

Основы кинетики кооперативных процессов

Э. Ф. Вайнштейн

ЭДУАРД ФРИДРИХОВИЧ ВАЙНШТЕЙН — доктор химических наук, профессор, заведующий подразделением Института биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН (ИБХФ РАН). Область научных интересов: химия и физика высокомолекулярных соединений, химическая кинетика и катализ, химическая термодинамика.

117334 Москва, ул. Косыгина, 4, ИБХФ РАН, тел. (095)939-74-65.

Рассмотрен подход к описанию кинетики химических реакций, основанный на записи уравнений ускорений, а не скоростей химических реакций, как это принято в формальной кинетике. Движущей силой процессов при таком описании является изменение термодинамических потенциалов, например, в изотермическом процессе изменение свободной энергии Гиббса.

Предлагаемый подход к кинетике химических реакций позволяет описать более сложные, чем газофазные реакции и реакции в разбавленных растворах (формальная кинетика). Он дает возможность связать изменение термодинамических потенциалов и форму барьера с ускорением химического процесса, т.е. термодинамические параметры системы с кинетическими параметрами процесса.

Основные положения формальной кинетики

Прежде чем приступить к рассмотрению процессов, протекающих в кооперативных системах, кратко остановимся на основных положениях формальной кинетики, базирующейся на принципе независимости химических реакций [1—6] (на реакционную способность частиц не влияют присутствующие или образующиеся частицы, не участвующие в данной реакции).

Методы формальной кинетики приложимы к химическим процессам, протекающим в некооперативных системах. С позиций формальной кинетики рассматривается взаимодействие большого числа статистически независимых шарообразных частиц одинакового размера в бесконечно большом объеме (объемом частиц по сравнению с объемом системы можно пренебречь). Термодинамические потенциалы некооперативных систем аддитивны относительно количества частиц различных видов и учитывают комбинаторную составляющую идеального смешения. Уравнение скорости элементарной реакции ν в некооперативной системе записывается в соответствии с законом действующих масс:

$$\nu = k C_1^l C_2^q C_3^n \quad (1)$$

где k — константа скорости реакции; C_i — концентрации реагирующих частиц; l , q и n — количество частиц данного вида, участвующих в элементарной химической реакции, причем $l + q + n \leq 3$.

В рамках формальной кинетики на основе предполагаемого механизма химического процесса записывается система дифференциальных уравнений первого

порядка. Каждое уравнение системы характеризует скорость изменения концентрации одного из реагентов, участвующего в различных элементарных актах процесса [1, 2]. Для возможности оценки параметров, входящих в уравнения, число уравнений должно равняться числу реагентов, концентрация которых изменяется в процессе. Часть дифференциальных уравнений можно заменить алгебраическими уравнениями, например, уравнениями материального баланса.

При записи дифференциальных уравнений в соответствии с принципом независимости химических реакций общие скорости изменения концентрации реагентов складываются (с учетом знаков) из скоростей изменения концентрации реагентов в элементарных стадиях, в которых образуется или расходуется реагент.

Для описания равновесных состояний записывается система алгебраических выражений (общая скорость изменения концентраций реагентов — исходных веществ и продуктов реакций — равна нулю), характеризующих скорости протекания прямых и обратных реакций. При использовании принципа детального равновесия общее кинетическое уравнение для реакций данного реагента распадается на систему уравнений, каждое из которых содержит выражения для скоростей прямой и обратной реакции. Число таких равновесий равно количеству прямых (обратных) реакций.

В формальной кинетике сложного процесса, в котором существуют равновесные и неравновесные стадии, в соответствии с принципом независимости химических реакций в предположении о быстром установлении равновесия используются концентрации веществ, выражаемые через константы равновесия.

Данный подход к кинетическому описанию, справедливый для большинства процессов, протекающих в газах и разбавленных растворах, не учитывает взаимного влияния не участвующих непосредственно в химическом акте частиц. В то же время, как известно, термодинамическое описание равновесного состояния системы обязательно включает величины, зависящие от числа частиц различного вида. Так, при описании равновесия с использованием свободной энергии образования Гиббса учитываются комбинаторные составляющие свободной энергии.

В кооперативных системах термодинамические потенциалы не аддитивны относительно количества частиц различного вида, поскольку сказывается взаимное влияние (не обязательно энергетическое) частиц в заданном объеме. Следовательно, в кооператив-

ных системах частицы статистически зависят друг от друга и от объема пространства.

К кооперативным процессам, т.е. к процессам, протекающим в кооперативных системах (для краткости будем использовать первый термин), относятся реакции с участием цепных молекул («эффект цепи») [7, 8], реакции в биологических системах [9], реакции в концентрированных растворах [10] и многие другие. К числу кооперативных процессов относятся также сопряженные реакции, характеризующиеся тем, что одна (возможно несколько) реакция (сопрягающая) обуславливает протекание или ускорение другой(их) (сопряженной) реакции. Эти реакции хорошо известны и рассматриваются во многих публикациях (см. например, [11, 12]).

Для кооперативных процессов, протекающих преимущественно в конденсированных фазах, изменение свободной энергии Гиббса ΔG (движущая сила процесса) в предположении аддитивности ее составляющих складывается из величины ΔG_x , обусловленной химическими актами, и величины ΔG_c , связанной с изменением системы в целом [7], т.е. протекание одной реакции зависит и от концентрации веществ, не участвующих в реакциях:

$$\Delta G = \Delta G_x + \Delta G_c \quad (2)$$

Естественно, данное выражение можно применять для описания процессов, протекающих при постоянной температуре, поскольку здесь изменение состояния системы выражается через изменение свободной энергии Гиббса (в дальнейшем для краткости называемое изменением свободной энергии).

Во многих случаях ΔG_c носит преимущественно энтропийный характер.

Для кооперативных процессов и состояний в кооперативных системах вряд ли можно использовать принципы независимости химических реакций и детального равновесия, а следовательно, и неправомочна запись уравнений для скоростей изменения реагентов как суммы скоростей протекающих элементарных химических реакций с участием данного реагента. Для согласования математической записи формальной кинетики и экспериментальных данных часто используются различные коэффициенты (осмотический, коэффициент активности и др.), физико-химический смысл которых не всегда достаточно ясен [11]. Нахождение этих коэффициентов в сложных системах, в которых протекают многостадийные процессы с участием более трех химических соединений, — сложная задача. Поэтому на практике при описании этих процессов используют концентрации веществ, что справедливо только для реакций в разбавленных растворах и в газах.

Как известно, критерием равновесия обратимой системы является минимум свободной энергии ее образования (обычно единственный). Если в равновесии протекает только одна обратимая реакция, то она описывается одним минимумом свободной энергии образования системы. В случае протекания в системе нескольких равновесных процессов недостаточно учитывать только константы равновесия каждого процесса. В формальной кинетике фактически игнорируется влияние компонентов на систему в целом, т.е. не рассматривается общий минимум свободной энергии образования системы, который зависит не только от участвующих в данном акте реагентов, но и всех дру-

гих компонентов системы. Так, не учитывается комбинаторный член, характеризующий число перестановок в системе молекул всех видов и зависящий от количества молекул каждого вида.

Для определения минимума свободной энергии образования системы (в случае использования принципа независимости химических реакций) необходимо учитывать составляющие свободной энергии образования системы, обусловленные взаимным влиянием компонентов системы, т.е. следует учитывать член ΔG_c [см. уравнение (2)]. Вклад ΔG_c в ΔG мал только в случае реакций в газах и разбавленных растворах, а также в реакциях, протекающих до малых глубин превращений. Естественно, в свободную энергию образования всей системы могут вносить вклады не только энтропийные, но и энтальпийные составляющие изменения свободной энергии процесса, зависящие, например, от локального взаимодействия веществ, участвующих и не участвующих в конкретной реакции.

Константа скорости элементарной химической реакции в кооперативной системе

В кооперативных процессах, протекающих в основном в конденсированных фазах, в соударении не могут участвовать более двух частиц, т.е. кооперативные реакции могут быть реакциями первого и второго порядков.

