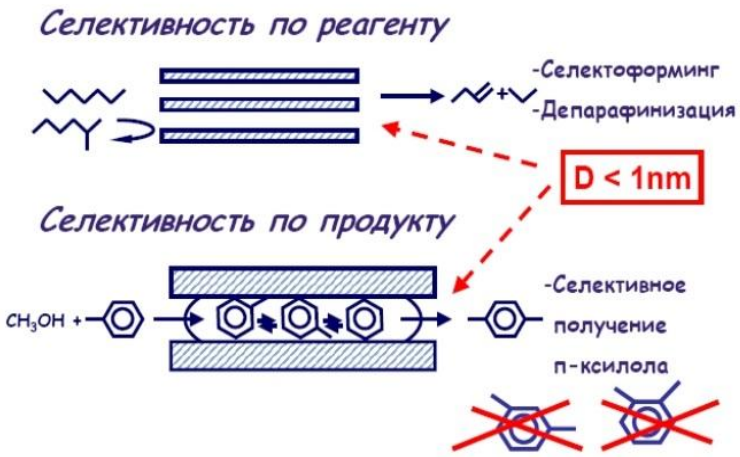


Рис. 17.8. Молекулярно-селективные катализаторы.

Доставка реагентов к катализатору ускоряется или замедляется. Селективность катализаторов может достигаться за счет продуктов.

Гетерогенный и гомогенный катализ.

Если мы работаем в гомогенном катализе, то все присутствующие в растворе частицы могут участвовать в ускорении процесса.

Если катализ гетерогенный, то только поверхностные атомы могут участвовать в процессе.

Нанокатализ.

Чем меньше частица, тем больше атомов на поверхности и эффективнее катализ в расчете на грамм катализатора.

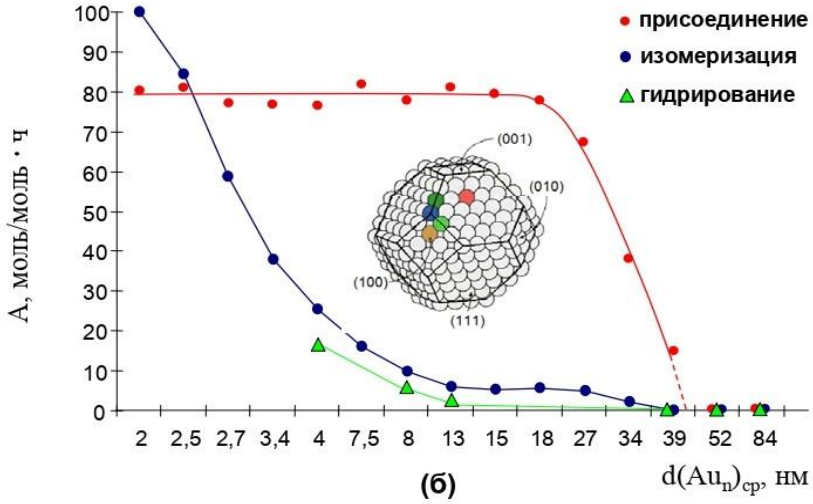


Рис. 17.9. Нанокатализ.

Характеристики катализатора.

Активность	Качеств.	Гетер.,Гом.
Селективность	Качеств.	Гетер.,Гом.
Число оборотов, TOF	Колич., сек$^{-1}$	Гетер.
Число оборотов, TON	Колич.,б/р	Гетер.

Активность катализатора (гомогенный):

$$\frac{r_{\text{кат}}}{[M]_{\text{кат}}}$$

Активность катализатора (гетерогенный):

$$\frac{r_{\text{кат}}}{m_{\text{кат}}}$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Число оборотов (TOF).

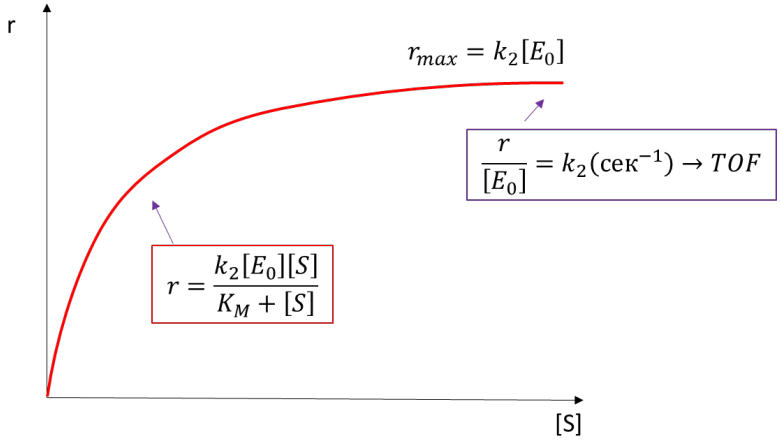


Рис. 17.10. Число оборотов (TOF).

$$S + E \rightleftarrows SE \rightarrow^{k_2} [P] + E$$

Скорость реакции выходит на максимум при увеличении концентрации субстрата.

$$\frac{r}{[E_0]} = k_2(\text{сек}^{-1}) \rightarrow TOF$$

$$r = \frac{k_2[E_0][S]}{K_M + [S]}$$

TOF – максимальное число актов химической реакции на одном центре катализа.

TON – это количество актов химической реакции, которое произойдет на катализаторе до тех пор, пока катализатор не испортится.

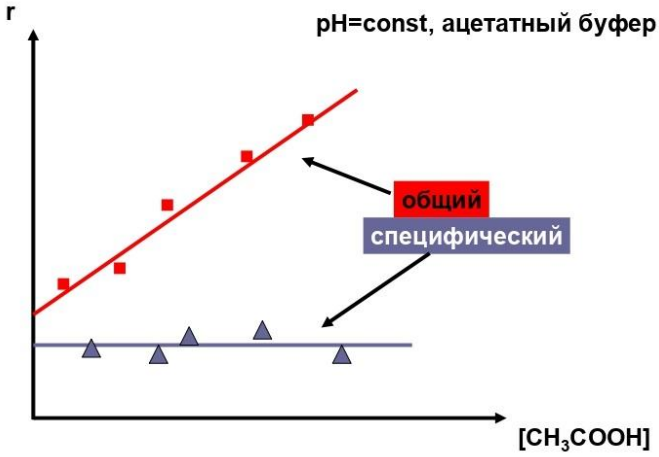


Рис. 17.11. Специфический и общий кислотный катализ.

Катализатором являются кислоты.

Общий катализ – H^+, специфический – кислота.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

Специфический катализ:

$$S + H^+ \rightleftarrows_{k_{-1}}^{k_1} SH^+ \longrightarrow^{k_2} B + H^+$$

$$[SH^+] = K_C[H^+][S] \longrightarrow \text{разбав.} p = p$$

$$r = k_2[SH^+] = k_2K_C[H^+][S]$$
$$[S] \rightarrow [S_0]$$

Тогда:

$$[S_0] - [SH^+] = [S]$$

$$r = k_2K_C[H^+]\{[S_0] - [SH^+]\} = k_2[SH^+]$$

$$K_C = [H^+]([S_0] - [SH^+]) = [SH^+]$$

$$K_C[H^+][S_0] = (K_C[H^+] + 1)[SH^+]$$

$$[SH^+] = \frac{K_C[H^+][S_0]}{1 + K_C[H^+]}$$

$$r = \frac{k_2K_C[H^+]}{1+K_C[H^+]} * [S_0]$$

$$\frac{k_2K_C[H^+]}{1+K_C[H^+]} = k_{эф}$$

$k_{эф}$ – эффективная константа скорости при гомогенном специфическом кислотном катализе.

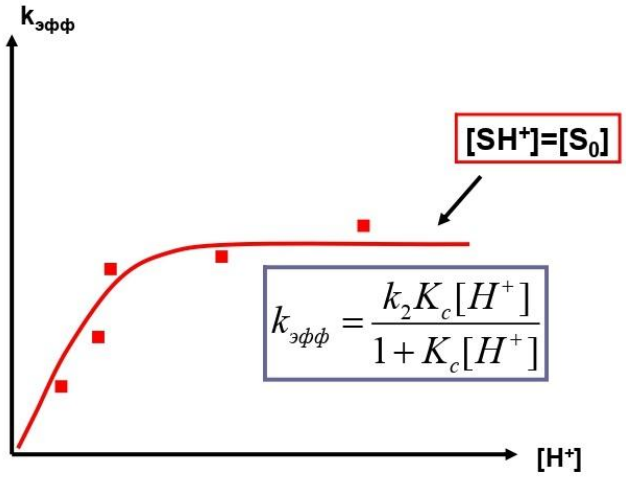


Рис. 17.12. Специфический и кислотный катализ

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

Лекция 18. Гомогенный катализ. Сверхкислоты. Общий катализ.

18.1. Гомогенный катализ. Сверхкислоты.

Каталитические реакции рассматриваются на сегодняшний день с точки зрения Теории Активированного Комплекса (ТАК). С точки зрении ТАК, сначала записывается обычная схема в состав Активированного Комплекса (АК). В состав АК входит катализатор. Далее происходит превращение в продукты, и катализатор полностью регенерирует и выходит из реакции.

$$A + B + K \rightleftarrows ABK^{\neq} \rightarrow \text{Продуты} + K$$

$$r = \frac{kT}{h}\frac{Q_{ABK^{\neq}}}{Q_A Q_B Q_K} e^{-\frac{E_{TAK}}{RT}K}[A][B][K]$$

$$\frac{kT}{h}\frac{Q_{ABK^{\neq}}}{Q_A Q_B Q_K} = k$$

См. рис. 17.8.

