

При проведении реакции в растворе, как правило, скорость процесса по сравнению с газовой фазой меняется. Разложения N_2O_5 при 20°C.

Условия реакции	$k/k_{\text{газ.фаза}}$	E , ккал/моль
газовая фаза	1	24,5
в растворе нитрометана	0,81	24,5
в растворе дихлорэтана	1,7	24,9

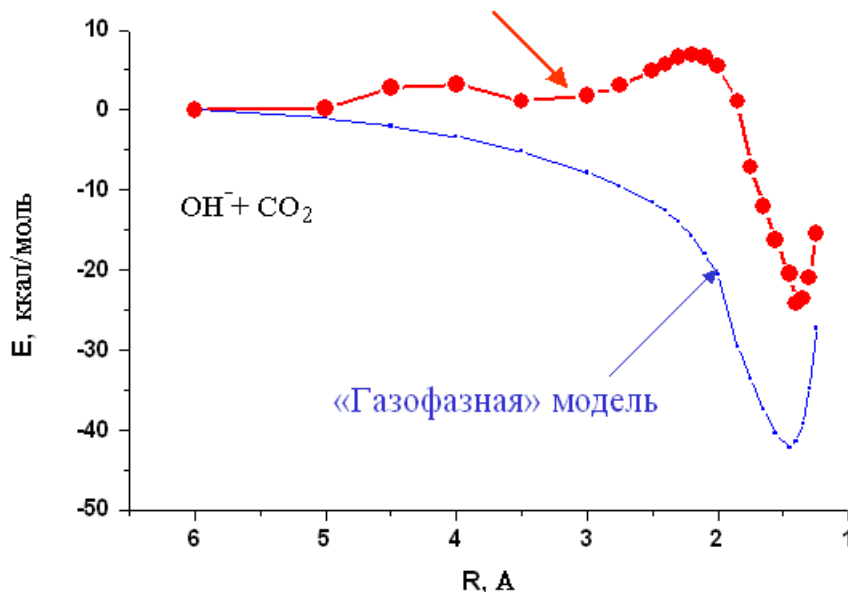
Отметим, что k меняется существенно при практически постоянном значении энергии активации.

Второй порядок: Реакция $CH_3Br + J \rightarrow (k = A \exp(-E/RT))$.

Растворитель (i)	A , л/моль.с	A_i / A_m	E_A , ккал/моль	$\exp(i)/\exp(m)$	$k(300)$, л/моль.с	k_i / k_m
метанол (m)	$2,26 \cdot 10^{10}$	1	18,25	1	0,0011	1
вода	$1,68 \cdot 10^{10}$	0,74	18,26	0,98	0,000835	0,74
ацетон	$1,15 \cdot 10^{10}$	0,51	14,34	706	0,410	360

Объяснить это можно, скорее всего, изменением энтропии системы за счет процессов сольватации. При переходе от газовой фазы к жидкой может меняться механизм реакции. В жидкости, особенно в разбавленных растворах молекулы растворителя способны сольватировать молекулы реагента, что часто приводит к переходу от молекулярных или радикальных превращений к ионным, к гетеролитическому распаду, в результате чего многие реакции протекают как ионные. Для газовой фазы более характерны гомолитические процессы. Может меняться лимитирующая стадия: переход из кинетической области, где скорость процесса определяется скоростью химической реакции, в диффузионную, когда самой медленной становится диффузия частиц друг к другу. Следует учитывать и роль сольватной оболочки, препятствующей свободному перемещению молекул и ионов в объеме жидкой фазы.

Водный раствор



Для взаимодействия частицы должны покинуть свою сольватную оболочку, что приводит к образованию дополнительного энергетического барьера (рис. выше). Конечно энергия разрушения сольватной оболочки ниже, чем энергия активации реакции.

Различный вклад перечисленных выше причин объясняет следующие эксперименталь-

ные факты: константы скорости реакций радикалов в воде заметно превышают соответствующие значения в газофазных процессах (для разложения озона при температурах около 323 К переход от газовой фазы к реакции в растворе CCl_4 приводит к увеличению константы скорости в 30 раз и изменению порядка от 2-го к 1-му, т.к. начинает лимитировать его распад на O_2 и атомарный кислород).

В растворе становится возможным протекание реакций 3-го порядка с заметной энергией активации: димеризация бензальдегида под действием циан-иона в воде. Константа скорости $k = 7,20 \cdot 10^5 \exp(-13220/RT) \text{ л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{с}$, E в кал/моль.

