

Каждый год на консультациях задаются одни и те же типичные вопросы.
Вот, ответы на некоторые из них.

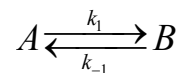
Соотношение между сродством и скоростью химической реакции.

Это соотношение связывает наблюдаемую скорость химической реакции, r , с термодинамической величиной ΔG , энергией Гиббса химической реакции. В термодинамике необратимых процессов величина

$$\frac{\Delta G}{T} = \frac{-A_C}{T}$$

- это сила, вызывающая химическую реакцию, где A_C – сродство химической реакции.

Вывод соотношения для обратимой реакции первого порядка:



Наблюдаемая скорость обратимой реакции первого порядка равна разности скоростей в прямом и обратном направлении:

$$r = r_1 - r_{-1} = k_1[A] - k_{-1}[B] = k_1[A] \left\{ 1 - \frac{k_{-1}[B]}{k_1[A]} \right\} \quad (1)$$

Сейчас мы увидим, что второе слагаемое в скобках связано со сродством химической реакции. Действительно,

$$\begin{aligned} -A_C = \Delta G_T &= \mu_B - \mu_A = \mu_B^0 - \mu_A^0 + RT \ln \frac{p_B}{p_A} = \\ &= \Delta G_T^0 + RT \ln \frac{[B]}{[A]} = -RT \ln K + RT \ln \frac{[B]}{[A]} \end{aligned} \quad (2)$$

$$RT \ln \frac{k_{-1}[B]}{k_1[A]} = RT \ln \frac{r_{-1}}{r_1}$$

При выводе (2) мы учли, что константа равновесия K равна отношению констант скоростей прямой и обратной реакции $\frac{k_1}{k_{-1}}$. Использовались также обычные выражения для энергии

Гиббса химической реакции ΔG_T и химических потенциалов μ_B, μ_A . Вывод (2) относится к реакции, протекающей в газовой фазе. Из выражения (2) получаем

$$\frac{k_{-1}[B]}{k_1[A]} = \frac{r_{-1}}{r_1} = e^{\frac{\Delta G_T}{RT}} = e^{\frac{-A_C}{RT}} \quad (3)$$

Подставляя (3) в выражение для скорости (1), получаем:

$$r = k_1[A] \left\{ 1 - e^{-\frac{\Delta G_T}{RT}} \right\} = r_1 \left\{ 1 - e^{-\frac{A_C}{RT}} \right\} \quad (4)$$

Это и есть нужное нам выражение.

Если сродство A_C равно нулю или отрицательно (или энергия Гиббса ΔG_T равна нулю или положительна), реакция идти не может. Реакция возможна, если её наблюдаемая скорость $r > 0$. Это – следствие второго закона термодинамики для химической реакции. Если сродство положительно, то видны два случая.

1) Мы - далеко от равновесия. Это означает, что сродство реакции велико :

$$A_C \gg RT, \quad e^{-\frac{A_C}{RT}} \ll 1, \quad \left(1 - e^{-\frac{A_C}{RT}} \right) \approx 1, \quad r = r_1 = k_1[A]$$

В этом случае наблюдаемая скорость реакции равна скорости прямой реакции. Обратная реакция значения не имеет.

2) Мы - вблизи равновесия. Это означает, что сродство реакции мало и экспоненту можно представить в виде суммы первых двух членов ряда:

$$A_C \ll RT, \quad e^{-\frac{A_C}{RT}} \approx 1 - \frac{A_C}{RT}, \quad \left(1 - e^{-\frac{A_C}{RT}} \right) \approx 1 - 1 + \frac{A_C}{RT}, \quad (5)$$

$$r = r_1 \frac{A_C}{RT} = k_1[A] \frac{A_C}{RT} = L \frac{A_C}{T}; \quad L = \frac{k_1[A]}{R}$$

Получена линейная зависимость скорости реакции от силы, которая ее вызывает $\frac{A_C}{T}$.

Линейное уравнение (5) - аналог закона Ома

$$I = \frac{1}{R_{эл}} U \quad (6)$$

Из уравнения (6) видно, что протекание электрического тока возможно только при ненулевой, положительной разности потенциалов U . Однако, ток I определяется сопротивлением $R_{эл}$, При бесконечном сопротивлении ток равен нулю. Аналогом U в

уравнении (5) является $\frac{A_C}{T}$, а аналогом $\frac{1}{R_{эл}}$ служит $\frac{k_1[A]}{R}$. Даже при очень выгодном,

положительном значении сродства наблюдаемая скорость реакции может быть близка к нулю, если близка к нулю скорость прямой реакции.

Соотношения (4) и (5) справедливы для реакции в идеальных системах (участники реакции – идеальные газы или компоненты жидкого раствора, подчиняющегося законам Рауля и/или Генри).