Число оборотов как мера активности катализатора:

$$\text{Актив} = \frac{r_K}{r[K]}$$

Активность катализатора:

$$\text{Актив.} = \frac{r_K}{r}[K]$$

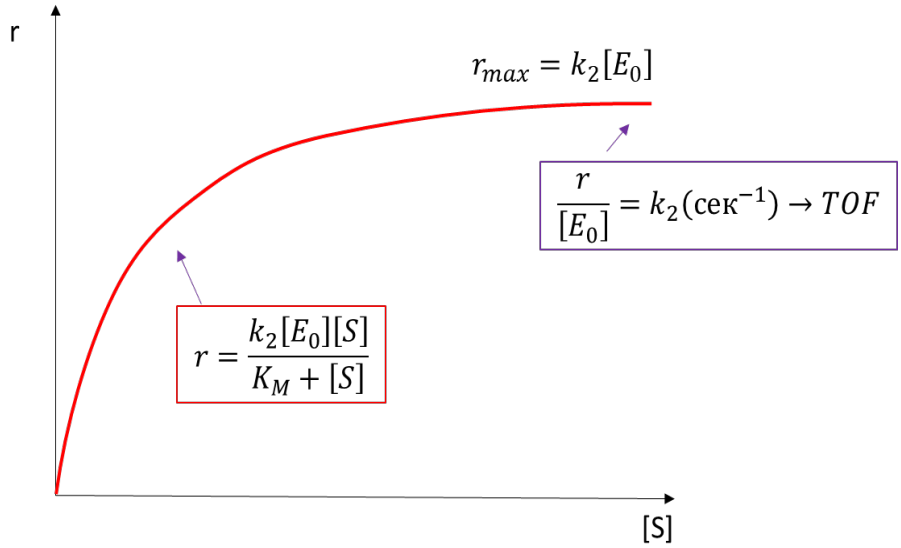


Рис. 18.1. Число оборотов (TOF).

$$\frac{r}{[E_0]} = k_2(\text{сек}^{-1}) \rightarrow TOF$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Убедительной характеристикой катализатора считают число оборотов (TOF). TOF легко определяется для механизма Михаэлиса-Ментен.

Рассмотрим примёр расчёт TOF (Кинетическая кривая).

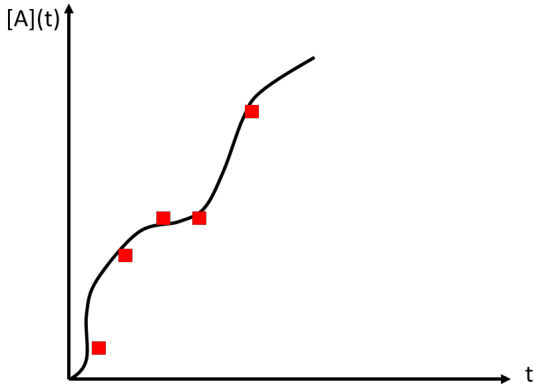


Рис. 18.2. Расчёт TOF.

$$\frac{r}{[K]} = \frac{d[A]}{dt}/[K]$$

$[K] = const$ - Обязательное условие.

Рассмотрим катализ реакции $CO + O$на золотых катализаторах.

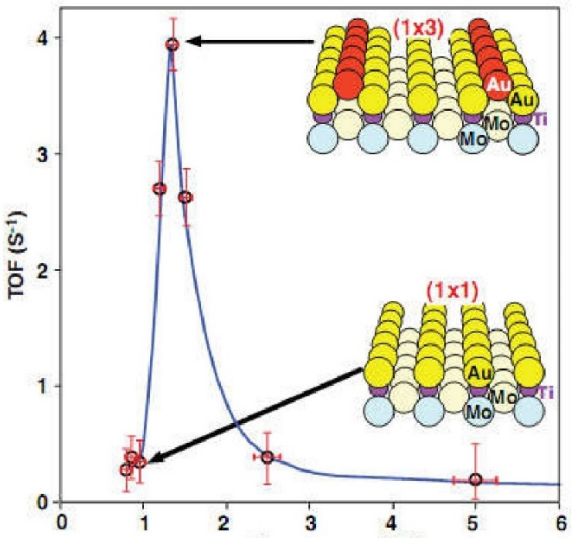


Рис. 18.3 Расчёт TOF

$$TOF(1) = \frac{r_1}{n_{Au}(2)}$$

$$TOF(2) = \frac{r_2 - \frac{1}{3}r_1}{n_{Au}(1)}$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

В этой работе наблюдается **размерный эффект**. При определённых количествах атомов золота на поверхности TOF начинает резкий прирост и достигает максимума. В соседних же точка при меньшей и большей концентрации – TOF низкий.

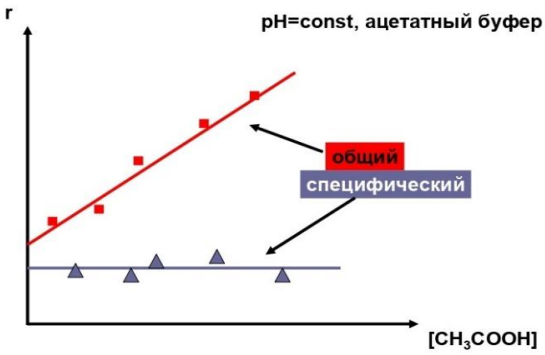


Рис. 18.4. Специфический и общий анализ кислотный катализ.

Гомогенный катализ – это катализ, в котором катализатор и участники реакции находятся в одной фазе.

Кислотный катализ – это катализ реакций в присутствии кислот.

Специфический катализ:

$$H^+;$$
$$H_3O^+;$$
$$H^+_{(qq)} \rightarrow H^+; H_3O^+; H^+(H_2O)_2$$

При специфическом катализе, катализатором является протон (H^+).

Общий катализ:

$$HA$$

При общем катализе, катализатором является **кислота Брендстеда**.

Рассмотрим специфический кислотный катализ.

$$S + H^+ \rightleftarrows^{K_C} SH^+ \rightleftarrows^{k_2} P + H^+$$

Скорость реакции:

$$r = k_2 K_C [H^+][S]$$

Где $[S]$ - текущая концентрация реагента в ходе реакции.

Скорость реакции (рис. 18.4):

$$r = \frac{k_2 K_C [H^+]}{1 + K_C [H^+]} [S_0].$$

$$K_C = \frac{[SH^+]}{[S][H^+]} = \frac{\gamma_{SH^+}}{\gamma_S \gamma_{H^+}} \frac{[SH^+]}{[S][H^+]}.$$

Ранее мы использовали такое соотношение:

$$[SH^+] = K_C [H^+][S]$$

Для данного случая:

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

$$[SH^+] = K_C \frac{\gamma_S \gamma_{H^+}}{\gamma_{SH^+}} [H^+][S].$$

Преобразованию подвергнутся выражения для скорости реакции (1,2). Так же появятся коэффициенты активности.

Появилось предложение ввести новое понятие – кислотность среды:

$$\frac{\gamma_S \gamma_{H^+}}{\gamma_{SH^+}} [H^+] = h$$

$$h = \frac{\gamma_S}{\gamma_{SH^+}} a_{H^+} = \frac{\gamma_S}{\gamma_{SH^+}} \gamma_{H^+} [H^+].$$

$$k'_{\text{эфф}} = \frac{k_2 K_C h}{1 + K_C h}.$$

Рассмотрим новое выражение для эффективной константы скорости:

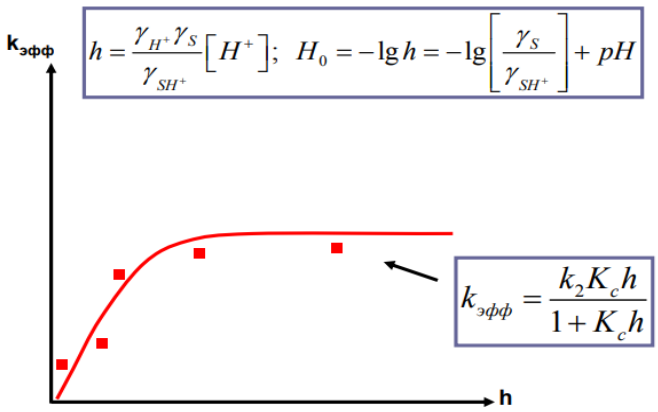


Рис. 18.5. Специфический кислотный катализ.

Где h кислотность среды.

Метод определения H_0 предложеный Гаметом:

$$H_0 = -\, lg \frac{\gamma_S}{\gamma_{SH^+}} + pH.$$

Кислотность по Гамету — это **характеристика среды**.

Метод, предложенный Гаметом для определения H_0:

$$H_0 = -\, lg\, K_C + lg \frac{S}{[SH^+]}.$$

Рассмотрим вариант H_0 для серной кислоты при разных концентрациях:

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

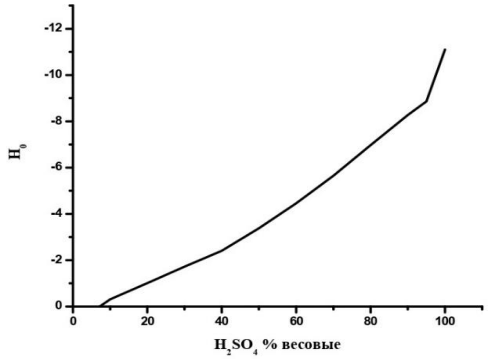


Рис. 18.6. Зависимость H_0 от концентрации.

Сверхкислота – это вещество или смесь веществ, параметр кислотности которых превышает кислотность серной кислоты (-12 H_0).