Для значительного числа бимолекулярных превращений в растворах Мельвин-Хьюз сопоставил опытные и рассчитанные по обычной формуле TAC значения констант скорости. Оказалось, что в ряде случаев наблюдается довольно удовлетворительное совпадение - отношение констант скорости близко к единице. Но для некоторых вычисленные значения были примерно в 20 раз больше или в 10 - 13 раз меньше. Очевидно, что для последних надо учитывать дополнительную дезактивацию реагирующих молекул при соударениях с растворителем или продуктами. В TAC для объяснения расхождений необходимо принимать во внимание энтропию сольватации.

Газовая фаза	Жидкая фаза
<u>Расстояние между молекулам</u>	
больше радиуса частицы	меньше радиуса частицы
<u>Объем, занятый молекулами вещества, $V_{\text{молек.}}$, практически</u>	
$V_{\text{молек.}} \ll V \text{ реактора}$	$V_{\text{молек.}} \approx V \text{ жидкости}$
<u>свободный объем</u>	
$V_f \approx V \text{ реактора}$	$V_f \approx 0,06 - 0,15 V \text{ жидкости}$
<u>Средняя кинетическая энергия $3/2 kT$</u>	
больше U	меньше U
U - потенциальная энергия взаимодействия частиц между собой	
<u>Движение частиц в объеме фазы</u>	
частицы сталкиваются при движении в объеме, частота ударов зависит от их массы, размера, T	частица совершает колебания в клетке окружающих молекул, амплитуда - колебаний $a \approx (V_f/N)^{1/3}$
<u>Диффузия</u>	
поступательное движение $D=f(T^{1/2}/p)$	перескок из одной клетки в другую $D=f(e_D^{-E}/RT)$
частица свободно вращается, $v_r=f(T^{1/2})$	вращение затруднено стенками клетки, $v_r=f(e_r^{-E}/RT)$

В газовой фазе для оксида азота N_2O_5 при концентрации 0,01 М и 298 К в 1 см^3 содержится $6,023 \cdot 10^{18}$ молекул, претерпевающих $3 \cdot 10^{28}$ столкновений/с. В растворе хлороформа при тех же температуре и концентрации число соударений увеличивается до $4,2 \cdot 10^{31}$, что, в свою очередь приводит к ускорению установления распределения Максвелла-Больцмана.

Клеточный эффект

Рассмотрим реакцию молекулы AB в жидкой фазе, описываемую схемой:

1. $A + B \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} [A.B]_c$ где $[A.B]_c$ - комплекс двух радикалов в клетке.
2. $[A.B]_c \xrightarrow{k_3} A^\bullet + B^\bullet$ - диффузия из клетки. Время пребывания в клетке $10^{-10} - 10^{-8}$ с.

1-ая стадия диссоциации проходит термически или при инициировании светом. Определим концентрацию комплекса, основываясь на принципе стационарности

$$[A.B]_c = \frac{k_1[A-B]}{k_2 + k_3}, \text{ скорость распада } A-B \text{ на радикалы}$$

$$-\frac{d[A-B]}{dt} = \frac{k_1 k_3}{k_2 + k_3} [A-B] = k_{эфф} [A-B].$$

Если радикалы быстро уходят из клетки и k_2 мала (клеточный эффект отсутствует) $k_{эфф} \approx k_1$.

Если вероятность рекомбинации велика, т.е. радикалы задерживаются в клетке растворителя (k_2 велика), то $k_{эфф} = k_1 k_3 / k_2$ и скорость реакции будет заметно меньше ($k_3 / k_2 < 1$), т.к. вторая константа скорости большая величина. Тогда образовавшаяся в клетке пара находится в равновесии с исходной молекулой и медленной становится стадия диффузии. Скорость превращения зависит от коэффициента диффузии и будет меньше, чем в случае реакции в газовой фазе. Подобные эффекты могут влиять и на состав продуктов превращения. Так, при термическом распаде пероксида ацетила ($CH_3CO-O-O-COCH_3$) основными продуктами превращения являются $2CO_2$ и радикал $2CH_3$. Рекомбинация радикалов дает этан или метан за счет присутствия доноров водорода. Ведение ингибитора, иода, подавляет в газовой фазе образование этана, в жидкой он образуется всегда. Это связано с клеточным эффектом. Такие реакции служат одним из примеров реакций переменного порядка. Предположим следующую схему процесса:

$$A + A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} A^* + A \xrightarrow{k_3} P. \text{ При стационарности } \frac{dn_a}{dt} = \frac{k_1 k_3 n_a^2}{k_2 n_a + k_3}. \text{ Интегрирование дает}$$

$$t = \frac{1}{k_1} \frac{x}{a(a-x)} + \frac{k_2}{k_1 k_3} \ln \frac{a}{a-x}, \text{ т.е. сумму первого и второго порядков. Если элементарный акт}$$