В общем случае в уравнения необходимо включить коэффициенты активности (фугитивности), что значительно усложнит наши соотношения.

Клеточный эффект.

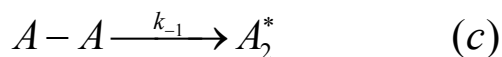
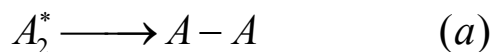
Клетка (cage) – агрегат (группа) из молекул растворителя, которые окружают фрагменты химической или фотохимической диссоциации и ограничивают их свободное передвижение.

Клеточный эффект (cage effect, Franck-Rabinowitch effect) – влияние клеток на скорость реакций. В конденсированной среде частицы, оказавшиеся рядом, находятся в одной клетке, «выход» из которой возможен только за счет диффузии. В результате продукты диссоциации определенное время остаются в непосредственной близости друг от друга, и увеличивается вероятность рекомбинации.

«Клеточный эффект» уменьшает квантовый выход фотохимической реакции в растворе по сравнению с газовой фазой. Рассмотрим это явление на примере реакции



Вывод соотношения между Ψ и $\Psi_{эфф}$.



Формулой $A - A$ обозначены продукты диссоциации, находящиеся внутри клетки. Концентрацию $[A - A]$ найдем из условия квазистационарности:

$$\psi I_0' = k_D [A - A] + k_{-1} [A - A]$$

$$[A - A] = \frac{\psi I_0'}{k_D + k_{-1}}$$

$$I_0' = \frac{I_0 S}{V} \text{ - поток света, } \Psi \text{ - квантовый выход химической реакции в газовой фазе.}$$

Наблюдаемая скорость реакции диссоциации (1) определяется скоростью выхода продуктов диссоциации из клетки за счет диффузии (2b):

$$r_{\text{наб}} = r_D = k_D[A - A] = k_D \frac{\psi I_0'}{k_D + k_{-1}}$$

$$\psi_{\text{эфф}} = \frac{k_D}{k_D + k_{-1}} \psi$$

Константа скорости диффузии обычно обратно пропорциональна вязкости растворителя.

$$k_D \sim \frac{1}{\eta}$$

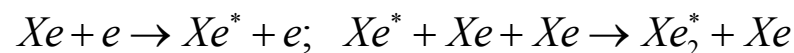
Первичный выход радикалов брома в фотохимической газовой реакции (1) диссоциации Br_2 газовой фазе равен 1 (по атомам брома - 2). В растворе CCl_4 – эффективный квантовый выход атомов брома - 0.22 за счет клеточного эффекта.

Экимер и эксиплекс.

Экимер – Димер (A_2^*) или полимер (A_n^*), стабильные только в возбужденном электронном состоянии. Соответствующие частицы A_2 и A_n в основном электронном состоянии в данном случае не стабильны.

Эксиплекс – Комплекс (AB^*), стабильный только в возбужденном электронном состоянии. Соответствующие частицы AB в основном электронном состоянии в данном случае не стабильны.

Димеры инертных газов He_2 , Ne_2 , Ar_2 , Kr_2 , Xe_2 в основном электронном состоянии неустойчивы. Их кривые потенциальной энергии не имеют минимумов (см. рисунок 1). На кривых для электронно-возбужденных состояний минимумы есть. Возбужденные димеры He_2^* , Ne_2^* , Ar_2^* , Kr_2^* , Xe_2^* устойчивы. Это – экимеры. Получить экимеры можно, например, следующим образом



Обратный процесс ведет к излучению фотона с длиной волны $\lambda = 172$ нм (см. рисунок 1). Этот процесс используется в экимерных лазерах.

Примером эксиплексов могут служить частицы ArF^* , KrF^* , XeF^* , $XeCl^*$. Они также используются в экимерных (правильнее – в эксиплексных) лазерах для генерации

когерентного излучения. Лазер на XeF^* работает на длине волны 351 нм, т.е. имеет меньшую энергию кванта. Он может быть использован в при операциях на глаза.