Кислотность H_0 суперкислот:

Система	Состав	H_0
CF_3SO_3		-14.1
$H_2SO_4 - SO_3$	SO_3 50%	-14.5
$HSO_3F - SbF_5$	SbF_5 90%	-26.5
$HF - SbF_5$	SbF_5 50%	<-30

$$H_3O^+ + H^+ \rightleftarrows H_4O^{++}$$

Рассмотрим способы получения твёрдых суперкислот:

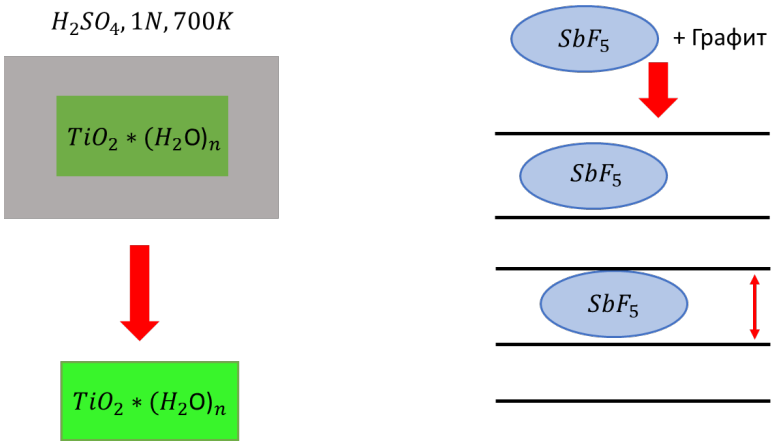


Рис. 18.7. Способы получения твёрдых суперкислот.

Специфический кислотный катализ – это протонирование исходного реагента, выходит протонированная форма. Протонированная форма с меньшей энергии активации уже переходит в продукты.

Кислотный гидролиз эфира:

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O = CH_3COOH + C_2H_5OH$$

$$CH_3COOC_2H_5 + H_3O \rightleftarrows^{k_1}_{k_{-1}} CH_3COOC_2H_6^+ + H_2O$$

$$CH_3COOC_2H_6^+ + H_2O \longrightarrow^{k_2} C_2H_5OH_2^+ + CH_3COOH$$

$$C_2H_5OH_2^+ + H_2O \longrightarrow^{k_3} C_2H_5OH + H_2O^+$$

18.2. Общий кислотный катализ.

Общий кислотный анализ:

$$S + HA \longrightarrow^{k_1} SH^+A^- \longrightarrow^{k_2} P + HA$$

$$\frac{d[SHA]}{dt} = 0.$$

Где $[SHA]$ – промежуточный продукт.

$$k_1[S][HA] = [SHA]k_2 = r$$

$$r = k_1[S][HA] = k_{эф}[HA][S].$$

Если кислота слабая при разбавленном растворе происходит диссоциация и общий механизм при общей концентрации мог стать специфическим. В слабых же кислотах можно ожидать катализ по общему механизму.

Общий кислотный анализ обратимой реакции:

$$S + HA \rightleftarrows^{k_1} SH^+A^- \longrightarrow^{k_2} P + HA$$

$$r = k_2K_C[S][HA].$$

Общий катализ – эффективная константа пропорциональна концентрации кислоты.

Специфический катализ – эффективная константа пропорциональна концентрации ионов.

Разные кислоты, одну и ту же реакцию будут по-разному катализировать при общем механизме. Может быть такое, что в одном растворе много разных кислот, и все они катализируют одну реакцию по-разному.

Скорость реакции при разных кислотах в реакции:

$$r = \left(\sum k_{эф}(HA)[HA]\right) * [S].$$

$$r = k_1[S][HA] = k_{эф}[HA][S].$$

Соотношение Брендстода:

$$lg\ k_{эф} = \alpha\ ln\ K_{HA} + \beta.$$

$$K_{HA} = HA \rightleftarrows H + A.$$

Рассмотрим график зависимости Брендстода:

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

$$CH_3C(O)CH_3 + HA \rightarrow CH_3C(OH)=CH_2 + HA$$

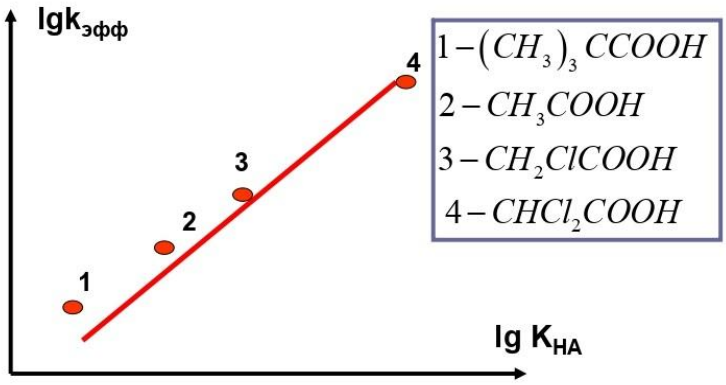


Рис. 18.8. График зависимости.

Реакция общего катализа:

$$CH_3—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—CH_3 + HA \rightarrow CH_3—\underset{\underset{OH^+}{|}}{C}—CH_3 + A^-$$

$$CH_3—\underset{\underset{OH^+}{|}}{C}—CH_3 + A^- \rightarrow CH_3—\underset{\underset{OH}{|}}{C}=CH_2 + HA$$

$$r = k_1[HA][CH_3C(O)CH_3];$$

$$k_1 = k_{HA}.$$

Линейные соотношения между энергиями активации и энергиями Гиббса разных реакций.

Уравнение Брендстода, закон каталитических процессов:

$$\Delta G^{\neq,0} = \alpha \Delta G^0 + \beta.$$

Уравнение Бренстеда. Закон каталитических процессов.

Уравнение Тафеля (Электрохимия).

Теория замедленного разряда.

Реакция	$\Delta H^0_{р=ции}$, кДж/моль	$E_{р=ции}$ (эксп.) кДж/моль	$E_{р=ции}$ (расчет) кДж/моль
$H + CH_4 = CH_3 + H_2$	-7	54	46
$H + C_2H_6 = C_2H_5 + H_2$	-26	40	41
$Na + CH_3Cl = NaCl + CH_3$	-77	43	28
$Br + H_2 = HBr + H$	69	81	100

Рис. 18.9. Соотношения Семёнова – Поляни (Энергия активации против энтальпии реакции).

$$E_{экзо} = 48 - 0.25/\Delta H_0/$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

$$E_{\text{экзо}} = 48 + 0.75\,\Delta H_0.$$

18.3. Формальная кинетика гетерогенных каталитических процессов.

Рассмотрим модель внешней диффузии:

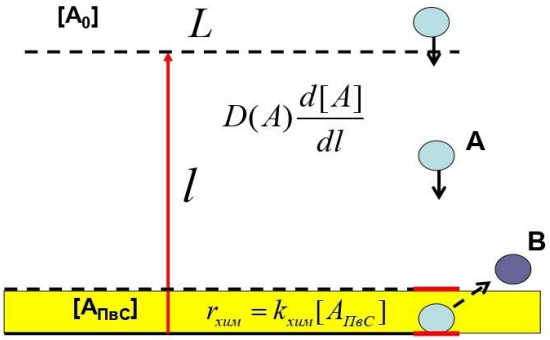


Рис. 18.10. Внешняя диффузия и внешняя кинетика.

$[A_0]$ – брутто концентрация.

$$\frac{d[A_{\pi Bc}]}{dt} = D\frac{d[A]}{dl} - k_{\text{хим}}[A_{\pi Bc}] = 0.$$

$$D\frac{d[A]}{dl} = k_{\text{хим}}[A_{\pi Bc}]$$

$$D[A]|_{[A_{\pi Bc}]}^{[A_0]} = k_{\text{хим}}[A_{\pi Bc}]e|_0^{\Delta}$$

$$\frac{D}{L}[A_0] - \frac{D}{L}[A_{\pi Bc}] = k_{\text{хим}}[A_{\pi Bc}]L = k_{\text{диф}}$$

$$k_{\text{диф}}[A_0] = \left(k_{\text{хим}} + k_{\text{диф}}\right)[A_{\pi Bc}]$$

$$[A_{\pi Bc}] = \frac{k_{\text{диф}}}{k_{\text{хим}} + k_{\text{диф}}}[A_0]$$

$$[A_{\pi Bc}] = \frac{k_{\text{диф}}}{k_{\text{хим}}}[A_0].\ \text{где}\ k_{\text{хим}} \gg k_{\text{диф}}$$

$$r = \frac{k_{\text{хим}} * k_{\text{диф}}}{k_{\text{хим}} + k_{\text{диф}}}[A_0].$$

Рассмотрим температурные зависимости двух констант:

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

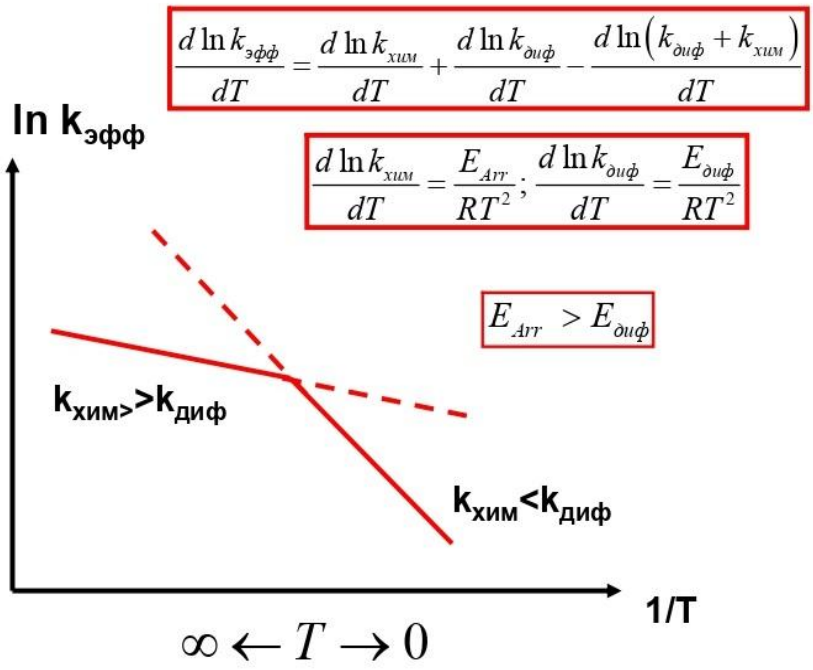


Рис. 18.11. Гетерогенный катализ. Внешняя диффузия.