происходит в клетке, то представим, что основное движение молекул в клетке - колебания. Тогда константа скорости в рамках теории соударений для реакции $A + B$ выразится уравнением:

$$k = P \frac{6v}{n} \frac{E}{RT} e^{-E/RT}. \text{ Здесь } n - \text{число молекул, окружающих молекулу в клетке. } E - \text{энергия активации, дополнительный член } E/RT \text{ появляется за счет колебаний. Частота колебаний молекулы}$$

$$\text{в клетке может быть выражена как } v = \frac{3}{2a} \left(\frac{RT}{\pi M} \right)^{1/2} = \frac{3}{\rho r_{AB}^2} \eta, \text{ } a - \text{амплитуда колебаний, } \rho -$$

плотность, а η - вязкость раствора. Для большинства жидкостей $v \approx 10^{12} - 10^{13} \text{ с}^{-1}$.

Кинетика процесса, контролируемого диффузией в растворе.

Рассмотрим движение молекул A до соударения с B (молекулы считаются сферическими частицами). Поток частиц A через сферу радиуса r с частицей B в центре описывается пер-

вым законом Фика - число молекул, пересекающих поверхность за 1 с, пропорционально площади поверхности и градиенту концентрации: $\frac{dN}{dt} = -D \frac{dn_r}{dr}$, где D - коэффициент диффузии, указывающий на движение по градиенту концентрации. По физическому смыслу $D > 0$. Если n_r - объемная концентрация при бесконечном r , n - текущая концентрация A , а концентрация растворенного вещества на поверхности сферы равна нулю, то для сферы радиуса r_o , предполагая линейное изменение концентрации по направлению, $n_r = n(1 - r_o/r)$ и $dn_r/dr = nr_o/r^2$. Т.е. число частиц, достигающих поверхность сферы ($4\pi r^2$) за 1 с равно $dN/dt = -4\pi D n r_o$. Число молекул A , достигающих сферу радиусом $r_A + r_B$, равно числу соударений $Z_{A \rightarrow B} = 4\pi D_A (r_A + r_B) n_A$.

Аналогичная формула получится и для соударений B с A . При этом градиенты диффузии одинаковы по всем направлениям, но потоки направлены в разные стороны. Сумма этих двух процессов, идущих независимо, дает полное число соударений:

$$Z_{AB} = 4\pi (D_A + D_B) (r_A + r_B) n_A n_B.$$

Получили известное уравнение Смолуховского. Если молекулы сразу превращаются, то число соударений соответствует скорости реакции.

Вывод: $D_{AB} S \left(\frac{\delta N_B}{\delta r} \right)_S = 4\pi r_S^2 D_{AB} \left(\frac{\delta N_B}{\delta r} \right)_S = const$ или $\left(\frac{\delta N_B}{\delta r} \right)_S = \frac{Q}{r_S^2}$, где Q - const. Интегрируя в

пределах $\begin{matrix} N_B = N_B^o, & r = \infty \\ N_B = 0, & r = r_{AB} \end{matrix}$ имеем $N_B = -\frac{Q}{r} + const$ и $Q = N_B^o r_{AB}$. Тогда скорость соударений и

частота соударений выразятся как: $r = 4\pi r_{AB} N_B^o D_{AB}$ и $Z'_{AB} = 4\pi r_{AB} D_{AB}$. Если

$r_{AB} = 4 \text{ \AA}$, $D_{AB} = 2.10^{-5} \text{ см}^2 / \text{с}$, то $Z'_{AB} \approx 6.2 \cdot 10^9 \text{ л/моль.с}$, т.е. в газовой фазе число соударений в 30 раз больше. Для полярных молекул или ионов следует учитывать силы взаимодействия.

