

## Глава 11. Реакций в растворах.

### Параграф 1. Особенности протекания реакций в растворах.

При проведении реакции в растворе, как правило, скорость процесса по сравнению с газовой фазой меняется. Ниже приведены некоторые примеры, отражающие изменение константы скорости при переходе к жидкой фазе ( $k$  - константа скорости в условиях опыта) и значения энергии активации для реакции разложения  $N_2O_5$  при  $20^\circ\text{C}$ , протекающей по первому порядку.

Условия реакции	Отношение $k/k_{\text{газ.фаза}}$	Энергия активации, кДж/моль
газовая фаза	1	102,5
в растворе нитрометана	0,81	102,5
в растворе дихлорэтана	1,7	104,2

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

Второй порядок: Реакция  $CH_3Br + J \rightarrow (k = A \exp(-E/RT))$ .  $E$  в кДж/моль,  $1/C$  в л/моль,  $t$  в с.

Растворитель ( $i$ )	$A$ , с	$A_i/A_m$	$E_A$	$\exp_i/\exp_m$	$k(300)$	$k_i/k_m$
метанол ( $m$ )	$2,3 \cdot 10^{10}$	1	76,36	1	0,0011	1
вода	$1,7 \cdot 10^{10}$	0,74	76,40	0,98	0,000835	0,74
ацетон	$1,2 \cdot 10^{10}$	0,51	60,00	706	0,410	360

Объяснить это можно, скорее всего, изменением энтропии системы за счет процессов сольватации.

Но могут быть процессы, в которых более существенным является изменение энергии активации при замене растворителя. В качестве примера можно привести реакцию  $CH_3I + I^{*-} \rightarrow CH_3I^* + I^-$ . Если использовать в качестве растворителя воду, то энергия активации составит 75,7 кДж/моль, а при переходе к этанолу и к ацетону - соответственно 65,3 кДж/моль и 56,5 кДж/моль. За

счет этого константа скорости при комнатной температуре возрастет в 73 и 2700 раз. В то же время значение предэкспоненциального множителя возрастет всего лишь в шесть раз.

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

На рис. 1 (реакция  $\text{OH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{HCO}_3^-$ ; верхняя кривая – водный раствор, нижняя – газовая фаза) видно, что переход в раствор приводит к возникновению хотя и не большого, но все-таки энергетического барьера.

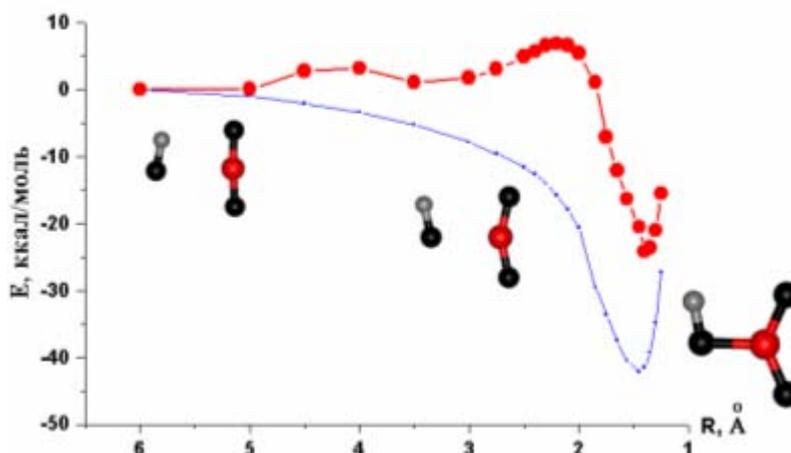


рис. 1

Это объясняется тем, что для взаимодействия частицы должны покинуть свою сольватную оболочку, что требует затраты энергии. Конечно энергия разрушения сольватной оболочки ниже, чем энергия активации реакции.

Различный вклад перечисленных выше факторов объясняет следующие экспериментальные факты: константы скорости реакций радикалов в воде заметно превышают соответствующие значения в газофазных процессах (для разложения озона при температурах около 323К переход от газовой фазы к реак-

ции 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 цианиона в воде. Константа скорости  $k = 7,20 \cdot 10^5 \exp(-13220/RT)$  л<sup>2</sup>/моль<sup>2</sup>·с; здесь  $E$  в кал/моль.