Элементарный химический акт заключается в соударении частиц (реакция второго порядка) и в последующем движении образующейся частицы через барьер реакции или активной частицы в реакции первого порядка. В зависимости от лимитирующей стадии акта для описания констант скорости реакций второго порядка в формальной кинетике используется теория соударений или теория активированного комплекса [1, 2], а для реакций первого порядка — преимущественно теория активированного комплекса. Обе теории характеризуют взаимодействие конкретных частиц и не рассматривают изменение системы в процессе, т.е. не описывают кооперативные процессы.

Если элементарная химическая реакция протекает в конденсированной фазе, то предполагается, что при соударении образуются промежуточные частицы, претерпевающие структурную модификацию при движении через барьер реакции. Наблюдаемый порядок реакции определяется числом частиц, участвующих в образовании промежуточных частиц. Поскольку скорость достижения химического равновесия в конденсированных системах обычно много выше, чем скорость самой химической реакции, то количество промежуточных частиц можно оценивать в соответствии с термодинамикой, а движение промежуточной частицы через барьер реакции, т.е. непосредственно химическую реакцию, можно рассматривать как реакцию первого порядка.

В соответствии с теорией абсолютных скоростей реакций для записи константы скорости k необходимо знать уравнение поверхности потенциальной энергии и связать k с формой потенциальной поверхности [13]. Движение промежуточной частицы по потенциальной поверхности заменяется движением частицы по сечению, описывающему зависимость энергии барьера перехода от координаты реакции.

При кинетическом описании кооперативных процессов требуется учитывать время движения промежуточной частицы через барьер реакции t , состоящее из

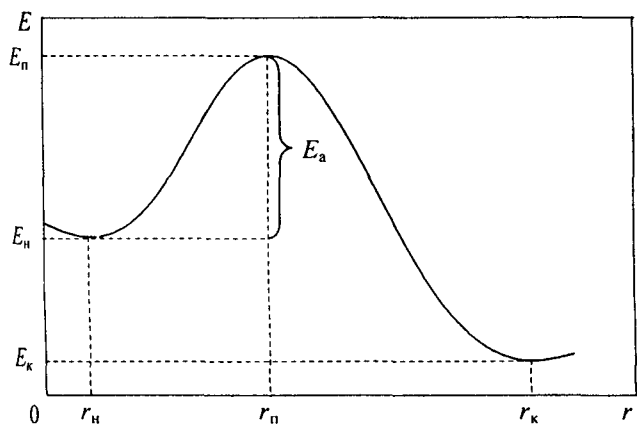


Рис. 1. Зависимость энергии E промежуточной частицы от координаты реакции r

E_n , E_p и E_k — энергии начала, барьера перехода и конца реакции соответственно; r_n , r_p и r_k — координаты начала, барьера перехода и окончания реакции соответственно; E_a — энергия активации ($E_a = E_p - E_n$)

времени подъема частицы на барьер t_n и времени спуска ее с барьера реакции t_c . При движении промежуточной частицы по барьеру реакции изменяется строение частицы и, как следствие, энергетические параметры ее, т.е. именно вследствие движения частицы вдоль координаты реакции и существует зависимость энергии барьера перехода от координаты реакции (рис. 1) [14].

Согласно нашим представлениям [14], при оценке k необходимо учитывать время движения промежуточной частицы вдоль всего барьера реакции, а не только время движения на вершину (активированный комплекс), как это принято в теории активированного комплекса. Поэтому скорость реакции определяется количеством частиц, перешедших из начального состояния в конечное в единицу времени в единице объема (учитывается движение частиц вдоль всего барьера реакции), в то время как в теории активированного комплекса она определяется количеством частиц, преодолевших вершину барьера реакции (активированный комплекс).

При выводе уравнения константы скорости k элементарной кооперативной реакции предполагается, что в системе установилось равновесное распределение промежуточных частиц по энергиям (по Гиббсу), что позволяет вычислить количество (концентрацию) промежуточных (активных) частиц, способных преодолеть барьер реакции.

Введем обозначения величин, используемых для описания константы скорости элементарной химической реакции k в кооперативной системе:

P — вероятность существования промежуточных частиц, способных преодолеть барьер реакции;

K — константа равновесия образования промежуточных частиц;

$$A = \exp(-G_0/RT) \quad [15];$$

G_0 — свободная энергия образования промежуточных частиц в исходном состоянии;

m — масса промежуточной частицы или ее части (для больших молекул, например для полимеров), которая принимает участие в элементарном акте;

λ — коэффициент, учитывающий возможность спускающейся с барьера частицы вернуться в исходное состояние;

r_i — значения координат реакции, начальное ($i = n$), барьера перехода ($i = p$) и конечное ($i = k$), при движении промежуточной частицы через барьер реакции (см. рис. 1);

E_i — значения полной энергии при заданной координате реакции;

p_n — вероятность того, что частицы, поднявшись на барьер реакции, достигнут конечного состояния;

C — концентрация промежуточных частиц, способных преодолеть барьер реакции;

C_n — общая концентрация промежуточных частиц.

Во многих случаях вблизи вершины барьера реакции зависимость энергии от координаты реакции симметрична, поэтому вероятность p_n может быть принята равной $1/2$ [9].

Вероятность существования частиц, способных преодолеть барьер реакции, и их концентрация равны

$$P = A \frac{E_i = E_{\text{макс}}}{E_i = E_n} \exp(-E_i / RT)$$

$$C = A \frac{E_i = E_{\text{макс}}}{E_i = E_n} \exp(-E_i / RT) C_n$$

Использование модели «идеального» газа (модель Больцмана) при выводе уравнения константы скорости элементарной реакции k в теории активированного комплекса вряд ли целесообразно, поскольку частицы в этой модели являются материальными точками, а следовательно, не рассматривается их строение или изменение. В предлагаемом подходе используется только распределение промежуточных частиц при равновесии (распределение Гиббса).

С учетом C и P в работе [14] получено выражение для константы скорости элементарной реакции в кооперативной системе

$$k = KA \frac{E_i = E_{\text{макс}}}{E_i = E_n} \exp(-E_i/RT) p_n \lambda / (r_p - r_n) [2m / (E_p - E_n) \eta]^{1/2} \times \{1 + (r_k - r_n) / (r_p - r_n) [(E_p - E_n) / (E_p - E_k)]^{1/2}\} \quad (3)$$

где η — коэффициент пересчета единиц.

Движение частиц через барьер реакции [14], как и в теории активированного комплекса, рассматривается как механическое. Время движения частиц через барьер реакции в соответствии со вторым законом механики вычисляется по выражению

$$t = m \int dr [2 \int E(r) dr + D_1]^{-1} + D_2 \quad (4)$$

где D_1 и D_2 — коэффициенты, определяемые из начальных условий движения промежуточной частицы через барьер реакции.

Для решения уравнения (4) необходимо знать зависимости $E(r)$. Приближенное значение k можно получить, представив уравнение (4) в виде разложения в ряд по степеням r и использовав три уравнения экстремумов зависимости $E(r)$. При получении выраже-

ния константы скорости реакции (уравнение 3) в работе [14] использован другой прием.

Поскольку движение частиц по координате реакции ассоциируется с механическим движением, то истинный путь реакции можно представить как сумму равнозамедленного (подъем частицы на барьер реакции) и равноускоренного (спуск частицы с барьера) движений. При этом система совершает ту же работу, определяемую высотой барьера реакции, что и при движении частицы вдоль координаты реакции.

Далее, поскольку в выражение (3) для k применяются разности полных энергий и рассматривается работа, совершаемая частицей при преодолении барьера реакции, то эти разности целесообразно заменить на изменения свободных энергий. Напомним, что в кооперативных системах ΔG определяется не только осуществляемыми химическими актами, но и изменением системы в целом.

Правомерность введения ΔG в выражения для k предполагает возможность использования термодинамических функций не только для расчета равновесий, но и для описания кинетики процесса. Заметим, что термодинамические функции для описания химической кинетики применялись и ранее (см., например [11, 16, 17]).

Таким образом, для кооперативных процессов константа скорости (уравнение 3) зависит не только от энергий перехода (правильнее, от разности энергий перехода), но и от координат исходного, переходного и конечного состояний.

Концентрационная зависимость скорости кооперативного процесса

Скорость протекания элементарной химической реакции при постоянной температуре (уравнение 1) пропорциональна концентрациям реагирующих веществ (закон действующих масс). Эта запись правомерна для взаимодействия статистически независимых частиц одинакового размера в бесконечно большом объеме. Ясно, что статистическая независимость частиц проявляется только при отсутствии межмолекулярного взаимодействия между реагирующими частицами, что в конденсированных фазах практически не наблюдается.