Первая стадия диффузии поверхности гетерогенного катализатора.

Каталитическая реакция на поверхности катализатора:

$$A_{\text{газ}} \overset{K}{\rightleftarrows} A_{(\text{пв})} + \text{Пв} \overset{k_2}{\rightarrow} B + \text{Пв}$$

Уравнение Ленгмюра (каталитическая реакция на поверхности):

$$[A_{\text{Пв}}] = \frac{K_{\text{Аб}}[A_{\text{газ}}][C_0]}{1 + K_A[A_{\text{газ}}]}$$

$$r = \frac{k_2 K_{\text{газ}}[A_{\text{газ}}][C_0]}{1 + K_A[A_{\text{газ}}]}.$$

Рассмотрим реакцию на поверхности:

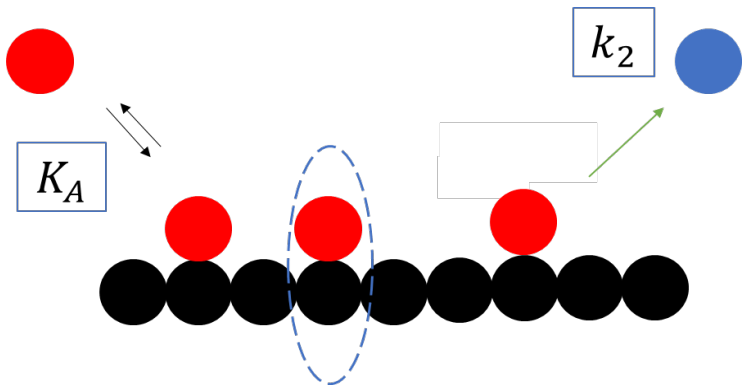


Рис. 18.12. Модель Ленгмюра и Ленгмюра-Хиншельвуда, реакции первого порядка.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

$$[A_{\text{Пв}}] = \frac{[K_A][A_{\text{Газ}}][C_{0,\text{Пв}}]}{1 + K_A A_{\text{Газ}}}$$

$$r = k_2[A_{\text{Пв}}] = \frac{k_2[K_A][A_{\text{Газ}}][C_{0,\text{Пв}}]}{1 + K_A A_{\text{Газ}}} = k_{\text{эфф}}[A_{\text{Газ}}]$$

Красные шарики – это A. Чёрные шарики – это поверхность. Между свободным красным шариком и шариком на поверхности устанавливается равновесие. Это константа $[A_{\text{Газ}}]$.

Рассмотрим количество активных центров и как можно определить их количество:

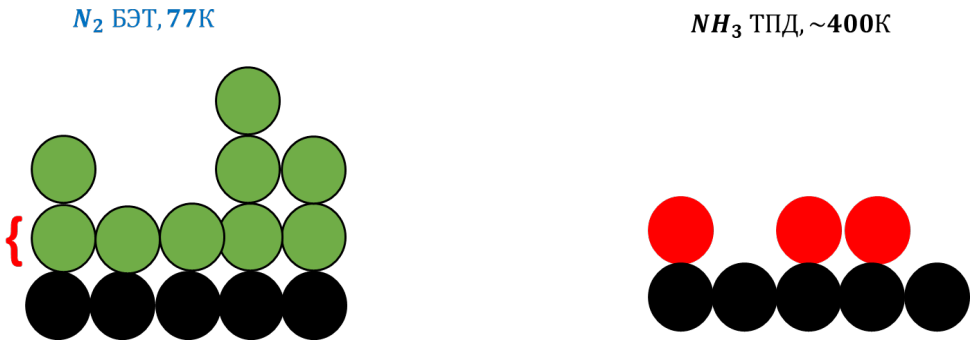


Рис. 18.13. Количество центров и площадь поверхности.

Зелёные шарики – это азот. Чёрное шарики – это поверхность. Красные шарики – это A.

Активные центры – это группа атомов на поверхности, которая образует на поверхности активированный комплекс с молекулами реагента.

Рассмотрим бимолекулярную реакцию модели Ленгмюра и Ленгмюра-Хиншельвуда:

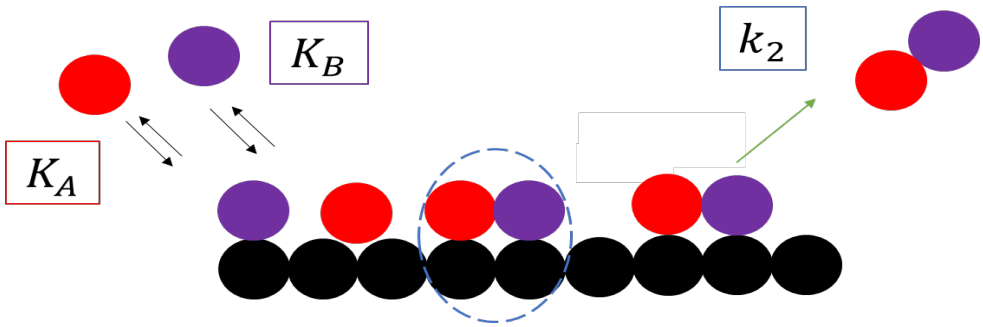


Рис. 18.14. Модели Ленгмюра и Ленгмюра-Хиншельвуда, бимолекулярная реакция.

$$[A_{\text{газ}}] + [B_{\text{газ}}] \rightleftarrows [A_{\text{пв}}] + [B_{\text{пв}}] \rightarrow$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

$$[A_{\text{пв}}] = \frac{K_A[A_{\text{газ}}][C_{0,\text{пв}}]}{1 + K_A[A_{\text{газ}}] + K_B[B_{\text{газ}}]}$$

$$[B_{\text{пв}}] = \frac{K_B[B_{\text{газ}}][C_{0,\text{пв}}]}{1 + K_A[A_{\text{газ}}] + K_B[B_{\text{газ}}]}$$

$$r = k_2[A_{\text{пв}}][B_{\text{пв}}] = \frac{k_2 K_A K_B[A_{\text{газ}}][B_{\text{газ}}][C_{0,\text{пв}}]^2}{(1 + K_A[A_{\text{газ}}] + K_B[B_{\text{газ}}])^2} = k_{\text{эфф}}[A_{\text{газ}}][B_{\text{газ}}]$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Лекция 19. Внутренняя кинетика и внутренняя диффузия. Механизм Ридила-Или.

19.1. Итоги предыдущей лекции.

Специфический кислотный катализ.

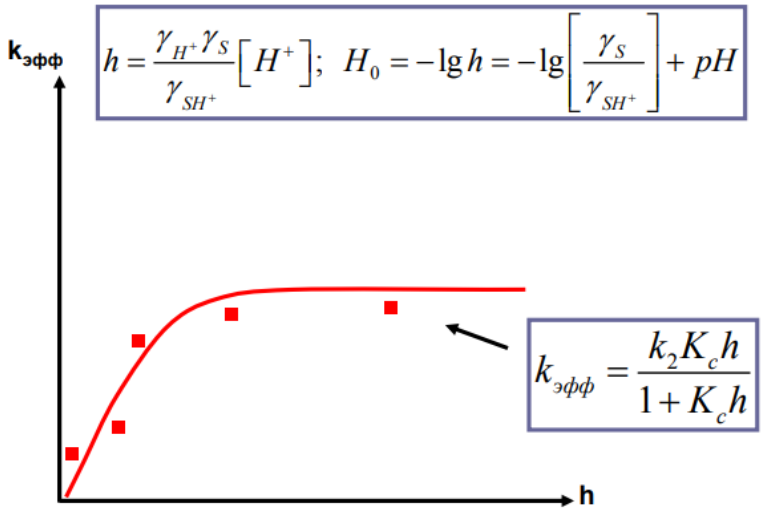


Рис. 19.1. Специфический кислотный катализ.

Формула для измерения кислотности:

$$H_0 = lgK_C + lg\frac{[S]}{[SH^+]}$$

$$S + H^+ \leftrightarrows^{Kc} SH \longrightarrow^{k_2} P + H^+.$$

Константа равновесия первой стадии:

$$K_C = \frac{[SH^+]}{[S][H^+]}.$$

Если константа равновесия равна отношению концентрации в разбавленном растворе, это означает что за стандартный химический потенциал для всех участников этой реакции принято значение $\mu^{\emptyset}_{SH^+}$. Это означает, что константа будет меняться при переходе от растворителя к растворителю.

Специфический основной катализ.

$$B + OH^- \leftrightarrows^{Kc} BOH^- \longrightarrow^{k_2} P + OH^-.$$

$$r = \frac{k_2 K_C[OH^-]}{1 + K_C[OH^-]}[B_0].$$

$$r = k_2 K_C[OH^-][B]$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

В концентрированном растворе:

$$r = k_2 K_C [OH^-][B] \frac{\gamma_{OH^-}\gamma_B}{\gamma_{BOH^-}}.$$

Взаимодействие с основанием:

$$B + AOH \longrightarrow^{k_1} BA^+OH^- \longrightarrow^{k_2} P + AOH.$$

$$r = k_1[B][AOH].$$

Катализировать одну и ту же реакцию могут несколько оснований:

$$H_2O \quad A_IOH \quad A_{II}OH$$

$$r = (\sum_i k_{1,i}\,[A_iOH])[B].$$

$k_{1,i} = k_{эф,i}$ −эффективная константа для данной конкретной реакции.

$$lgk_{эф,i} = \alpha lgK_{A_iOH} + \beta.$$

Эффективная константа скорости коррелирует с:

$$A_iOH + H^+ \rightleftarrows A_i^+ + H_2O.$$

Возможные лимитирующие стадии процесса гетерогенного катализа.