Для жидкого состояния остаются в силе все положения формальной кинетики: взаимодействие частиц происходит в соударениях, скорость пропорциональна их числу. Однако в уравнениях для достаточно концентрированных растворов вместо концентраций необходимо использования значения активностей веществ.

Для значительного числа бимолекулярных превращений в растворах Мельвин-Хьюз сопоставил опытные и рассчитанные по обычной формуле ТАС 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 ТАК для объяснения расхождений необходимо принимать во внимание энтропию сольватации.

Рассмотрим некоторые особенности жидкого состояния. Из статистической термодинамики известно, что если энергия взаимодействия между молекулами ( $U$ ) больше средней кинетической энергии относительного движения, то вещество переходит в конденсированную фазу; как правило, в химической кинетике рассматривают переход в жидкое состояние. При этом свойства вещества меняются.

Проведем некоторые сопоставления особенностей двух фаз.

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

За счет особенностей жидкой фазы может увеличиться число соударений, т.е. и вероятность превращения. Так для оксида азота  $N_2O_5$  в газовой фазе при концентрации 0,01М и 298К в 1 см<sup>3</sup> содержится  $6,023 \cdot 10^{18}$  молекул, претерпе-

вающих  $3 \cdot 10^{28}$  столкновения в секунду. В растворе хлороформа при тех же температуре и концентрации число соударений увеличивается до  $4,2 \cdot 10^{31}$ . Это приводит также к ускорению установления равновесного распределения Максвелла-Больцмана.

### Применение ТАС.

Средняя кинетическая энергия поступательного движения молекул в жидкости, как и в газе равна  $3/2 RT$ , т.е. скорости движения совпадают. Но в жидкости энергия взаимодействия между частицами выше кинетической энергии. Возникает упорядоченность ближнего порядка. Так, считается, что в жидкой воде образуются тетраэдры из 5 молекул воды - фрагмент упаковки молекул во льду. Но в отличие от твердого тела такие структуры, имеющие ближний порядок, не образуют упорядоченности по всему объему.

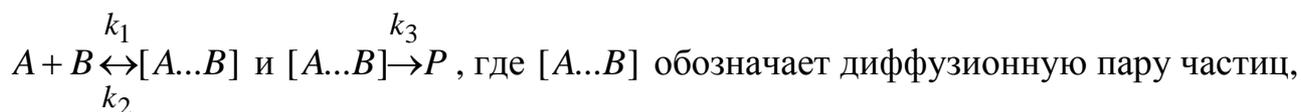
### **Параграф 2. Кинетика реакций в жидкой фазе.**

#### Клеточный эффект

Молекулы растворённого вещества совершают нерегулярные колебания с периодом  $\tau_0$  в “клетке”, образованной соседними молекулами растворителя. Поколебавшись около одного положения равновесия в течение некоторого времени  $\tau$ , частица перескакивает в соседнюю клетку, для чего она должна иметь энергию, большую некоторого порогового значения  $E$ . Связь между  $\tau$  и  $\tau_0$  выражается уравнением Френкеля:  $\tau = \tau_0 e^{-E/RT}$ . В рамках клеточной модели механизм жидкофазной реакции выглядит следующим образом: каждая из частиц скачками, следующими друг за другом через время  $\tau$ , беспорядочно перемещается в среде растворителя. В результате перемещений происходят случайные встречи частиц, то есть попадание их в одну клетку жидкости, с образованием диффузионной пары. В клетке частицы испытывают колебания с периодом  $\tau_0$ , во время которых они претерпевают соударения с молекулами растворителя и

между собой. Если за время  $\tau$  частицы не успевают прореагировать, то диффузионная пара распадается, и частицы снова расходятся. Таким образом, необходимым условием жидкофазной реакции является предварительное попадание частиц в результате диффузии в одну клетку, где частицы и реагируют в соударениях.

Рассмотрим реакцию молекул  $A$  и  $B$  в жидкой фазе, описываемую схемой:



попавших в клетку.

Время пребывания в клетке обычно составляет  $10^{-10} - 10^{-8}$  с.