Во многих случаях, например, в реакциях цепных молекул с низкомолекулярными соединениями, когда реагирующие молекулы существенно различаются по размерам, имеет место отклонение статистической термодинамики таких систем от статистической термодинамики идеальных растворов, что обуславливает различие вероятности встречи реагирующих активных центров [18]. Это различие является одной из причин зависимости наблюдаемой k или константы равновесия от степени превращения больших молекул (рис. 2) [7].

Обычно кооперативные процессы — это процессы, протекающие в системах ограниченных размеров [19]. Если в точечных (малых размеров) и бесконечно больших системах реализуется равномерное распределение частиц по пространству, то в системах ограниченных размеров распределение веществ, в том числе и реагирующих, в объеме неравномерно (концентрации различных участков в химической системе цепного строения по краям и в середине системы могут быть неодинаковы), что теоретически и экспериментально показано для линейных кооперативных систем (олигомеры). Например, при равновесии более выгодно расположение по середине олиго-

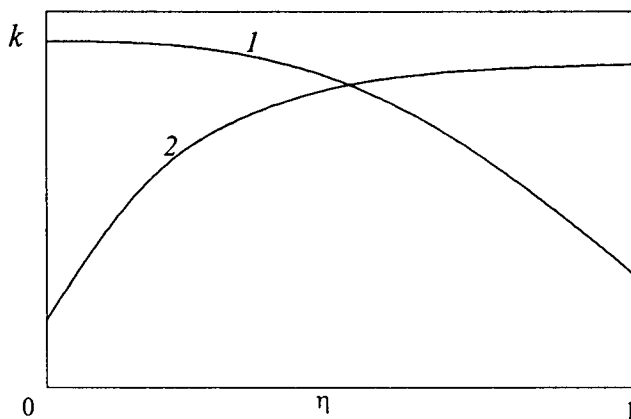


Рис. 2. Зависимость наблюдаемой константы скорости реакции k в системе цепная молекула—низкомолекулярное соединение от степени превращения цепных молекул η :

1 — локальная жесткость прореагировавшего участка цепи больше локальной жесткости исходной цепи; 2 — локальная жесткость прореагировавшего участка меньше локальной жесткости исходной цепи

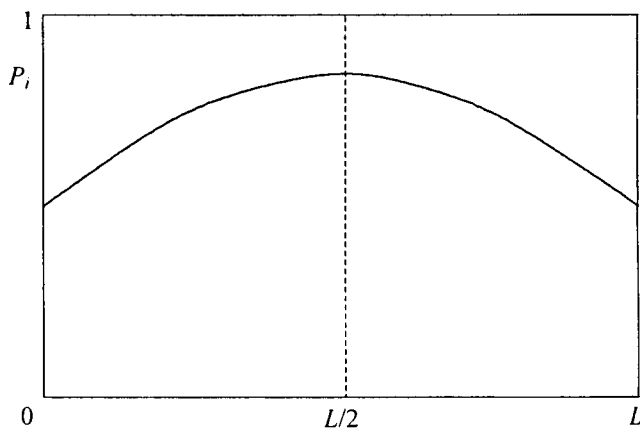


Рис. 3. Вероятность распределения P_i более гибкого участка по длине олигомерной цепи L

мерной цепи более гибких (более подвижных) участков, а по краям цепи — более жестких (рис. 3).

С учетом неравномерного распределения частиц по пространству, которое может усиливаться вследствие взаимодействия между молекулами, при описании кинетики кооперативных процессов необходимо использовать локальные, а не средние концентрации частиц. Концентрации промежуточных частиц в кооперативных процессах оцениваются методами равновесной термодинамики. Вероятно, закон действующих масс — предельный случай концентрационной зависимости скорости реакции при стремлении объема системы к бесконечности.

Поскольку причин отклонений от равномерного распределения веществ в объеме, где протекает реакция, много, то требуется экспериментальная проверка правомерности математических выражений для описания состояний системы и процесса. Например, в предположении возможного тройного соударения реагирующих частиц трудно интерпретировать выражение для равновесного образования комплекса состава A_xB_y в соответствии с законом действующих масс при усло-

ви, что $x + y > 3$, т.е. когда комплексы меньшего состава в системе не образуются.

Существование предельных концентраций, при которых имеет место ассоциация или адсорбция цепных молекул, также свидетельствует о невыполнении закона действующих масс (пропорциональности равновесной концентрации ассоциатов концентрации исходных молекул в соответствующей степени) [20] для систем с различающимися по размерам молекулами.

При описании скорости реакций в кооперативных системах необходимо учитывать изменения концентрации веществ, связанные с изменением внешних условий и с протеканием реакций в массе [2], т.е. кинетическая запись должна отражать установление равновесия: в локальном месте, между цепями (равновесное распределение между концами прореагировавшей цепи), по объему.

Неравновероятное распределение частиц в кооперативных системах ставит вопрос об единичном объеме системы, для которого рассчитываются концентрации.

Зависимость константы скорости элементарной химической реакции от внешних факторов

Влияние внешних условий (температура, давление, растворитель) на образование промежуточных частиц в данном разделе не анализируется, т.е. мы рассматриваем только реакции первого порядка. Отметим только, что при необходимости можно учесть влияние внешних факторов на константу равновесия K , а затем и на наблюдаемую константу скорости k реакции второго порядка по уравнению (3).

Влияние температуры. При температурах, близких к абсолютному нулю, химические реакции не протекают. Они начинают осуществляться лишь с определенной температуры — T_0 (ниже этой температуры константа скорости равна нулю). В интервале низких температур равновесие, в том числе между исходным состоянием и активированным комплексом устанавливается относительно медленно. Поэтому при описании процессов, протекающих при низких температурах, целесообразно использовать константу скорости кооперативных процессов (область I на рис. 4, в которой с повышением температуры константа k растет быстрее, чем согласно уравнению Аррениуса). Аналогичный вывод вероятно можно сделать и для систем больших размеров, например, для биологических систем и цепных молекул.

При более высоких температурах (область II на рис. 4) скорость установления равновесия, в том числе между исходным и переходным состояниями возрастает, и процессы могут быть описаны в рамках теории активированного комплекса. При достаточно больших температурах ($E/RT < 1$) целесообразно использовать выражение для константы скорости в рамках теории соударений, слабо зависящее от температуры. Одна из температурных зависимостей k (вид зависимости определяется знаками предэкспоненциального множителя и энергии активации) в координатах анаморфозы уравнения Аррениуса в предположении о независимости формы барьера реакции от температуры приведена на рис. 4. Во всех случаях k при относительно низких температурах стремится к нулю, а при высоких — практически слабо зависит от температуры. Третья область температурной зависимости k , описываемая

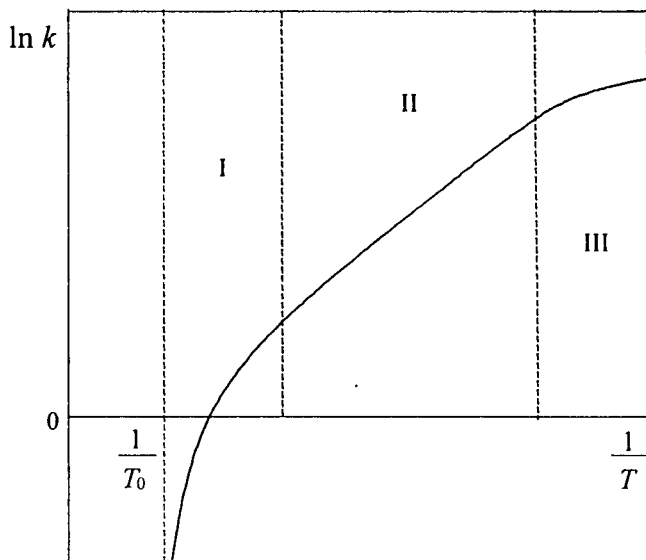


Рис. 4. Зависимость логарифма константы скорости $\ln k$ от обратной температуры $1/T$:

I — область применения теории кооперативных процессов;
II — область применения теории активированного комплекса;
III — область применения теории соударений.
 T_0 — температура возникновения процесса

теорией соударений, более характерна для газофазных реакций.