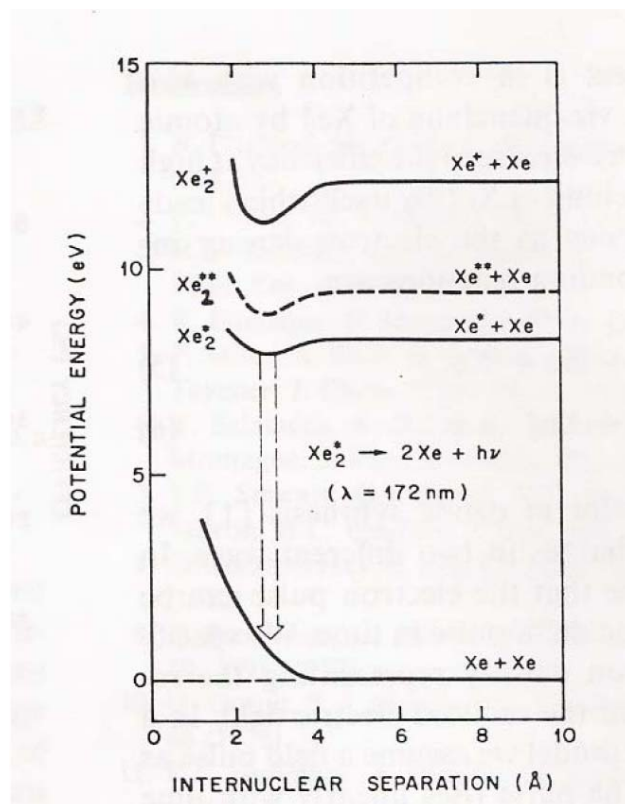


Рис.1. Кривые потенциальной энергии для эксимеров ксенона.

Твердые кислоты, цеолиты.

Твердые кислоты - твердые вещества, обладающие кислотными свойствами (часто - по Льюису). Примерами природных твердых кислот являются цеолиты и некоторые глины (каолин). Твердые кислоты часто используются в каталитических процессах. (См. «сверхкислоты»).

Цеолиты – природный материал, $nSiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot mM_2O \cdot kH_2O$ (M - щелочной металл). Примерный состав цеолитов представлен в таблице

SiO_2	69-74%	CaO	1.7-3.3%
Al_2O_3	11-14%	Na_2O	0.4-0.9%
H_2O	~ 10%	Fe_2O_3	0.6-1.8%
K_2O	4-5%	MgO	0.4-1.7%

Имеют регулярную пористую структуру. Применяются в качестве молекулярных сит при катализе. При этом используются микропоры с диаметром меньше 1 нм. Цеолиты могут

проявлять кислотные свойства (по Льюису) за счет присутствующих в структуре трехкоординированных атомов алюминия.

Сверхкислоты.

Сверхкислоты – вещества, чья кислотность по Гаммету, H_0 , меньше (отрицательнее!) минус 12. Величина кислотности определяется по формуле

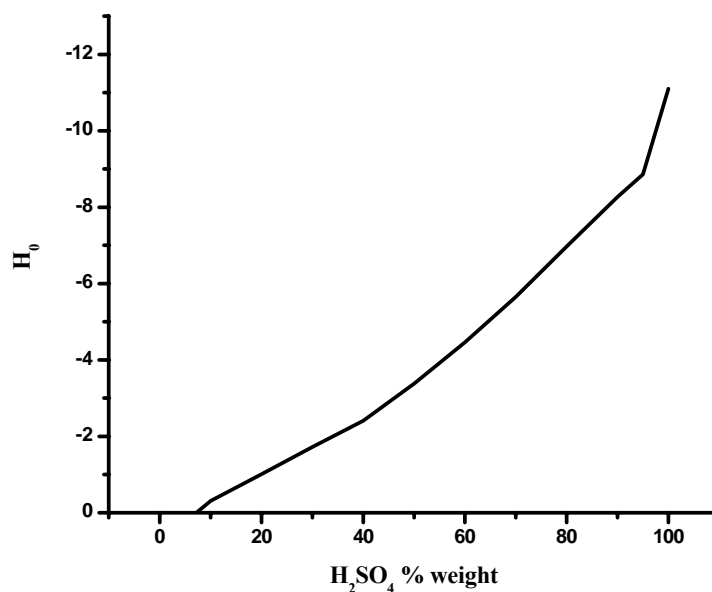
$$H_0 = -\lg h = -\lg \left(\frac{\gamma_{H^+} \gamma_S}{\gamma_{SH^+}} \times [H^+] \right)$$

Считается, что кислотность характеризует свойства среды и не зависит от выбора индикатора S . Кислотность концентрированного раствора серной кислоты равна минус 12 (см. график)

Пример сверхкислоты - раствор $[HF^+][SbF_6^-]$ с кислотностью (-15). Смесь

$HSO_3F + SbF_5$ (магическая кислота) при содержании SbF_5 90% имеет кислотность

$H_0 = -26.5$



Для приготовления твердых суперкислот используют два приема:

- 1) Повышение собственной кислотности материала
- 2) Придание кислотности твердым носителям.

Пример первого подхода - выдерживание TiO_2 в 1N серной кислоте и последующее прокаливании на воздухе даёт материал с $H_0 = -14.5$.

Пример второго подхода – ковалентное закрепление сульфогруппы SO_3H на угле.