Определим концентрацию диффузионной пары, основываясь на приближении квазистационарности:  $[A...B]_c = \frac{k_1[A...B]}{k_2 + k_3}$ . Тогда скорость превращения

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

уходят из клетки и  $k_2$  мала (клеточный эффект отсутствует), то  $k_{эфф} \approx k_1$ . Если продукты задерживаются в клетке растворителя (до 400К это время может составлять  $10^{-10} - 10^{-8}$  с), то вероятность рекомбинации велика (велика  $k_2$ ). Тогда  $k_{эфф} = k_1 k_3 / k_2$  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 наиболее медленной становится стадия диффузии. Скорость превращения зависит от коэффициента диффузии и будет меньше, чем в случае реакции в газовой фазе.

Одним из доказательств клеточного эффекта служит резкое уменьшение первичного квантового выхода диссоциации молекул в растворе. 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 радикалы  $2CH_3$ . Рекомбинация радикалов дает

$C_2H_6$  или за счет присутствия доноров водорода  $CH_4$ . Ведение ингибитора, йода, подавляет образование  $C_2H_6$  в газовой фазе, а в жидкой он образуется всегда. Это связано с клеточным эффектом. В вязких растворителях с понижением температуры скорость взаимодействия частиц в клетке может даже возрасти при понижении температуры – как бы отрицательная энергия активации.

Такие реакции служат одним из примеров реакций переменного порядка.

Предположим следующую схему:  $A + A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} A^* + A \xrightarrow{k_3} P$ . При квазистационарно-

сти  $\frac{dn_a}{dt} = \frac{k_1 k_3 n_a^2}{k_2 n_a + k_3}$ . Интегрирование дает  $t = \frac{1}{k_1} \frac{x}{a(a-x)} + \frac{k_2}{k_1 k_3} \ln \frac{a}{a-x}$ , т.е.

сумму первого и второго порядков. Если элементарный акт происходит в клетке, то примем, что основное движение молекул в клетке - колебания. Тогда константа скорости в рамках теории соударений для реакции  $A + B$  выразится

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

ражена как:  $v = \frac{3}{2a} \left( \frac{RT}{\pi M} \right)^{1/2} = \frac{3}{\rho r_{AB}^2} \eta$ , где  $a$  – амплитуда колебаний,  $\rho$  - плот-

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

### Кристаллическая модель раствора.

В растворе каждая частица контактирует с 4-12 молекулами ближнего окружения. В разбавленных растворах это сольватная оболочка молекул растворителя. В более концентрированных и молекулы - того же сорта, что и рассматриваемая, или молекулы других участников реакции в сложных системах. Особенность раствора состоит в том, что длина свободного пробега частицы соизмерима с размерами молекул.

Сила взаимодействия рассматриваемой частицы с окружением зависит от

природы молекул и особенно значительна при проведении ионных реакций. Задача теории кинетики реакций в растворах: учесть такие взаимодействия на основе молекулярной теории растворов. Очевидно, что сила взаимодействия с растворителем может быть больше (ионные реакции) или меньше тепловой энергии  $kT$  (реакции не ионные).

Простейшая молекулярная модель жидкости рассматривает молекулу как жесткую сферу и потенциальную яму для изменения энергии взаимодействия.

При этом границы изменения значения потенциала:

$$U(r) = \begin{cases} 0, & r > \sigma_A \\ -U_o, & \sigma_r < r < \sigma_A \\ \infty, & r < \sigma_r \end{cases}$$

Будем считать, что молекулы находятся в состоянии соударения, пока потенциальная энергия взаимодействия не меньше  $kT$ . Тогда в растворе каждая из них присутствует в состоянии соударения со своим ближайшим окружением. Но, если раствор  $A$  и  $B$  достаточно разбавленный, то среднее время жизни пары  $A-B$  определится как время, достаточное для того, чтобы частицы, находящиеся на расстоянии  $r_{AB}$  друг от друга, разошлись на расстояние, соответствующее второму слою. Для гексагональной упаковки это будет  $1,7r_{AB}$ .

Коэффициент диффузии в жидкости  $D \approx d^2/6\tau$ , где  $\tau = \tau_o \exp(w/RT)$  (по формуле Френкеля),  $d$  - среднее расстояние между молекулами,  $\tau_o$  - период колебания в окружении,  $10^{-12}$  с,  $w$  - энергия активации диффузии из клетки (в сущности, энергия взаимодействия с молекулами-соседями).

$t_{oAB} \approx \frac{2r_{AB}^2}{6D_{AB}} e^{-\frac{w}{kT}}$ ,  $w$  - энергия, требуемая для перемещения частицы во второй слой,  $D_{AB} = D_{AS} + D_{BS}$  есть сумма коэффициентов диффузии  $A$  и  $B$  в растворителе  $S$ .