Очевидно, что при интерпретации температурных зависимостей скорости процесса необходим учет возможности изменения физико-химического смысла константы скорости [21].

Вследствие температурной зависимости взаимодействия между валентно несвязанными атомами возможно изменение формы барьера реакции (зависимости энергии от координаты реакции). Обычно при оценке параметров процесса в формальной кинетике постулируется, что энергия и энтропия активации в данном температурном интервале остаются постоянными, что является основой линейности анаморфозы уравнения Аррениуса. В случае нелинейности считается, что схема процесса (механизм реакции) некорректна и требует уточнения. Однако отклонение от линейности может быть вызвано и другими причинами: температурным изменением формы зависимости энергии от координаты реакции или температурной зависимостью подвижности системы, например, изменением гибкости исходной и прореагировавшей цепных молекул [8]. Поэтому при анализе нелинейности анаморфозы уравнения Аррениуса необходима оценка причин ее возникновения (изменение механизма процесса, температурная чувствительность структуры веществ, участвующих в процессе, изменение барьера процесса).

Таким образом, из анализа температурной зависимости наблюдаемой константы равновесия следует, что кооперативными являются процессы лишь при относительно низких температурах или больших размерах системы. При этом описанные константы скорости могут наблюдаться в одной и той же реакции при различных температурах.

Влияние давления. Влияние этого фактора на кинетику кооперативных процессов изучено значительно слабее (см., например, [22]), чем влияние температу-

ры. Можно полагать, что влияние давления (в интервале давлений, не изменяющих структуру молекул) противоположно влиянию температуры. Для «идеального» газа эта противоположная тенденция выражена уравнением $pV = nRT$.

В растворах увеличение давления приводит к усилению межмолекулярного взаимодействия вследствие уменьшения подвижности системы, что достигается и при понижении температуры. Поскольку температурное изменение подвижности системы вряд ли равноценно изменению от давления (при относительно небольших давлениях свойства растворов слабо зависят от давления), то можно полагать, что связь между температурой и давлением системы при достижении одинаковых ее параметров более сложная, чем линейная. Для получения зависимости между температурой и давлением системы приравниваются математические выражения, связывающие изучаемый параметр системы, например константу скорости, с давлением и температурой.

Наряду с внешними факторами, действующими на всю систему, на протекание процессов в кооперативных системах могут влиять локальные воздействия, приложенные к определенным участкам системы. К таким воздействиям относится сила растяжения цепной молекулы за концы. В этом случае подход к оценке влияния различных внешних воздействий (локальных и нелокальных) на параметры процесса, например на константу скорости, однотипен. Пример получения зависимости между растягивающей силой и температурой дан в [7].

Влияние растворителя. Вопросу влияния растворителя на кинетику процессов посвящено много работ (см., например, [23]). Эффект растворителя по сути дела обусловлен действием ряда факторов, определяемых свойствами растворителя и растворенного вещества, поэтому влияние растворителя на кинетику конкретной реакции сложно и не всегда однозначно. Можно только определенно сказать, что эти факторы приводят к изменению свободной энергии образования раствора, которая является одной из основных характеристик, влияющих на константу скорости.

При растворении реагентов между их молекулами и молекулами растворителя возникает взаимодействие (вплоть до формирования локальных комплексов). Свободная энергия образования раствора меньше суммарной свободной энергии образования компонентов. Чем выше энергия межмолекулярного взаимодействия, тем термодинамически более выгодно образование раствора и тем ниже вероятность флуктуации молекул растворителя от молекул растворенного вещества. Вероятность флуктуации пропорциональна $\exp(-G_m/RT)$, где G_m — свободная энергия локального межмолекулярного взаимодействия молекул растворителя и растворенного вещества.

Вследствие флуктуации молекул растворителя локальный участок системы получает избыток энергии, и значит, его реакционная способность повышается. Чем больше G_m , тем выше реакционная способность молекул реагента, от которых отфлуктуировали молекулы растворителя. Избыток локальной свободной энергии фактически способствует подъему промежуточной частицы на барьер реакции (уменьшается разность между координатами начала реакции и барьера перехода и повышается свободная энергия образования частиц в начале координаты реакции), т.е. снижается время подъема на барьер реакции.

Поскольку количество частиц, обладающих повышенной реакционной способностью, снижается с ростом G_m

$$C_{пр} = C_n \exp(-G_m/RT)$$

где C_n и $C_{пр}$ — концентрация промежуточных и обладающих повышенной реакционной способностью частиц в растворе, соответственно,

то наблюдаемая реакционная способность есть экстремальная функция G_m при условии слабой зависимости параметров барьера перехода от межмолекулярного взаимодействия (рис. 5). Вследствие такой зависимости константа скорости реакции в растворе может быть больше или меньше, чем k однотипной реакции в газовой фазе (кривая 1 на рис. 5). Если $G_m < G_{макс}$, то возможно протекание процесса в растворе, не осуществляемого в газовой фазе (кривая 2). При очень сильном взаимодействии молекул реагента и растворителя возможно торможение реакции вплоть до полного ее прекращения или изменение пути реакции. Особенно вероятно торможение реакции или возникновение нового пути реакции (нового механизма процесса) при образовании «сильных» комплексов реагент—растворитель (энергия локального межмолекулярного взаимодействия выше RT). Ясно, что возникновение или прекращение процесса возможно при определенных значениях G_m . В этом случае реакция будет протекать только в определенных растворителях, обладающих значением G_m , лежащем в заданном интервале (кривая 3).

Конкретный анализ влияния растворителя на наблюдаемую константу скорости реакции может быть сделан только после установления связи между свободной энергией межмолекулярного взаимодействия и параметрами барьера реакции (см. уравнение 3).

Флуктуирующие молекулы растворителя удаляются от конкретной молекулы реагента поочередно, причем

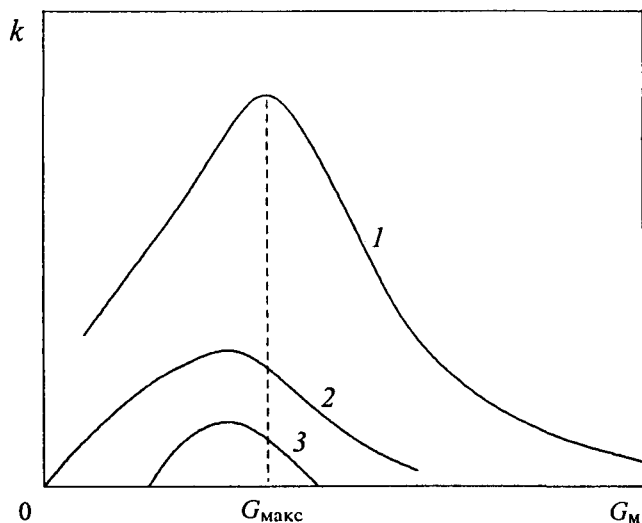


Рис. 5. Зависимость наблюдаемой константы скорости k от свободной энергии образования межмолекулярной связи G_m при постоянной температуре:

- 1 — реакция протекает в газовой фазе ($k > 0$ при $G_m = 0$);
2 — реакция в газовой фазе не протекает ($k = 0$ при $G_m = 0$);
3 — реакция протекает при определенных значениях G_m

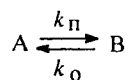
последующая флуктуирующая молекула растворителя приводит к большему локальному избытку свободной энергии, чем предшествующая. В результате локальная неравновесность, а значит, и реакционная способность увеличиваются. Вследствие возрастания свободной энергии образования раствора при флуктуации молекул растворителя полное их удаление маловероятно. Отметим, что в представленном рассмотрении не учитывается влияние флуктуации на изменение объема системы.

Локальная неравновесность в конденсированных фазах является, по-видимому, одной из основных причин усиления реакционной способности. Так, в работе [24] показано, что основная причина возрастания (снижения) каталитической активности комплексов металлов с лигандами цепочечного строения обусловлена образованием неравновесных конформаций цепей, не успевающих достичь равновесного состояния. По-видимому, аналогичная неравновесность лежит в основе возрастания (снижения) реакционной способности в случае реакций, происходящих в набухших сетках и других подобных системах.