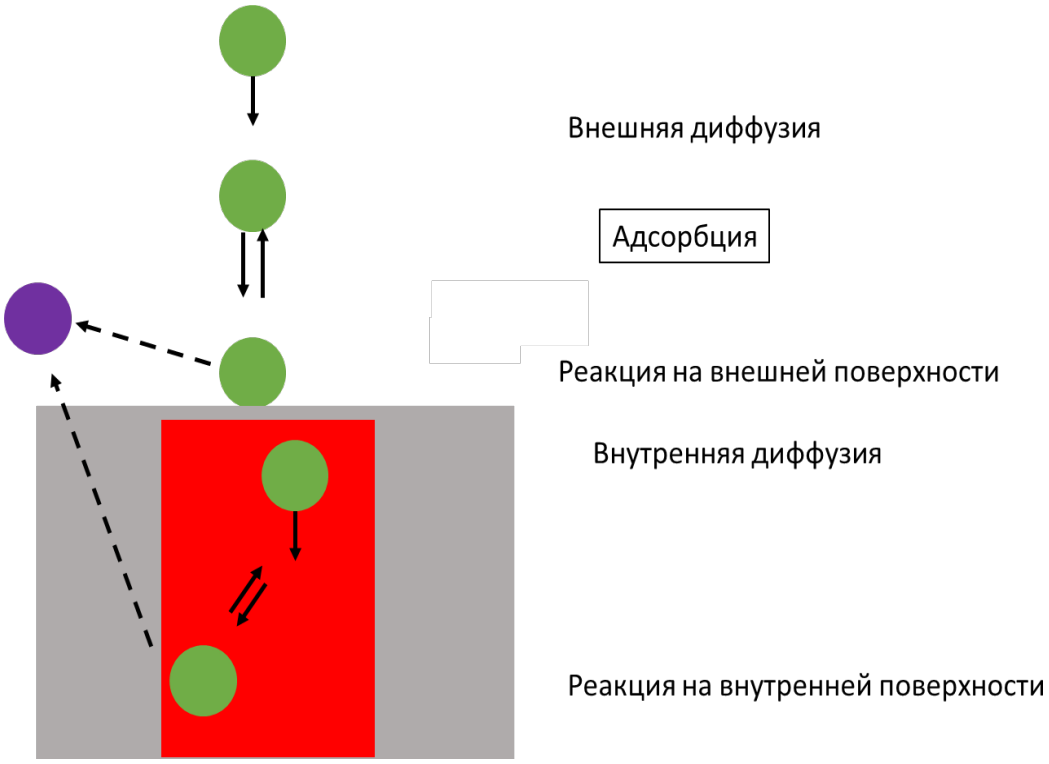


Рис. 19.2. Стадии гетерогенного катализа.

Адсорбция никогда не лимитирует.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

19.2. Внешняя диффузия и внешняя кинетика.

Внешний диффузионный и внешний кинетический режимы.

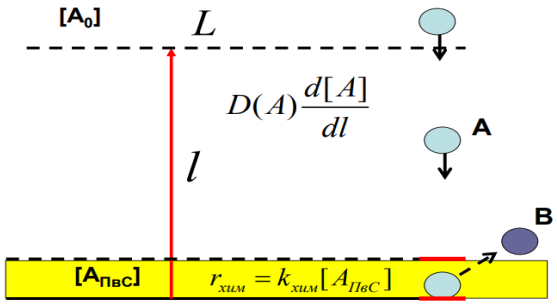


Рис. 19.3. Внешний диффузионный и внешний кинетический режимы.

Скорость химической реакции пропорциональна концентрации А в поверхностном слое. Химическая реакция идет на поверхности.

$$r = \left\{ \frac{\text{М}}{\text{сек}}; \frac{\frac{\text{моль}}{\text{л}}}{\text{сек}} \right\} \left\{ \frac{\frac{\text{моль}}{\text{см}^2}}{\text{сек}} \right.$$

$$r = k_{\text{хим}}[A]; \frac{\text{см}}{\text{сек}}$$

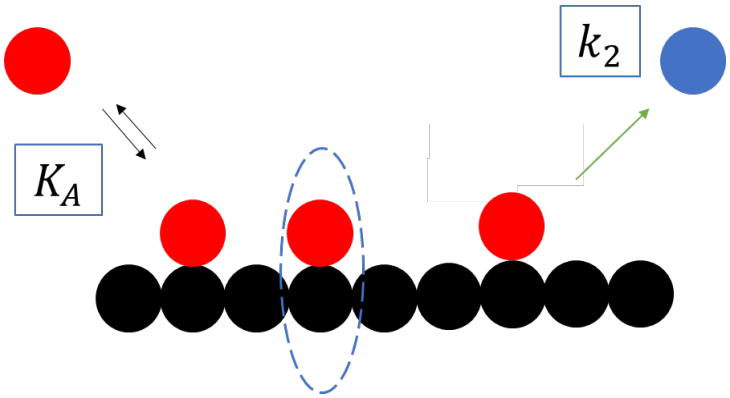


Рис. 19.4. Модель Ленгмюра и Ленгмюра-Хиншельвуда, реакции первого порядка.

$$A_{\text{газ}} \leftrightarrows^{Kc} A_{\text{пв}}^{+\text{пв}} \longrightarrow^{k_2} B_{(\text{газ})}^{+\text{пв}}$$

Нахождение на поверхности означает участие А в каталитической реакции.

$$r = k_2[A_{\text{пв}}]$$

Черные шарики на рисунке 19.4. являются катализаторами.

Уравнение Ленгмюра для монослойной адсорбции на поверхности:

$$[A_{\text{пв}}] = \frac{K_A[A_{\text{газ}}][C_{0,\text{пв}}]}{1 + K_A[A_{\text{газ}}]}$$

Степень заполнения:

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

$$\theta_{\text{A}} = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A}$$

Концентрация:

$$[C_0]\theta_{\text{A}} = \frac{K_A P_A [C_0]}{1 + K_A P_A}$$

Переход между давлением и концентрацией по уравнению Менделеева-Клайперона:

$$P_A = [A]RT$$

Модель Ридила-Или – синий шар на рисунке 19.4. не адсорбируется на поверхности.

$$r = k_2[A_{\text{пв}}] = \frac{k_2 K_A [A_{\text{газ}}][C_{0,\text{пв}}]}{1 + K_A[A_{\text{газ}}]} = k_{\text{эфф}}[A_{\text{газ}}]$$

$$r = \frac{k_2 K_A [C_0]}{1 + K_A[A_{\text{газ}}]}[A_{\text{газ}}].$$

$$k_{\text{эфф}} = \frac{k_2 K_A [C_0]}{1 + K_A[A_{\text{газ}}]}$$

Катализ в условиях малого заполнения поверхности:

$$k_{\text{эфф}} = k_2 K_A [C_0$$

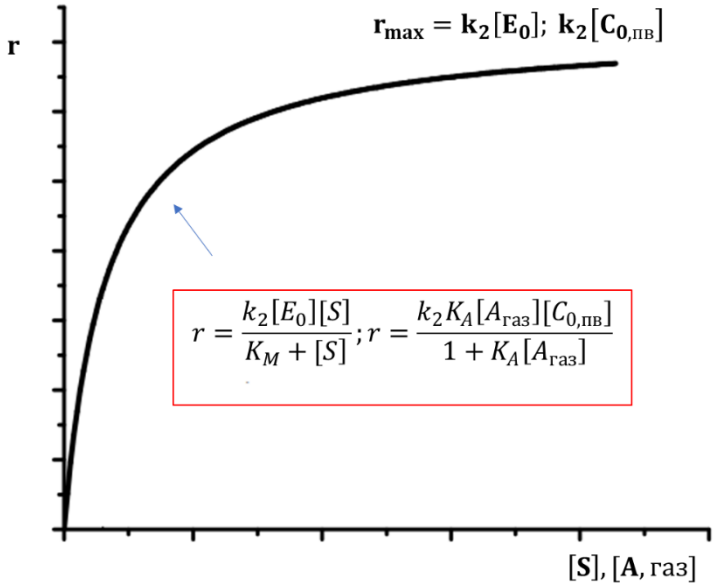


Рис. 19.5. Механизм модели Ленгмюра и Ленгмюра-Хиншельвуда.

Мы видим выход на максимальную скорость – полностью заполненные каталитические центры.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

$$r = \frac{k_2[E_0][S]}{K_M + [S]};$$

$$r = \frac{k_2 K_A[A_{\text{газ}}][C_{0,\text{пв}}]}{1 + K_A[A_{\text{газ}}]}$$

$$r = \frac{k_2 K_A[C_0]}{1 + K_A[A_{\text{газ}}]}[A_{\text{газ}}].$$

$$k_{\text{эфф}} = k_2 K_A[C_0]$$

Тогда, температурная зависимость эффективной константы $k_{\text{эфф}}$:

$$\frac{dlgk_{\text{эфф}}}{dT} = \frac{E_{\text{App}}}{RT^2} = \frac{dlgk_2}{dT} + \frac{dlgK_A}{dT},$$

Истинная энергия активации:

$$\frac{dlgk_2}{dT} = \frac{E_{\text{акт}}}{RT^2}$$

Энтальпия адсорбции:

$$\frac{dlgK_A}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{адс}}}{RT^2}$$

$E_{\text{акт}}$ −истинная энергия активации.