Если сумма коэффициентов диффузии величина порядка  $10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с, а расстояние  $A-B$  составляет примерно  $2 \cdot 10^{-8}$  см, то при нулевой энергии время жиз-

ни имеет порядок  $10^{-11}$  с.

Отсюда сразу видно, что, даже не учитывая взаимодействия, получаем величину примерно в 100 раз большую, чем в газовой фазе. Это приводит к так называемому клеточному эффекту: молекула живет дольше в своем окружении, чем в газовой фазе. Для кристаллической модели раствора частота соударений

ближайших частиц будет (при  $w \approx 0$ ):  $\frac{1}{t_{AB}} \approx \frac{6D_{AS}}{r_{AB}^2} \frac{N}{2}$ ,  $D_{AS} = f\left(\frac{1}{\eta}\right)$ . Здесь  $N/2$  -

число соседей. Частота соударений  $A$  с  $B$  равна частоте соударений соседних частиц, умноженной на мольную долю вещества  $B$ .

В разбавленных растворах можно считать, что  $n_B = N_B/N_S$ , а  $1/N_S$  (объем молекулы растворителя)  $= ar_{AB}^3$ , где  $a$  - параметр кристаллической решетки. Скорость реакции определяется диффузией из клетки, и частота соударений равна  $Z = 3Nar_{AB}D_{AB}$ . Это случай реакции, скорость которой лимитируется процессом диффузии из клетки.

### 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 первым законом Фика: число молекул, пересекающих поверхность за 1с, пропорционально площади поверхности и градиенту концентрации

$\frac{dN}{dt} = -DS \frac{dn_r}{dr}$ , где  $D$  - коэффициент диффузии, указывающий на движение по градиенту концентрации, а  $S$  - площадь сечения.

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  $r_0$ , предполагая линейное изменение концентрации по направлению диффузии,  $n_r = n(1 - r_0/r)$  и  $dn_r/dr = nr_0/r^2$ .

Т.е. число частиц, достигающих поверхность сферы ( $4\pi r^2$ ) за 1с равно

$dN/dt = -4\pi Dnr_0$ . 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.

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

где  $Q$  - const. Интегрируя в пределах  $N_B = N_B^0, r = \infty$  и  $N_B = 0, r = r_{AB}$  имеем  $N_B = -\frac{Q}{r} + \text{const}$  и

$$Q = N_B^0 r_{AB}.$$

Тогда скорость соударений и частота соударений выразятся как:

$$r = 4\pi r_{AB} N_B^0 D_{AB} \quad \text{и} \quad Z'_{AB} = 4\pi r_{AB} D_{AB}.$$

Если принять  $r_{AB} = 4\text{\AA}$  и  $D_{AB} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ , то  $Z'_{AB} \approx 6.210^9$  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 ТАС в газовой фазе, можно определить выражение для числа соударений частиц  $A$  и  $B$  в растворе:  $Z = 4\pi D_{AB} r_{AB} n_A n_B$ , где  $D_{AB} = D_A + D_B$ ,  $r_{AB} = r_A + r_B$ . По формуле Стокса-Эйнштейна

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

$$\text{рам } A \text{ и } B: \quad Z = \frac{8kT}{3\eta} n^2.$$

Если при каждом соударении разлагается одна молекула, т.е.  $2A \rightarrow P$ , то

константа скорости будет равна:  $k = \frac{4kT}{3\eta}$ , а поскольку не каждый удар приводит к превращению, то найдем общую формулу:  $k = \frac{2kT}{3\eta} \frac{(r_A + r_B)^2}{r_A r_B} e^{-E/RT}$ .

Это уравнение хорошо описывает кинетику превращений коллоидных частиц, реакций с участием протона и гидроксила, электронновозбужденных и стабильных молекул, т.е. выполнимо для систем с небольшими энергиями активации выхода молекулы из окружающей оболочки и медленной диффузией в растворе при быстрой химической стадии (малая энергия активации – рекомбинация радикалов).