Если продукты реакции занимают больший объем, чем исходные вещества, то для возможности протекания процесса молекулы растворителя должны быть отодвинуты от молекул реагентов, что достигается при флуктуации молекул растворителя. Увеличение объема продуктов реакции (по сравнению с объемом исходных веществ) имеет место в реакциях разрыва связей с образованием двух молекул из одной. В реакциях соединения — реакциях второго порядка объем образующегося вещества обычно меньше объема промежуточной частицы. Факт свершения реакции свидетельствует, по-видимому, о том, что флуктуация растворителя произошла в нужном месте. Зависимость скорости реакции от объема исходных, промежуточных и образующих частиц указывает на зависимость константы скорости от исходного, промежуточного и конечного состояний, что и учитывается в предполагаемом подходе к описанию константы скорости кооперативных реакций.

Мера инертности и ускорение химической реакции

Рассмотрим равновесие в системе, в которой протекает процесс



В рамках формальной кинетики равновесие (скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции) описывается уравнением:

$$k_n[A] = k_0[B]$$

где в скобках обозначены равновесные концентрации.

В соответствии с термодинамикой при равновесии свободная энергия минимальна и равна

$$G_{\min} = G_A[A] + G_B[B] - RT[A]\ln X_A - RT[B]\ln X_B \quad (5)$$

где X_A , X_B — мольные доли компонентов А и В ($X_A + X_B = 1$); G_A и G_B — мольные свободные энергии образования компонентов.

Если скорость установления равновесия в системе выше, чем скорость самой химической реакции, то соотношение (5) для заданного состава выполняется в

любых процессах, в том числе и в необратимых ($k_0 = 0$), что позволяет связать кинетические и термодинамические параметры реакционной системы.

Поскольку изменение свободной энергии в химической реакции можно рассматривать как совершаемую системой работу, и при этом процесс протекает с изменяющейся во времени скоростью, т.е. существуют действующая сила и ускорение, то значит должна существовать мера инертности химической реакции (МИХР) (аналогично массе тела в механике), связывающая силу и ускорение [25].

Тогда можно записать

$$\partial G/\partial C_A = F = M_x \cdot d^2 C_A/dt^2 \quad (6)$$

где F — действующая сила, M_x — МИХР.

Поскольку производная свободной энергии Гиббса по концентрации реагента при постоянных T и p при достаточно больших концентрациях реагентов характеризует химический потенциал $(\partial G/\partial C_A)_{T,p} = \mu$ [11], то выражение (6) позволяет расширить физико-химический смысл данного понятия. Согласно (6) химический потенциал есть сила, стремящаяся изменить состав системы по данному компоненту. Для записи силы (химического потенциала) при постоянстве других внешних параметров необходимо использовать соответствующие термодинамические потенциалы [11].

Химический потенциал можно применять только для описания процессов в системах с большим количеством частиц, поскольку при его выводе проводятся операции дифференцирования и интегрирования. В остальных случаях используются конечные разности $(\Delta G/\Delta C_A)$.

Для выяснения физико-химического смысла понятия «мера инертности химической реакции» рассмотрим следующий процесс. Допустим, в единице объема системы протекает необратимая химическая реакция первого порядка и при этом в систему подается реагирующее вещество и одновременно отводится продукт реакции в таких количествах, что скорость реакции остается постоянной. Протекание реакции с постоянной скоростью указывает на равенство сил, действующих на систему (в обоих случаях — химическая реакция и механический процесс, т.е. подача и отвод веществ, — на систему действуют силы и совершается работа). Поскольку скорость реакции постоянна, то ускорения механических и химических процессов равны по величине и противоположны по знаку. Следовательно, равны и значения МИХР.

Предполагая, что промежуточные частицы движутся через барьер реакции независимо друг от друга, за МИХР примем действующую силу f , отнесенную к одному молю реагирующих (промежуточных) частиц. Сила, необходимая для преодоления барьера реакции, равна

$$M_x = f/C_A \quad \text{и} \quad \partial G/\partial C_A = f/C_A \cdot d^2 C_A/dt^2$$

Ускорение a и действующая сила f в реакции первого порядка в идеальной системе, в которой изменением составляющих свободной энергии системы как целого, можно пренебречь), равны

$$a = d^2 C_A/dt^2 = dv/dt = k_n^2 C_A = k_n v$$

$$f = (G_A - G_B)/k_n^2$$

Фактически сила f связывает термодинамические параметры системы и кинетические параметры реак-

ции. Следовательно, и МИХР характеризуется кинетическими параметрами реакции (формой и параметрами барьера реакции) и текущими термодинамическими параметрами системы.

Для идеальной двухкомпонентной однофазной системы связь между изменением ее свободной энергии, МИХР (т.е. силой f) и ускорением реакции выражается уравнением [см. уравнение (5)]

$$G_A - C_B - RT \ln[C_A/(C_{A,0} - C_A)] = f/C_A \cdot d^2 C_A/dt^2$$

где $C_{A,0}$ — исходная концентрация реагента А.

В более сложных случаях (кооперативные системы) в ΔG должны учитываться все составляющие, связанные с изменением системы в целом.

Решение уравнений подобного типа изложено в ряде математических справочников (см., например, [26]) и не является предметом рассмотрения в данной статье.

Уравнение (6) относится к любым процессам — от преимущественно энталпийных до преимущественно энтропийных. Соответственно величина МИХР носит универсальный характер. Она связана с необходимостью преодоления барьера реакции образующимися при соударении промежуточными частицами (активными в реакциях первого порядка), т.е. с временным возрастанием свободной энергии. Эта величина всегда имеет одинаковую размерность (в соответствии с реакцией первого порядка).

При близкой к линейной зависимости свободной энергии образования системы от концентрации компонентов действующая сила близка к постоянной величине, что выполняется в реакциях, протекающих в газах и разбавленных растворах. Только в этом случае целесообразно пользоваться уравнениями формальной кинетики без соответствующих поправочных коэффициентов (коэффициент активности, осмотический коэффициент и др.). Скорость реакции в этом случае пропорциональна ускорению.

Введенные нами характеристики — мера инертности и ускорение химической реакции позволяют интерпретировать физический смысл математического выражения константы скорости элементарной реакции в кооперативной системе.

О формах описания кинетики процессов

При моделировании кинетики химических процессов, осуществляемых в кооперативной системе, необходимо учитывать, что наряду с протеканием самой химической реакции происходят процессы, ведущие к установлению равновесия в локальном объеме (аддитивном элементе) [27] и в системе в целом. В случае идеальных систем (моделью молекулы является материальная точка) рассматривается только равновесие в системе в целом. Так, при взаимодействии цепных молекул ограниченных размеров (олигомеров) с низкомолекулярными соединениями сначала протекает непосредственно химическая реакция, затем устанавливается равновесие в олигомерной цепи, результатом которого являются изменение расстояний между концами и/или изменение контурной длины цепи, с последующим установлением равновесия во всей системе, например в растворе, выражающегося в выравнивании концентраций реагирующих и получаемых веществ по объему. В реакциях с участием только низкомолекулярных соединений, описываемых в рам-

ках формальной кинетики, отсутствует процесс установления локальных равновесий (равновесие в системе устанавливается в ходе реакции).

Таким образом, модели кинетического описания кооперативных процессов включают следующие случаи:

- локальное равновесие при заданной концентрации реагентов устанавливается медленнее, чем происходит их изменение;
- локальное равновесие устанавливается быстрее, чем происходит изменение концентрации реагентов;
- равновесие во всем объеме системы устанавливается быстрее, чем происходит изменение концентрации реагентов.

Изложенный подход к описанию кинетики реакций первого порядка относится к случаю быстрого установления равновесия в системе в целом. Очевидно, существуют промежуточные случаи. Для каждого конкретного процесса должна быть своя кинетическая запись, учитывающая движущие силы и меры инертности протекающих химических и физических процессов.

Формы барьеров прямых и обратных реакций

Выше рассматривались необратимые химические реакции, которые протекают с более низкой скоростью, чем устанавливается равновесие в системе в целом. Теперь перейдем к рассмотрению обратимых реакций, протекающих более медленно, чем устанавливается равновесие в системе в целом.