Теперь, по аналогии с TAC в газовой фазе, можно определить выражение для числа соударений частиц A и B : $Z = 4\pi D_{AB} r_{AB} n_A n_B$, где $D_{AB} = D_A + D_B$, $r_{AB} = r_A + r_B$. По формуле

Стокса-Эйнштейна $D_{AB} = \frac{kT}{6\pi\eta} \left(\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} \right)$ и $Z = \frac{2kT}{3\eta} \frac{(r_A + r_B)^2}{r_A r_B} n_A n_B$, а для одинаковых по разме-

рам A и B $Z = \frac{8kT}{3\eta} n^2$. Если при каждом соударении разлагается одна молекула, т.е. $2A \rightarrow$, то

константа скорости будет равна: $k = \frac{4kT}{3\eta}$, а поскольку не каждый удар приводит к превраще-

нию, то найдем общую формулу: $k = \frac{2kT}{3\eta} \frac{(r_A + r_B)^2}{r_A r_B} e^{-E/RT}$.

Реакции	Растворитель	$t, ^\circ\text{C}$	$k_{\text{расчет}},$ л/моль.с.	$k_{\text{опыт}},$ л/моль.с.
$I + I \rightarrow I_2$	CCl_4	25	$1,3 \cdot 10^{10}$	$0,82 \cdot 10^{10}$
$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	H_2O	24	$0,5 \cdot 10^{10}$	$0,6 \cdot 10^{10}$
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_{10}$	C_2H_6	- 177	$0,1 \cdot 10^{10}$	$0,02 \cdot 10^{10}$
$\text{H}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+$	H_2O	25	$4,0 \cdot 10^{10}$	$4,3 \cdot 10^{10}$

Как видно из таблицы, совпадение вполне удовлетворительное.

Применение теории активированного комплекса.

Для объяснения константы скорости собственно химического превращения (считаем, что диффузия быстрее реакции) используем ТАК. Согласно теории активированного комплекса константа скорости равна $k = \frac{kT}{h} K^\#$, здесь $K^\#$ - константа равновесия образования АК, вы-

раженная в единицах концентрации. Заменим ее термодинамической константой $K_a^\# = \frac{a_{AB}^\#}{a_A a_B}$,

и введя активности компонентов f_i , получаем: $k = \frac{kT}{h} K_a^\# \frac{f_A f_B}{f_{AB}^\#} = k_o \frac{f_A f_B}{f_{AB}^\#}$, $k_o = \frac{kT}{h} K_a^\#$ имеет

смысл константы скорости при концентрации реагентов, стремящейся к нулю, когда $f_i \rightarrow 1$.

Это уравнение носит название уравнения Бренстеда-Бьеррума. Поскольку коэффициент активности зависит от диэлектрической проницаемости, зарядов частиц, размеров и природы частиц, концентрации, то это уравнение объясняет зависимость константы скорости от всех таких параметров. Воспользуемся уравнением Лэнгмюра для зависимости значения коэффициента активности от температуры: $f = \beta T^{1/2} e^{-\Delta H/RT}$, β - постоянная, для неассоциированных жидкостей обычно равная 5, ΔH - теплота испарения вещества. Тогда

$k = k_o \frac{\beta_A \beta_B}{\beta_{AB}^\#} T^{1/2} \exp\left(-\frac{\Delta H_A + \Delta H_B - \Delta H_{AB}^\#}{RT}\right)$. Соотношения коэффициентов активностей в этом

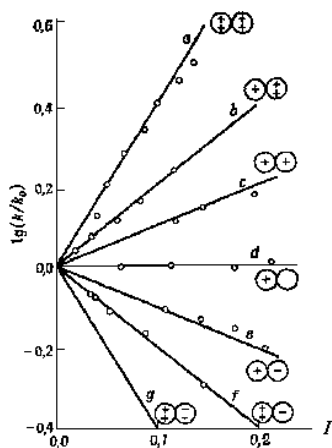
уравнении будут влиять на предэкспоненту в выражении для k_o , а соотношения теплоты испарения реагентов и активированного комплекса могут изменить энергию активации.

Если в рамках ТАК для разбавленных растворов считать коэффициент активности равным единице, то отношение констант скорости будет отношением констант равновесия образования АК, т.е. чем больше растворитель способствует ассоциации реагентов, тем больше будет константа скорости реакции в растворе по отношению к скорости в газовой фазе.