Реакции	Растворитель	$t, ^\circ\text{C}$	$k_{\text{расчет}}$	$k_{\text{опыт}}$
$I + I \rightarrow I_2$	$\text{CCl}_4$	25	$1,3 \cdot 10^{10}$	$0,82 \cdot 10^{10}$
$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	24	$0,5 \cdot 10^{10}$	$0,6 \cdot 10^{10}$
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_{10}$	$\text{C}_2\text{H}_6$	- 177	$0,1 \cdot 10^{10}$	$0,02 \cdot 10^{10}$
$\text{H}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+$	$\text{H}_2\text{O}$	25	$4,0 \cdot 10^{10}$	$4,3 \cdot 10^{10}$

{k} - л/моль·с. Как видно из таблицы, совпадение вполне удовлетворительное.

Для той же модели можно получить выражение прямой пропорциональности числа соударений коэффициенту вязкости, для чего число соударений с молекулами растворителя рассчитывается по формуле Мельвин-Хьюза:  $Z = 4,61N\eta d_A / M_A$ , где  $\eta$  - вязкость растворителя,  $M_A$  и  $d_A$  – мольная масса и диаметр молекулы растворенного вещества.

Очевидно, что скорость диффузии частиц в растворе задает верхний предел скорости химического превращения в растворах.

### **Параграф 3. Применение ТАК**

Для объяснения константы скорости собственно химического превращения (считаем, что диффузия быстрее реакции) используем ТАК. Подразумева-

ется, что при замене реакционной среды не происходит качественных изменений в механизме реакции, то есть не происходит существенных изменений вида поверхности свободной энергии. Согласно теории активированного комплекса

константа скорости равна  $k = \frac{kT}{h} K^\#$ , здесь  $K^\#$  - константа равновесия образо-

вания АК, выраженная в единицах концентрации. Заменяем ее термодинамиче-

ской константой  $K_a^\# = \frac{a_{AB}^\#}{a_A a_B}$ , и, введя коэффициенты активности компонен-

тов  $f_i$ , получаем:  $k = \frac{kT}{h} K_a^\# \frac{f_A f_B}{f_{AB}^\#} = k_o \frac{f_A f_B}{f_{AB}^\#}$ ,  $k_o = \frac{kT}{h} K_a^\#$ .  $k_o$  имеет смысл

константы скорости при концентрации реагентов, стремящейся к нулю, т.е. 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 этих параметров.

Воспользуемся уравнением Лэнгмюра для зависимости значения коэффициента активности от температуры:  $f = \beta T^{1/2} e^{-\Delta H / RT}$ ,  $\beta$  - постоянная, для неассоциированных жидкостей обычно равная 5,  $\Delta H$  - теплота испарения веще-

ства. 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 ко-

эффициентов активностей в этом уравнении будут влиять на предэкспоненту в выражении для  $k$  по Аррениусу, а соотношения теплоты испарения реагентов и активированного комплекса могут изменить эффективную 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 электролитов.

По теории активированного комплекса  $k_a = k_o \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB}^\#}$ , где  $k_o$  – константа

скорости в бесконечно разбавленных растворах, когда активности всех участников, образующих АК, равны 1. В растворах электролитов при небольших концентрациях по теории Дебая-Хюккеля  $\lg \gamma_i = -A' z_i^2 \sqrt{I} = A\sqrt{c}$ , где  $A$  – постоянная, при 298К в водных растворах равная 0,509,  $z$  – заряд иона,

$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2$  – ионная сила раствора,  $m_i$  – моляльность. На рис. 2 точки – результаты опытов.

таты опытов.

После подстановки выражений для коэффициентов активности в уравнение для определения константы скорости реакции взаимодействия двух ионов ( $A$  и  $B$ ) с образованием АК, имеющим заряд, равный сумме зарядов ионов, его образующих, получаем:

$\lg k = \lg k_o + 2A z_A z_B \sqrt{I}$ , или для водных растворов при 25°C:  $\lg k = \lg k_o + 1,02 z_A z_B \sqrt{I}$ . Эти уравнения также на-

зывают уравнениями Бренстеда-Бьеррума. Увеличение

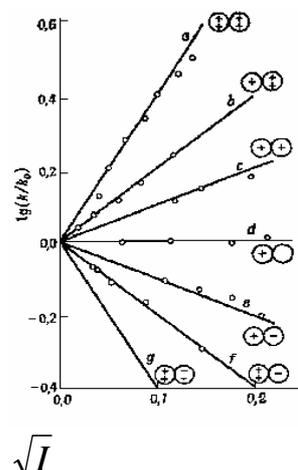


рис. 2

константы скорости с ростом ионной силы раствора обозначают как первичный кинетический солевой эффект.