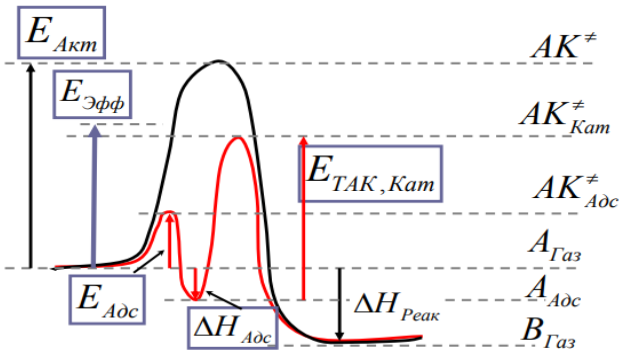


Рис. 19.6. Гетерогенный катализ, $A_{\text{газ}} + \text{Пв.} \rightarrow B_{\text{газ}}$

На рисунке черная линия – реакция без поверхности в газовой фазе. Для того, чтобы перейти из одного состояния в другое необходимо преодолеть барьер. Красная линия – катализ – частица А прошла барьер и адсорбировалась и потом, через адсорбированное состояние переходит в $B_{\text{газ}}$.

$$E_{\text{эфф}} = E_{\text{ТАК,Кат}} + \Delta H_{A,\text{адс}} + RT$$

$$k_2 = \frac{kT}{h}\frac{Q_{AK}}{Q_{A_{\text{адс}}}Q_K}e^{-\frac{E_{\text{ТАК}}}{RT}}$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

$$E_{\text{акт}}(T) = RT + E_{\text{ТАК}}$$

$$[A_{\text{пв}}] = \frac{K_A[A_{\text{газ}}][C_0]}{1 + K_A[A_{\text{газ}}] + K_B[B_{\text{газ}}]}$$

$$r = k_2[A_{\text{пв}}] = \frac{k_2 K_A[A_{\text{газ}}][C_0]}{1 + K_A[A_{\text{газ}}] + K_B[B_{\text{газ}}]}$$

Если A адсорбируется мало, а B – сильно, тогда:

$$r = k_2[A_{\text{пв}}] = \frac{k_2 K_A[A_{\text{газ}}][C_0]}{1 + K_A[A_{\text{газ}}] + K_B[B_{\text{газ}}]} \approx \frac{k_2 K_A[A_{\text{газ}}][C_0]}{K_B[B_{\text{газ}}]}$$

$$k_{\text{эфф}} = \frac{k_2 K_A}{K_B};$$

$$\frac{dlnk_{\text{эфф}}}{dT} = E_{\text{ТАК}} + \Delta H_A - \Delta H_B.$$

Сравнение с Михаелис-Ментеном. Уравнение для ингибированной схемы.

$$S + E \leftrightarrows^{K_C}{}_{R_{-1}} SE \longrightarrow^{k_2} P + E$$

Катализатор воздействовал на ингибитор, а комплекс блокировал ингибитор и не позволял ему участвовать в каталитической реакции. В результате:

$$r = \frac{k_2[E_0][S]}{K_M + [S]}$$

В случае ингибирования:

$$r = \frac{k_2[E_0][S]}{K_M(1 + K_I[I]) + [S]}$$

K_I – константа ингибирования.
$[I]$ – концентрация ингибитора.

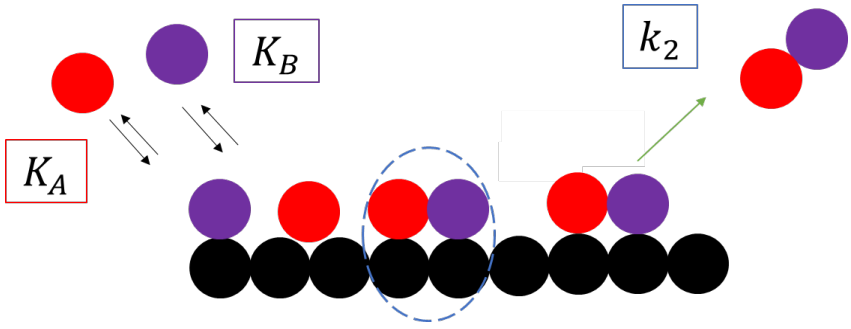


Рис. 19.7. Модели Ленгмюра и Ленгмюра-Хиншельвуда, бимолекулярная реакция.

A и B участники реакции:

$$[A_{\text{газ}}] + [B_{\text{газ}}] \rightleftarrows [A_{\text{пв}}] + [B_{\text{пв}}] \rightarrow \text{Продукты}$$

$$[A_{\text{пв}}] = \frac{K_A[A_{\text{газ}}][C_{0,\text{пв}}]}{1 + K_A[A_{\text{газ}}] + K_B[B_{\text{газ}}]}$$

$$[B_{\text{пв}}] = \frac{K_B[B_{\text{газ}}][C_{0,\text{пв}}]}{1 + K_A[A_{\text{газ}}] + K_B[B_{\text{газ}}]}$$

$$r = k_2[A_{\text{пв}}][B_{\text{пв}}] = \frac{k_2 K_A K_B[A_{\text{газ}}][B_{\text{газ}}][C_{0,\text{пв}}]^2}{(1 + K_A[A_{\text{газ}}] + K_B[B_{\text{газ}}])^2} = k_{\text{эфф}}[A_{\text{газ}}][B_{\text{газ}}]$$

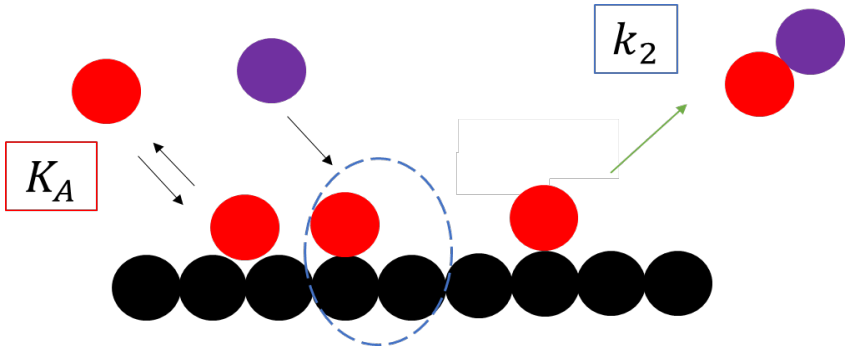


Рис. 19.8. Механизм Ридила-Или.

Бимолекулярная реакция, но А не садится на поверхность.

$$[A_{\text{пв}}] = \frac{K_A[A_{\text{газ}}][C_{0,\text{пв}}]}{1 + K_A[A_{\text{газ}}]}$$

$$r = k_2[A_{\text{пв}}][B_{\text{газ}}] = \frac{k_2 K_A K_B[A_{\text{газ}}][B_{\text{газ}}][C_{0,\text{пв}}]^2}{(1 + K_A[A_{\text{газ}}])} = k_{\text{эфф}}[A_{\text{газ}}][B_{\text{газ}}]$$

В случае Ленгмюра-Хиншельвуда оба реагента садятся на поверхность, в случае Ридила-Или только один адсорбируется.

19.3. Задача Зельдовича-Тиле.

На внутренней поверхности поры находятся каталитические центры.

Рис. 19.9. Цилиндрическая, открытая с двух сторон пора.

$$A + \text{Пв.} \rightleftarrows [A_{\text{пв}}] \rightarrow B + \text{Пв.}$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

$$r = \frac{k_2 K_A [A_{\text{газ}}][C_0]}{K_A [A_{\text{газ}}]} \approx k_{\text{эфф}} [A_{\text{газ}}]$$

Как будет выглядеть зависимость концентрации в газовой фазе и на поверхности:

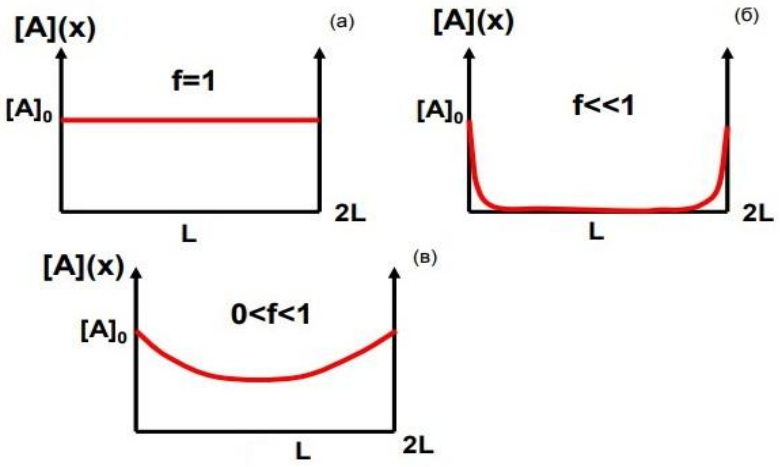


Рис. 19.10. Зависимость объемной концентрации А от координаты Х.

(а) – хорошо диффундирует, по всей поре устанавливается такая же концентрация, как и на входе. Диффузия идет быстро.

(б) – плохая диффузия, идет медленно, в результате концентрация низкая.

(в) - диффузия и химическая реакция средние. Самый распространенный случай.

f – сопротивление поры.

$$f = \frac{r_{\text{хим}}}{r^0_{\text{хим}}} = \frac{2\pi R k_{\text{хим}} 2 \int_0^{2L} [A(x)]}{2\pi R * 2L k_{\text{хим}} [A_0]}$$

Определение стационарного состояния внутри поры:

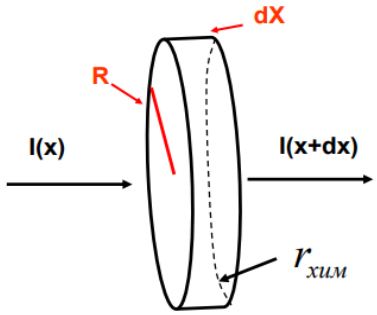


Рис. 19.11. Условие стационарности.

$$\frac{d[A(x)]}{dt} = 0$$

$$D\left(\frac{d[A(x)]}{dx} - \frac{d[A(x+dx)]}{dx}\right)\pi R^2 = k_{\text{хим}}[A(x)] * 2\pi R dx$$

Со временем будет одна и та же концентрация по объему и на поверхности.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

Лекция 20. Теории катализа. Теория Баландина.