Реакции в растворах. По теории активированного комплекса $k_a = k_o \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB}^\#}$, где k_o - кон-

станта скорости при активности всех участников активации равны 1. В растворах электролитов при небольших концентрациях по теории Дебая - Хюккеля $\lg \gamma_i = -A' z_i^2 \sqrt{I} = A \sqrt{c}$. A - постоянная, при 298 К в водных растворах равная 0,509, z - заряд, $I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2$ - ионная сила раствора, m_i

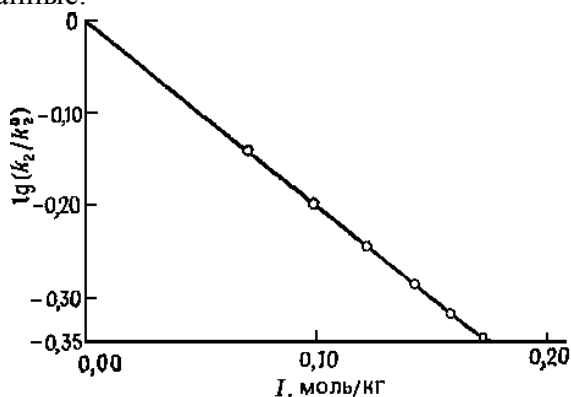
- моляльность иона. Увеличение константы скорости с ростом ионной силы раствора обозначают как первичный кинетический солевой эффект.



Точки – опыты

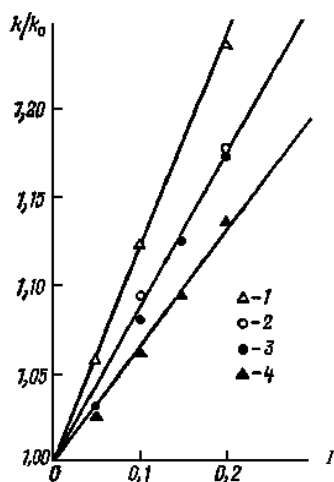
Реакция	$z_A z_B$	Реакция	$z_A z_B$
$[Co(NH_3)_5Br]^{2+} + Hg^{2+}$	4	$CH_3COOC_2H_5 + OH^-$	0
$S_2O_8^{2-} + I^-$	2	$H_2O_2 + H^+ + Br^-$	-1
$O_2N=NCOOC_2H_5^- + OH^-$	1	$[Co(NH_3)_5Br]^{2+} + OH^-$	-2

Такие опыты позволяют иногда сделать разумные предположения о скорости определяющей стадии процесса. Так для щелочного гидролиза комплекса $[Co(NH_3)_5Br]^{2+}$ получены следующие данные.



Щелочной гидролиз комплекса $[Co(NH_3)_5Br]^{2+}$ Наклон прямой равен $-2,04$, т.е. определяющая скорость стадия содержит комплекс из двух ионов.

Но при более высоких значениях ионной силы надо учитывать влияние размеров ионов. Ниже приведены данные для гидролиза этилацетата в присутствии 0,1 н раствора $HClO_4$ (k) и при добавлении 1 – $NaCl$, 2 – KNO_3 , 3 – $NaNO_3$ и 4 – $NaSO_3C_2H_5$.



Гидролиз этилацетата в присутствии 0,1 н раствора $HClO_4$ (k_0) и при добавлении 1 – $NaCl$, 2 – KNO_3 , 3 – $NaNO_3$ и 4 – $NaSO_3C_2H_5$.

Для объяснения используем 2-ое приближение теории Дебая-Хюккеля. $\lg \gamma_i = -\frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}}$. Для водных растворов при 298 К $B = 0,33 \cdot 10^8$ при выражении концентрации в моль/л, расстояния в Å. a – средний эффективный диаметр ионов. Чем больше размер ионов, тем меньше коэффициент активности, т.е. и величина константы скорости. Это подтверждают данные приведенных опытов. Поскольку разница в среднем эффективном диаметре для растворов с KNO_3 и $NaNO_3$ невелика (основной вклад дает большой диаметр NO_3^- иона), то данные, полученные в присутствии этих солей практически совпадают. Радиусы соотносятся как $r(NaCl) < r(KNO_3) \approx r(NaNO_3) < r(NaSO_3C_2H_5)$.

Вторичный солевой эффект – изменение степени диссоциации слабой кислоты или основания в присутствии сильных электролитов.