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  $[Co(NH_3)_5Br]^{2+}$  получены данные, представленные на рис. 3. Наклон прямой равен  $-2,04$ , т.е. определяющая скорость стадия содержит комплекс из двух ионов.

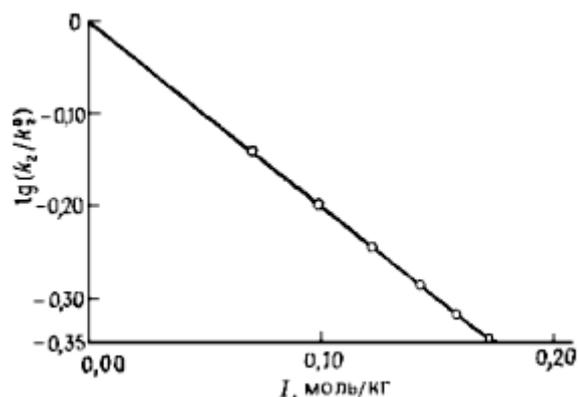


рис. 3

Но при более высоких значениях ионной силы надо учитывать влияние размеров ионов. На рис. 4 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 –  $NaSO_3C_2H_5$ . По теории Дебая- Хюккеля коэффициент активности иона при учете влияния размера иона можно выразить как:  $-\ln f = Az^2\sqrt{I} - \beta I$ .

Здесь  $\beta$  - постоянная, приблизительно пропорциональная обратной величине радиуса иона. В сущности, это упрощение третьего приближения теории:

$$\lg \gamma_i = -\frac{Az_i^2\sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} - CI.$$

При этом, поскольку величина  $aB\sqrt{I}$  меньше 1 и разница в радиусах иона и АК не существенно влияет на величину  $(1 + aB\sqrt{I})$ , то после подстановки в уравнение Бренстеда-Бьеррума их можно сократить. Полагаем, что параметр  $C$  обратно пропор-

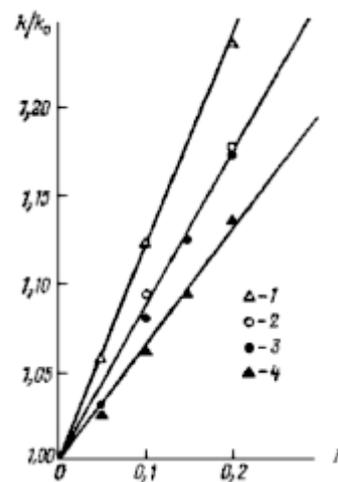


рис. 4

## **Литература**

1. И.А. Семиохин, Б.В. Страхов, А.И. Осипов, Кинетика гомогенных химических реакций, М., Изд-во Моск. ун-та, 1995.
2. Г.М. Панченков, В.П. Лебедев, Химическая кинетика и катализ, М., Химия, 1985.
3. Н.М. Эмануэль, Д.Г. Кнорре, Курс химической кинетики, М., Высшая школа, 1984.
4. Е.Н. Еремин, Основы химической кинетики, М., Высшая школа, 1976.
5. Е.Т. Денисов, О.М. Саркисов, Г.И. Лихтенштейн, Химическая кинетика, М. Химия, 2000.
6. Г. Эйринг, С.Г. Лин, С.М. Лин, Основы химической кинетики, М., Мир, 1983.
7. В.Н. Кондратьев, Е.Е. Никитин, Химические процессы в газах, М., Наука, 1981.
8. В.Н. Кондратьев, Е.Е. Никитин, А.И. Резников, С.Я. Уманский, Термические бимолекулярные реакции в газах, М., Наука, 1976.
9. Н.Ф. Степанов, Квантовая механика и квантовая химия, М. Мир, Изд-во Московского университета, 2001 г.
10. D.G. Truhlar, V.C. Garrett, S.P. Klippenstein, *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 12771-12800.
11. П. Робинсон, К. Холбрук, Мономолекулярные реакции, М., Мир, 1975.
12. Ahmed H. Zewail, Femtochemistry: Atomic-Scale Dynamics of the Chemical Bond, *J. Phys. Chem. A* 2000, *104*, 5660-5694