20.1. Кинетика каталитической реакции в глубине катализатора.

Особенность кинетики и записи константы скорости в адсорбционном слое:

$$A \to r = k_{\text{хим}}[A_{\text{газ}}]\ k\left\{\frac{1}{\text{сек}}\right\} \to \left\{\frac{\text{м}}{\text{сек}}\right\}$$

$$A \to B \to \text{М} - \text{М}, \text{М} - \text{М} + \text{инг}$$

Рассмотрим задачу Зельдовича-Тиле:

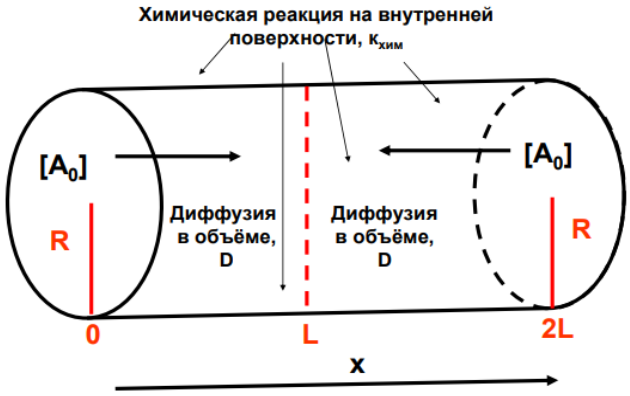


Рис. 20.1. Цилиндрическая, открытая с двух сторон пора.

$$f = \frac{r_{\text{хим(наб)}}}{r^0_{\text{хим(быстр.диф)}}}$$

Рассмотрим зависимость концентрации в трубке от расстояния при различных значениях f:

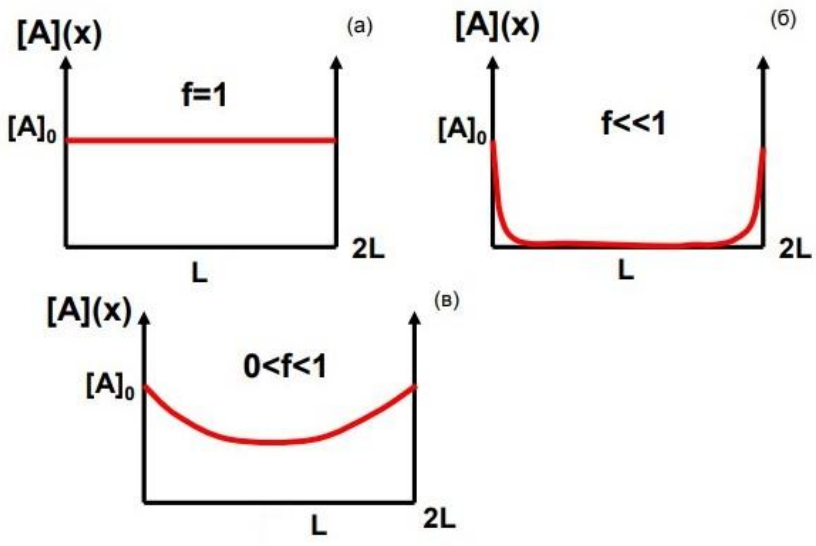


Рис. 20.2. Зависимость объемной концентрации A от координаты X.

(а) – диффузия очень быстрая, концентрация по всей трубке одинаковая.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

(б) – диффузия очень медленная, фактически нет каталитической реакции

(в) – диффузия и химическая реакция средние.

В разных местах трубки цилиндра – будет разная скорость химической реакции, из-за количества $[A]$ на поверхности.

$$f = \frac{r_{\text{хим(наб)}}}{r^0_{\text{хим(быстр.диф)}}} = \frac{k_{\text{хим}} 2\pi R^2 2 \int_0^L [A](x)dx}{2\pi R^2 * 2L[A_0]k_{\text{хим}}}.$$

Где, $2\pi R^2 * 2L$ - внутренняя площадь поверхности цилиндра.

Рассмотрим подсчёт распределения по концентрации в зависимости от расстояния:

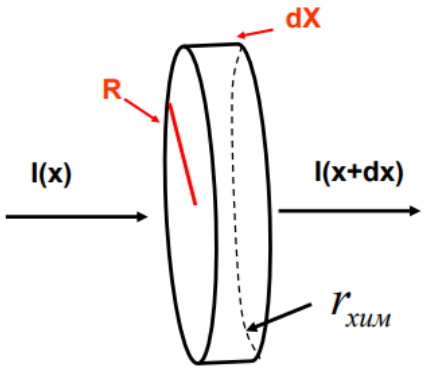


Рис. 20.3. Условие стационарности.

$$\frac{d[A(x)]}{dt} = 0$$

$$D\left(\frac{d[A(x)]}{dx} - \frac{d[A(x+dx)]}{dx}\right)\pi R^2 = k_{\text{хим}}[A(x)] * 2\pi R dx$$

$$RD\left\{\frac{dA(x+\Delta x)}{dx} - \frac{dA(x)}{dx}\right\} = 2k_{\text{хим}}[A](x)\Delta x$$

$$RD\frac{d^2[A](x)}{dx^2} = 2k_{\text{хим}}[A](x)$$

$$\frac{d^2[A](x)}{dx^2} = \frac{2k_{\text{хим}}}{DR}[A](x)$$

Вводим новые, безразмерные параметры:

$$\xi = \frac{[A(x)]}{[A_0]}$$

$$\eta = (\frac{2k_{\text{хим}}}{D(A) * R})^{\frac{1}{2}}x$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

$$\frac{d^2\xi}{d\eta^2} = \xi$$

Вводим параметр задачи Ψ – **фактор Тиле**.

$$\Psi = \left(\frac{2k_{\text{хим}}}{DR}\right)^{\frac{1}{2}} L$$

$$\eta = (\frac{2k_{\text{хим}}}{DR})^{\frac{1}{2}} L = \Psi, \text{при } x = L$$

$$\xi = c_1 e^{\eta} + c_2 e^{-\eta}$$

Где c_1и c_2 – константы, которые определяются условиями задачи.
Первое условие задачи:

$$\eta = 0 \qquad \xi = 1$$

Второе условие задачи:

$$\frac{\partial \xi}{\partial \eta} = 0 \qquad (x = L)$$

Используем это физическое условие (первое) для подсчёта c_1и c_2:

$$c_1 + c_2 = 1$$

Используем это физическое условие (второе) для подсчёта c_1и c_2:

$$c_1 e^{\Psi} - c_2 e^{-\Psi} = 0.$$

$$\int_0^L [A](x)dx = [A_0]\xi \frac{L}{\Psi} d\eta$$

Найдем связь $dx = d\eta$.

$$\eta = (\frac{2k_{\text{хим}}}{DR})^{\frac{1}{2}} x$$

$$\Psi = \left(\frac{2k_{\text{хим}}}{DR}\right)^{\frac{1}{2}} L$$

$$\frac{L}{\Psi}$$

$$\frac{L}{\Psi} d\eta = dx$$

Общее решение, в котором появится c_1и c_2:

$$\xi(\eta) = c_1 e^{\eta} + c_2 e^{-\eta}$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

$$c_1 = \frac{e^{-\Psi}}{e^{-\Psi} + e^{\Psi}}, \qquad c_2 = \frac{e^{\Psi}}{e^{-\Psi} + e^{\Psi}}$$

$$\xi(\eta) = \frac{e^{\eta-\Psi}}{e^{-\Psi} + e^{\Psi}} + \frac{e^{\Psi-\eta}}{e^{-\Psi} + e^{\Psi}} = \frac{e^{\eta-\Psi} + e^{-(\eta-\Psi)}}{e^{-\Psi} + e^{\Psi}}$$

$$\xi(\eta) = \frac{ch(\eta - \Psi)}{ch(\Psi)}$$

$ch(x) = \frac{e^x + e^{-x}}{2}$ – гиперболический косинус.

$sh(x) = \frac{e^x - e^{-x}}{2}$ – гиперболический синус.

$th(x) = \frac{sh(x)}{ch(x)} = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}}$ – гиперболический тангенс.

$$f = \frac{th\Psi}{\Psi}.$$

$$\Psi = \left(\frac{2k_{\text{хим}}}{DR}\right)^{\frac{1}{2}} L$$

Если диффузия медленная, а химическая реакция быстрая $\Psi \to \infty$ хим.
Если диффузия быстрая, а химическая реакция медленная $\Psi \to 0$ диф.

Первый вариант. Фактор Тиле стремится к бесконечности:

$$\Psi \to \infty \qquad f = 0.$$

Второй вариант:

$$\Psi \to 0 \qquad f = 1.$$

$$\frac{e^{\Psi} - e^{-\Psi}}{e^{\Psi} + e^{-\Psi}} \frac{1}{\Psi} \to 0.$$

См. Рис. 20.2.

Проверяем первый вариант:

$$\frac{e^{\Psi} - e^{-\Psi}}{e^{\Psi} + e^{-\Psi}} \frac{1}{\Psi} \to 0.$$

См. Рис. 20.2.