Поскольку константы скорости прямой и обратной реакций определяются высотой и формой барьера реакции, то для оценки скорости установления равновесия и константы равновесия обратимой реакции целесообразно сопоставить формы барьеров обеих реакций. Проведем сравнение для реакций первого порядка, реализуемых как движение промежуточных (активных) частиц через барьер реакции (лимитирующая стадия обоих процессов).

Для обратимой реакции первого порядка $A \rightleftharpoons B$ в равновесии с учетом выражения для константы скорости запишем

$$\begin{aligned} \lambda_n \rho_n A_n \sum_{E_{i,n}=E_{n,n}}^{E_{i,n}=E_{\max,n}} \exp(-E_{i,n}/RT)/t_n C_A = \\ = \lambda_o \rho_o A_o \sum_{E_{i,o}=E_{n,o}}^{E_{i,o}=E_{\max,o}} \exp(-E_{i,o}/RT)/t_o C_B \quad (7) \end{aligned}$$

где индекс «п» относится к прямой реакции, а индекс «о» — к обратной (расшифровку величин см. выше).

Для реакций более высокого порядка необходимо ввести константы равновесия образования промежуточных частиц в прямой и обратной реакциях.

Поскольку состояние равновесия определяется минимумом свободной энергии образования системы и не зависит от пути его достижения, то соотношение (7) не должно зависеть от кинетических параметров процесса и концентраций реагирующих веществ. Наиболее вероятным случаем исключения времени из уравнения (7) является равенство времен движения промежуточных частиц в прямой и обратной реакциях. Однако полностью исключить вероятность существ-

ования барьеров, для которых выполнялось бы ниже-
следующее соотношение, нельзя [28]

$$\lambda_n p_n A_n \sum_{E_{i,n}=E_{n,n}}^{E_{i,n}=E_{\text{макс.п}}} \exp(-E_{i,n}/RT)/t_n =$$

$$= \lambda_o p_o A_o \sum_{E_{i,o}=E_{n,o}}^{E_{i,o}=E_{\text{макс.о}}} \exp(-E_{i,o}/RT)/t_o$$

Если полагать, что $p_n = p_o$ [9], то можно принять, что и $\lambda_n = \lambda_o$. Это обусловлено тем, что вероятность попадания частицы на барьер реакции и движение ее вблизи барьера реакции определяется производной свободной энергии по координате реакции.

Исходя из вышеизложенного можно предположить, что формы барьеров обратимой реакции совпадают (начало барьера прямой реакции является концом барьера обратной реакции), что также вытекает из принципа максимума совершаемой работы.

Установление равновесия в обратимой реакции первого порядка

Поскольку предполагается, что равновесие в локальном реакционном объеме и в системе в целом устанавливается быстрее, чем протекает изменение концентрации реагирующих веществ, т.е. рассматривается только процесс изменения концентраций — собственно химическая реакция, — то при всех текущих концентрациях выполняется соотношение (5).

Движущая сила обратимой реакции $A \rightleftharpoons B$ описывается уравнением

$$\partial G/\partial C_A = G_A - G_B - RT \ln[C_A/C_{A,0} - C_A]$$

Выражение скорости обратимой реакции v имеет вид [2]

$$v = -dC_A/dt = k_n C_A - k_o C_B = (k_n + k_o)(C_A - [A])$$

где $[A] = C_{A,0}/K_p + 1$; $K_p = k_n/k_o$ — константа равновесия процесса.

Ускорение процесса a и мера инертности химического обратимого процесса M_x равны

$$a = -d^2 C_A/dt^2 = (k_n + k_o)^2 (C_A - [A])$$

$$M_x = f/(C_A - [A])$$

где $f = (G_A - G_B)/(k_n + k_o)^2$.

Знаменатель в выражении для M_x , т.е. $(C_A - [A])$, записан по аналогии со знаменателем в выражении меры инертности реакции первого порядка. Как и для реакции первого порядка, в данном случае знаменатель характеризует количество (концентрацию) реагента, которое может прореагировать в процессе.

Кинетическое уравнение процесса обратимой реакции имеет вид

$$G_A - G_B - RT \ln[C_A/(C_{A,0} - C_A)] = f/(C_A - [A]) \cdot d^2 C_A/dt^2$$

Знак ускорения и направление процесса в обратимых реакциях определяются соотношениями текущих концентраций реагирующих веществ. Максимальное абсолютное значение движущей силы достигается в случае, если в системе присутствует только компонент

A, т.е. в начале процесса, а минимальное, равное нулю, при условии

$$G_A - G_B = RT \ln[C_A/(C_{A,0} - C_A)]$$

т.е. при равновесии ($C_A = [A]$).

В идеальной системе выражение для константы равновесия ($K = [A]/[B]$) совпадает с общепринятым [1, 2].

Несовпадение расчетных концентраций реагирующих веществ, полученных из условий равенства нулю выражений для скорости реакции, приведенное в работе [29], и ускорения процесса, указывают на колебания системы вблизи состояния равновесия. Если вклад системы ΔG_c в кинетику процесса не учитывать, то значения равновесных концентраций, полученных из условий равенства нулю выражений для скорости и ускорения, совпадают, т.е. описание кинетики указывает на отсутствие колебаний системы.

На рис. 6 представлена кинетика изменения концентрации компонента A. Колебания концентраций вблизи положения равновесия являются следствием, вытекающим из модели системы, находящейся под внешним воздействием. Модель изолированной системы (без внешнего воздействия) основана на протекании в ней противоположных процессов различной физико-химической природы [19]. Примером противоположно направленных процессов являются притяжение и отталкивание разноименных зарядов, прямые и обратные реакции и т.д.

Колебательные процессы, возникающие при приближении системы к положению равновесия, углубляют понимание самого состояния равновесия системы и принципа равенства скоростей прямой и обратной реакции при равновесии. В соответствии с формальной кинетикой теоретически равновесие в обратимых реакциях первого порядка никогда не достигается. Поэтому при протекании реакции с превышением концентрации одного из компонентов (A или B) над равновесным значением не выполняется принцип независимости равновесного состояния от пути его достижения, что является одной из причин необходимости

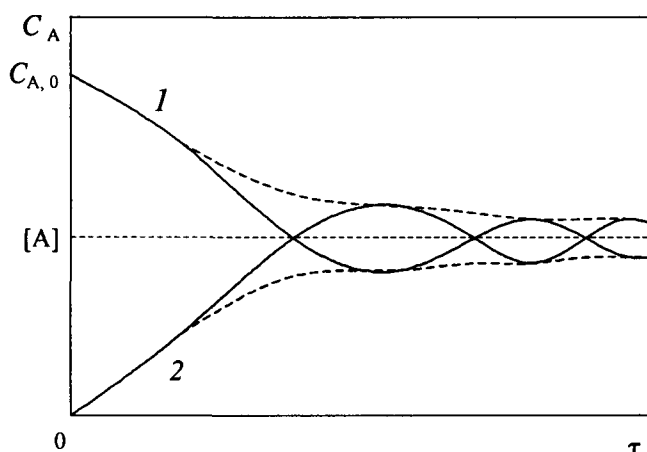


Рис. 6. Кинетическая кривая обратимой реакции первого порядка $A \rightleftharpoons B$

1 — при $t = 0$ $C_A = C_{A,0}$, $C_B = 0$; 2 — при $t = 0$ $C_A = 0$, $C_B = C_{B,0}$.

Пунктир — окончание процесса в соответствии с уравнениями формальной кинетики

уточнения формальной кинетики процесса (см. рис. 6). Возможность достижения равновесия в формальной кинетике определяется точностью эксперимента.

Надо сказать, что в отличие от равновесных химических реакций, для физических процессов колебательные явления вблизи равновесия хорошо известны и довольно подробно описаны (см., например, [30]). По-видимому, возникновение колебаний вблизи равновесного состояния особенно существенно для понимания процессов в биологических системах [9].

Признание факта возникновения колебаний вблизи положения равновесия требует введения в описание кинетики процесса новых параметров, например, времени достижения (первый раз) системой равновесного состояния, амплитуды и частоты колебаний. Эти параметры могут быть оценены из экспериментальных данных при анализе колебательных процессов [30].

Ввиду наличия в любой динамической системе двух противоположных процессов, в зависимости от изменяемого внешнего параметра для одной и той же системы могут реализоваться три ситуации: при средних значениях внешних параметров реакция обратима, а при больших или малых значениях — односторонняя. Так, при низких температурах преобладают реакции синтеза, при высоких — реакции с разрывом связи, а при умеренных — протекание обеих реакций сопоставимо.