Конкуренция между диффузии и химической реакции при разных температурах:

$$r_{\text{хим}} = k_{\text{эфф}}[A_0] = k_{\text{хим}} \frac{th\Psi}{\Psi} 2\pi RL[A_0]$$

$$lnk_{\text{эфф}} = lnk_{\text{хим}} ln\{th(\Psi)\} - ln(\Psi) + const.$$

$$\frac{dlnk_{\text{эфф}}}{dT} = \frac{dlnk_{\text{хим}}}{dT} \quad \Psi \to 0;$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

$$\frac{dlnk_{эфф}}{dT} = \frac{dlnk_{хим}}{dT} - \frac{dln\Psi}{dT} \quad \Psi \to \infty .$$

Рассмотрим вариант, когда при низкой температуре лимитирует химическая реакция:

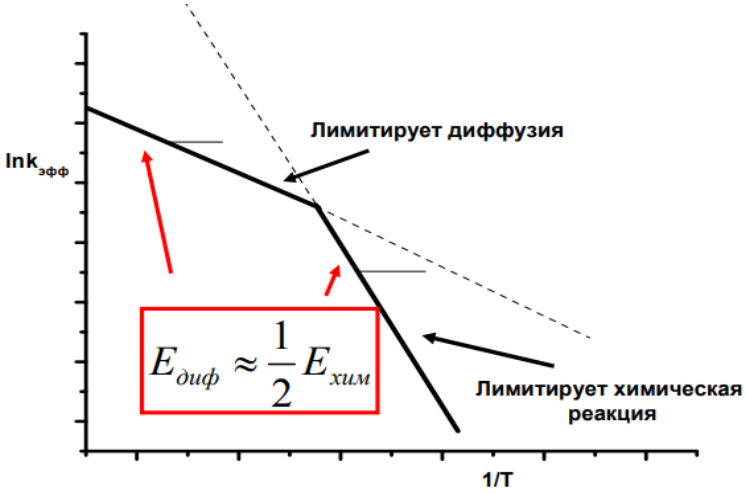


Рис. 20.4. График зависимости логарифма эффективной скорости от обратной температуры.

Рассмотрим особенность этой задачи:

$$\frac{dlnk_{эфф}}{dT} = \frac{dlnk_{хим}}{dT} - \frac{dln\Psi}{dT}.$$

Фактор Тиле:

$$\left(\frac{2k_{хим}}{DR}\right)^{\frac{1}{2}} L$$

$$\frac{1}{2}\, lnk_{хим} - \frac{1}{2} lnD$$

$2k_{хим}, L, D * R$ - От температуры не зависят.

Когда мы возьмём производную, вклад внесут только два слагаемых:

$$\frac{d\frac{1}{2}\, lnk_{хим}}{dT} - \frac{d\frac{1}{2} lnD}{dT}.$$

Поскольку второе слагаемое идёт с минусом – значительно меньше, чем первое слагаемое, то энергия активации диффузии сильно меньше, чем энергия активации константы химической реакции, то выходит:

$$\frac{dlnk_{эфф}}{dT} = \frac{dlnk_{хим}}{dT} - \frac{dln\Psi}{dT} = \frac{dlnk_{хим}}{dT} - \frac{1}{2}\frac{dlnk_{хим}}{dT}$$

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

20.2. Теория катализа.

Не существует какой-то специальной теории катализа. Есть реакция, и есть специальное вещество, которое подходит к реакции как ключ к замку, и в результате реакция ускоряется.

Теория Баландина.

Обсуждается реакция превращения циклогексана в бензол (Рис. 20.5.). Катализатор – металлы на поверхности. Утверждается, что в каталитическом процессе должно участвовать ровно шесть атомов, потому что это удобно для бензола. Атомы 1,2,3 – упаковывают и мобилизуют бензол, 5,4,6 – способствуют удалению водорода. Мы ищем соответствие между катализатором и катализируемой реакцией.

Должно быть определенное расположение атомов металла.

Радиус атома металла тоже должен соответствовать данной реакции.

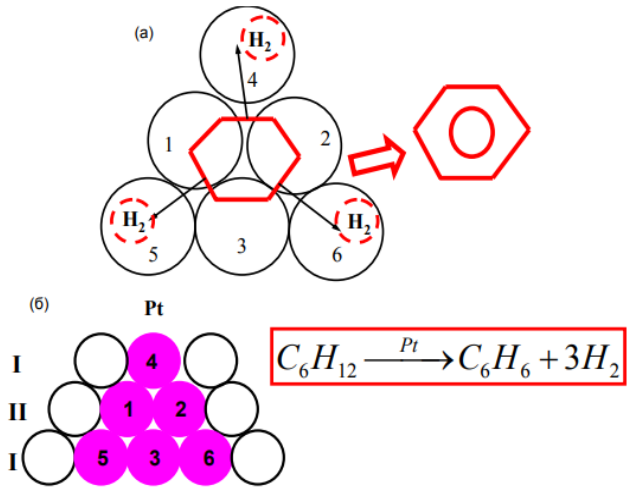


Рис. 20.5. Каталитическая реакция превращения циклогексана в бензол.

Соображения Баландина – атомы металла должны лежать определенным образом (Рис. 20.6. (а) слева); должны быть определенные расстояния между атомами металла.

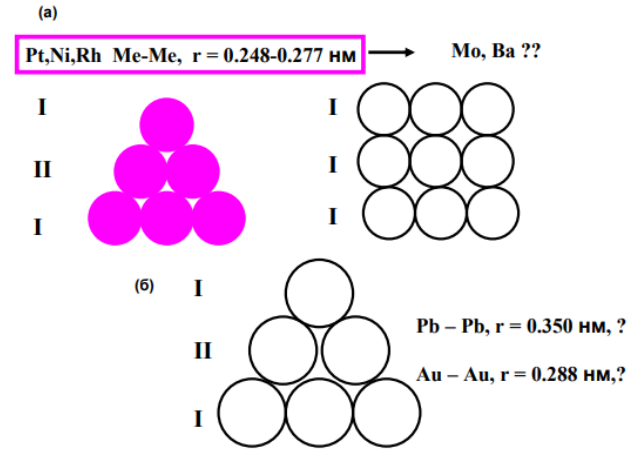


Рис. 20.6. Соблюдение и не соблюдение условий геометрического соответствия для реакции.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

(а) – слева – правильный мотив упаковки (Pt, Ni, Rh), эффективные катализаторы. Справа – неправильный мотив упаковки (Mo, Ba), неэффективные катализаторы; межатомные расстояния в обоих случаях одинаковы.

(б) правильный мотив упаковки, слишком большие межатомные расстояния (Au, Pb), неэффективные катализаторы.

Активность нанесенных катализаторов.

Катализатор – это металл, который напыляется на инертную поверхность. На этом металле идет реакция.

$$A = r$$

$$a = \frac{r}{N}$$

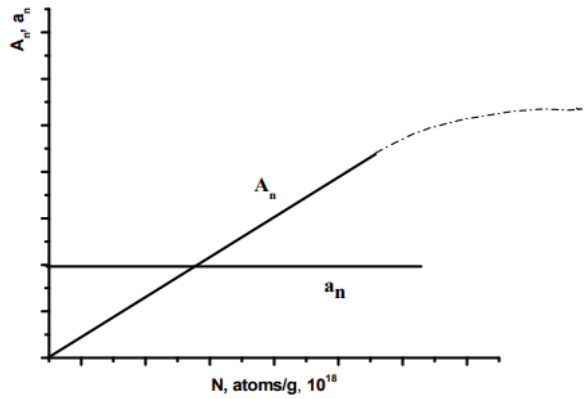


Рис. 20.7. Зависимость активности и удельной активности нанесенного катализатора от числа нанесенных атомов.

После проведения эксперимента получилось, что есть какие-то количества катализатора, которые нужно напылить на поверхность, чтобы реакция шла хорошо. Кобзев назвал эти количества ансамблями.

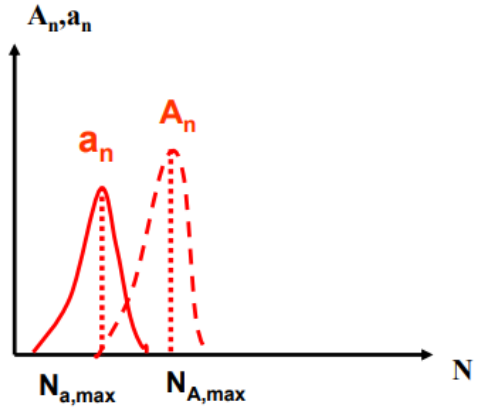


Рис. 20.8. Максимум активности и удельной активности катализатора при определенном числе нанесенных атомов. Доказательство существования активных ансамблей.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ НА VK.COM/TEACHINMSU

$$W_n = \left(\frac{N}{z_0}\right)^n \left(\frac{e^{-\frac{N}{z_0}}}{n!}\right).$$

$$A = r_0 + W_n + Z_0$$

Каталитический центр – катализирует группа атомов.

$$N_A = Z_0 n, \;\; N_a = Z_0(n-1).$$

Активный центр на поверхности – маленькая группа атомов, которая может ускорить реакцию.

Пример.

$$N_2 - 15 * 10^{-20}\, m^2$$

Цеолит, Si/Al=6

S – 30 $m^2\, g^{-1}$, адсорбция азота, БЭТ

Кислотные центры – 20 μmol g^{-1}, адсорбция аммиака, n – пропиламина, ТПД

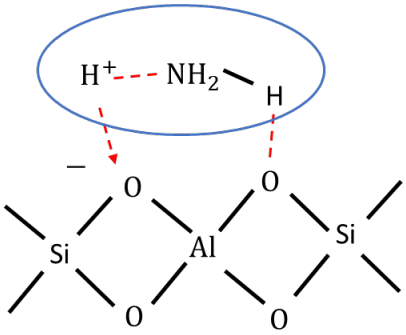


Рис. 20.9. Поверхность цеолитов.

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
teach-in ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

ХИМИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ
МГУ ИМЕНИ
М.В. ЛОМОНОСОВА

teach-in
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