Рассмотренная вначале работы реакция первого порядка не протекает в случае, если $\partial G/\partial C_A$ мало, а мера инертности M_x велика. Увеличение движущей силы процесса и снижение M_x при изменении параметра(ов) внешнего воздействия приводит к возникновению процесса.

Критерием термодинамической возможности возникновения процесса является условие $\Delta G = G_k - G_n = 0$, а кинетическая возможность его протекания определяется величиной M_x .

В зависимости от величины меры инертности химической реакции при постоянном значении $\partial G/\partial C_A$ существуют три области протекания процесса: с малым значением меры инертности (большое ускорение), средним (среднее ускорение) и большим (ускорение мало, вплоть до нуля). При наличии в системе компонентов А и В и среднем значении M_x реакция односторонняя, если свободная энергия образования одного из веществ много меньше суммы свободной энергии образования другого вещества и комбинаторного члена. Если M_x и $\partial G/\partial C_A$ — постоянные величины, то уравнение (6) принимает вид

$$d^2 C_A / dt^2 = l, \quad \text{где } l = (\partial G/\partial C_A) / M_x$$

Решение этого уравнения ($C_A = \alpha + \beta t + 1/2 \gamma t^2$) с учетом начальных условий можно рассматривать как разложение в ряд уравнения формальной кинетики [$C_A = C_{A,0} \exp(-k_p t)$].

Поэтому константы скорости, определенные для реакций первого порядка, могут быть использованы для оценки свободной энергии процесса и изучения барьера перехода.

Подход к описанию кинетики сложных процессов

Для полного описания кинетики процесса необходимо знание временной зависимости концентраций веществ (исходных, образующихся и погибающих в процессе). Как и в формальной кинетике, число дифференциальных уравнений должно соответствовать числу участвующих в реакции веществ. Очевидно, что

часть уравнений может быть заменена тем же числом алгебраических уравнений, например уравнениями материального баланса или уравнениями, связывающими концентрации веществ с показаниями аналитического прибора (регистрируемыми свойствами). При записи дифференциальных уравнений с учетом временного изменения концентрации конкретного вещества принцип независимости химических реакций (в уравнения формальной кинетики входят суммы скоростей элементарных реакций) предлагается заменить на принцип аддитивности изменений свободных энергий, а следовательно, и действующих сил, определяющих протекание процесса. Если принцип аддитивности не выполняется, то описание процесса усложняется. Дифференциальные кинетические уравнения процесса в кооперативных системах являются уравнениями второго порядка.

При достижении равновесия в системе должны выполняться основные термодинамические критерии — минимум свободной энергии системы и максимум энтропии при заданном минимуме свободной энергии, поэтому для описания процесса перехода из одного состояния в другое должны использоваться принципы, обеспечивающие выполнение в системе условий достижения равновесия. Важнейший из них — принцип максимального уменьшения свободной энергии (максимума совершаемой работы) [19]. Этот принцип аналогичен принципу Гамильтона в механике [30]. Кроме того, он должен сочетаться с принципом наименьшего изменения энтропии процесса, предложенным И. Пригожиным [31].

Необходимость использования обоих принципов для кинетического описания кооперативных процессов вызвана отсутствием математической связи между энтропией и энтальпией таких процессов, существующей в классических системах. Применение вариационных методов для описания кинетики химических процессов дает возможность выбрать из различных предполагаемых механизмов наиболее вероятный (тот, в котором выполняются оба принципа) и позволяет описывать кинетику сложного процесса, когда реакция протекает по двум и более различным направлениям (механизмам) одновременно.

Зависимость наблюдаемой скорости реакции от размеров системы

Как было отмечено выше, кооперативные системы являются системами ограниченных размеров, поэтому наблюдаемая скорость процесса, как и многие другие свойства реакционной системы, зависит от ее размеров. Наиболее подробно такая зависимость рассмотрена для реакций в одномерных системах (олигомерах) [7], несколько меньше — для реакций в двумерных [32] и трехмерных [33] системах.

Зависимость наблюдаемой константы скорости реакции от размеров системы наиболее сильно проявляется в том случае, если локальное равновесие устанавливается быстрее, чем происходит изменение концентрации реагентов. Фактически уменьшается (увеличивается) время спуска промежуточной частицы с барьера реакции, поскольку понижается E_k (см. рис. 1), т.е. уменьшается (увеличивается) свободная энергия образования конечного состояния. Для оценки выигрыша времени реакции можно использовать формулы, полученные в работе [14].

Обсуждаемая зависимость в случае реакций цепных молекул (олигомеров) с низкомолекулярными соединениями обусловлена изменением наблюдаемой локальной жесткости цепной молекулы [7] в месте реакции, что приводит к изменению подвижности системы (это проявляется в изменении среднего квадрата расстояния между концами цепи $-\bar{R}^2$).

Если же равновесие устанавливается медленнее, чем происходит изменение концентраций реагентов, то до достижения равновесного состояния промежуточная частица будет обладать избытком свободной энергии, который может быть использован для развития последующего элементарного химического акта процесса. Так, «неравновесные конформации», возникающие при образовании промежуточных аддуктов в катализе полимерными соединениями (неравновесность обусловлена установлением равновесных форм цепных молекул), например при формировании промежуточного комплекса активного центра катализатора с адсорбированным на нем веществом, могут ускорять (замедлять) последующий процесс взаимодействия этого комплекса со вторым реагентом, что приводит к продуктам реакции [24]. По-видимому, «неравновесные конформации» являются причиной ускорения многих каталитических процессов с участием полимерных катализаторов. Ясно, что чем меньше промежуточная частица приблизилась к равновесию, тем больше выигрыш в свободной энергии для последующего процесса.

При интерпретации эффектов влияния на процесс любых факторов (температура, растворитель и др.) необходимо учитывать их влияние непосредственно на химические акты и на саму систему в целом, в том числе на ее структурно-геометрические параметры [7].

В случае катализа на твердых поверхностях обычно рассматривается следующая двухстадийная схема процесса



где A и B — исходные реагенты, K — катализатор, C — продукт реакции.

Чем больше свободная энергия образования новых химических связей на первой стадии, тем больше формируется частиц AK , но тем менее выгодна реакция образования продукта реакции (поскольку необходимо разрушать более прочную структуру). Поэтому наблюдаемая константа скорости каталитического процесса является экстремальной функцией энергии связи, возникающей при образовании промежуточного аддукта AK (рис. 7).

На первой стадии реакции происходит образование новой поверхности, а во второй — ее гибель. Поэтому наблюдаемая константа скорости процесса определяется не только протеканием химических актов, но на нее влияет и изменение поверхностного натяжения в процессе. Подробнее этот вопрос рассмотрен в [33].

Влияние на протекание процесса размера реагирующих частиц должно проявляться при относительно малом их размере. Ясно, что в зависимости от значений кинетических и термодинамических параметров процесса возможно возникновение или прекращение реакции, начиная с определенного размера частиц. Так, при размоле (уменьшении размеров) частиц катализатора наблюдали развитие каталитической реакции гидрирования [34].

Поскольку изменение структурно-геометрических параметров системы приводит к изменению скорости процесса, то зависимость скорости процесса от кон-

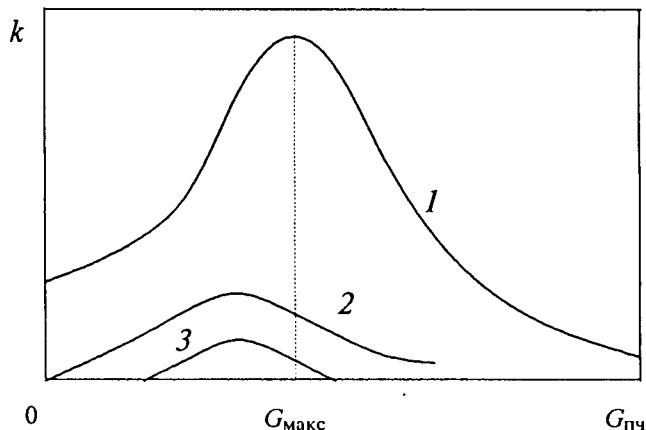


Рис. 7. Зависимость наблюдаемой константы скорости k каталитического процесса от энергии связи образующейся промежуточной частицы $G_{пч}$:

1 — протекает некаталитическая реакция; 2 — некаталитическая реакция не протекает; 3 — реакция протекает только при определенном значении $G_{пч}$

центрации активных центров может иметь различный вид. Так, если зависимость скорости каталитического процесса от числа частиц носителя, на которые нанесен катализатор, линейна (общее число каталитически активных частиц равно произведению числа частиц n на количество активных центров N , нанесенных на частицу), то зависимость скорости процесса от среднего количества активных частиц, нанесенных на частицу носителя, может быть экстремальной — см. экспериментальные зависимости, приведенные на рис. 8 и 9 [35]. Экстремальная зависимость скорости процесса от концентрации активных частиц обусловлена,

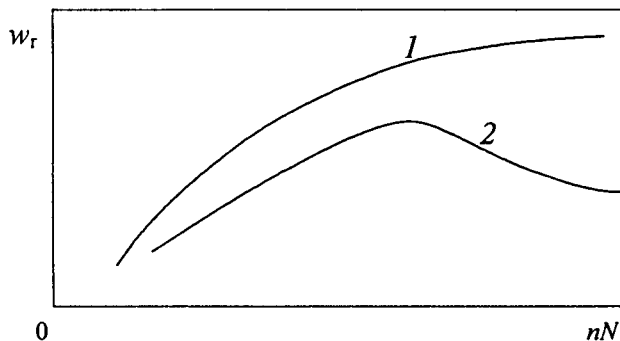


Рис. 8. Зависимость скорости гидрирования w_r от числа частиц, нанесенных на поверхность носителя:

1, 2 — соответственно при слабой и сильной зависимости каталитической активности от степени заполнения частиц носителя

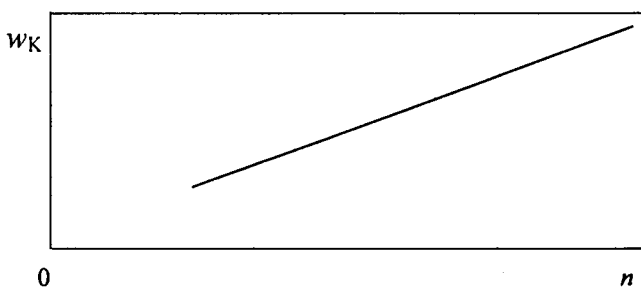


Рис. 9. Зависимость скорости каталитического процесса w_k от числа частиц n при постоянном количестве активных центров, нанесенных на частицу

с одной стороны, возрастанием наблюдаемой скорости процесса с увеличением количества активных частиц, а с другой — уменьшением реакционной способности с ростом степени заполнения носителя вследствие снижения свободной энергии «неравновесных конформаций» за счет ослабления гибкости цепи.

Заключение

В рамках кинетики кооперативных процессов могут быть решены многие задачи, недоступные с позиций формальной кинетики. Использование кинетики кооперативных процессов позволяет:

— рассматривать процессы, связанные не только с взаимодействием между частицами, но и с изменением системы в целом;

— вводить вариационные методы в кинетику;

— более глубоко понять динамическое равновесие и возникновение колебаний в системе при приближении ее к равновесию;

— выявить физико-химические причины влияния на процесс размеров системы и внешних параметров;

— описать зависимость процесса с участием молекул различного размера от концентрации.

Поскольку предполагается, что составляющие свободной энергии аддитивны, то наряду с изложенным кинетическим подходом возможно представление наблюдаемой скорости процесса в виде уравнений в рамках формальной кинетики с учетом дополнительных поправок для членов, связанных с изменением системы в целом. Эти поправки могут быть получены при разложении в ряд дополнительных составляющих изменения свободной энергии, например избыточной комбинаторной энтропии смешения молекул различных размеров.

Для кинетического описания реальных процессов необходим учет всех составляющих свободной энергии процесса, а не только изложенных в статье, что может привести к еще более сложной математической модели по сравнению с описанием процессов в рамках формальной кинетики. Совпадение расчетных и экспериментальных кинетических кривых или их анаморфоз является и в этом случае необходимым, но недостаточным условием доказательства предполагаемого механизма процесса. Неоднозначность понимания механизма процесса возрастает в связи с возможностью различного математического описания его, что требует более строгого контроля концентраций конкретных веществ в процессе и системы в целом.

Изложенный подход, как и формальная кинетика, применим для описания процессов с участием большого количества частиц. Оценка возможности его применимости к реакциям с участием малого количества частиц требует дальнейших теоретических разработок и их экспериментальной проверки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лейдлер К.Дж. Кинетика органических реакций. М.: Мир, 1966, с. 349.
2. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1984, с. 463.
3. Семиохин И.А., Страхов Б.А., Осипов А.Н. Кинетика химических реакций. М.: изд. МГУ, 1995, с. 351.
4. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. М.: Металлургия, 1987, с. 687.
5. Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия. М.: Мир, 1962.
6. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высшая школа, 1999, с. 527.
7. Вайнштейн Э.Ф. Дис. ...докт. хим. наук, Москва, ИХФ АН СССР, 1981, р. 317.
8. Vainstein E.F., Zaikov G.E. Polymer Yearbook, 1993, № 10, с. 231.
9. Блюменфельд Л.А. Проблемы биологической физики. М.: Наука, 1974, с. 417.
10. Эмануэль Н.М., Заиков Г.Е., Майзус З.К. Роль среды в радикальных реакциях окисления органических соединений. М.: Наука, 1973, с. 279.
11. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966, с. 509.
12. Химический энциклопедический словарь. М.: Советская энциклопедия, 1983, с. 535.
13. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакции. М.: Издательство, 1948, с. 313.
14. Вайнштейн Э.Ф. Ж. физ. химии, 1989, т. 63, № 10, с. 2838.
15. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1964, с. 469.
16. De Donder Th., van Rysselberghe P. The Thermodynamic Theory of Affinity. Stanford, 1936.
17. Schottky W., Ulich H., Wagner C. Thermodynamic, Berlin, 1929.
18. Prigogine I. The molecular Theory of Solution. Amsterdam, 1957, р. 378.
19. Вайнштейн Э.Ф. Межотраслевой научно-технический сб. «Технология». Сер. «Конструкции из композиционных материалов», 1995, № 2, с. 30.
20. Вайнштейн Э.Ф. Биофизика, 1995, т. 40, № 1, с. 30.
21. Vainstein E.F., Zaikov G.E. Oxidation Communication, 1996, v. 19, № 2, p. 161.
22. Гоникберг М.Г. Химическое равновесие и скорость реакции при высоких давлениях. М.: Химия, 1969, с. 427.
23. Энтелис С.Г., Тигер Р.П. Кинетика реакций в жидкой фазе. М.: Наука, 1973, с. 473.
24. Артемов А.В., Вайнштейн Э.Ф. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 1998, т. 42, № 3, с. 78.
25. Вайнштейн Э.Ф. Изв. высш. учеб. заведений. Химия и химическая технология, 1998, т. 41, вып. 3, с. 28.
26. Бронштейн И.Н., Семендяев К.А. Справочник по математике. М.: Наука, 1986, с. 544.
27. Вайнштейн Э.Ф., Харитонов А.С. Биофизика, 1994, т. 39 № 6, с. 1099.
28. Вайнштейн Э.Ф. Изв. высш. учеб. заведений. Химия и химическая технология, 1998, т. 41, вып. 1, с. 42.
29. Вайнштейн Э.Ф. Там же, 1998, т. 41, вып. 5, с. 30.
30. Яворский Б.М., Детлаф А.А. Справочник по физике. М.: Наука, 1964, с. 848.
31. Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов. М.: Издательство, 1960, с. 312.
32. Артемов А.В. Автореф. дис. ...докт. хим. наук, ГАНГ, 1994, с. 25.
33. Вайнштейн Э.Ф. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2000, т. 44, № 1, с. 84.
34. Клюев М.В., Насибуллин А.А. Кинетика и катализ, 1996 т. 37, № 2, с. 231.
35. Клюев М.В., Вайнштейн Э.Ф. Металлосодержащие полимеры — особый тип катализаторов, Иваново, Институт химии растворов РАН. 1999, с. 158.