

Лекция 15.Реакции в растворе. Бимолекулярные реакции.

В растворе скорость бимолекулярной реакции



может существенно лимитироваться диффузией.

Уравнение Смолуховского

Э-К. стр. 120-122.

Р. стр. 334-337, 345-346.

Если в растворе происходит химическая реакция, вблизи **A** может возникнуть «дефицит **B**». Причина этого дефицита – недостаточно быстрая диффузия из «основной массы раствора» в «реакционную зону».

Возникнет сферически симметричное распределение концентрации **B** вокруг **A** и градиент концентрации (см. Рисунок 1).

Речь идет о стационарном режиме протекания реакции.

Пусть n_B^0, n_A^0 - измеряемые, средние концентрации **B** и **A** в растворе.

При протекании химической реакции важна концентрация **B** вблизи **A**, поэтому

$$v_{хим} = k_{хим} n_A^0 n_B(r_A + r_B) \quad (1)$$

$n_B(r_A + r_B)$ - концентрация **B** вблизи **A** на расстоянии, равном сумме радиусов реагирующих частиц, $(r_A + r_B)$ - по смыслу соответствует d в уравнении ТАС.

$k_{хим}$ - константа скорости бимолекулярной реакции.

Если скорость реакции записать через измеряемые концентрации, получим

$$v_{хим} = k_{эфф} n_A^0 n_B^0 \quad (2)$$

Сравнивая (1) и (2), получим

$$k_{эфф} = k_{хим} \frac{n_B(r_A + r_B)}{n_B^0} \quad (3)$$

Для расчета эффективной константы скорости нам нужно знать зависимость n_B от расстояния r .

Пусть количество молекул A в единице объема равно n_A^0 . Опишем вокруг каждой молекулы сферу с произвольным радиусом r . Суммарная площадь поверхностей всех таких сфер в единичном объеме $V_{об}$ равна:

$$S = 4\pi r^2 \times n_A^0 \times V_{об} \quad (4)$$

(Размерность n_A^0 , например, $\frac{1}{\text{см}^3}$, $S - \text{см}^2$).

Через поверхности проходит поток диффузии B к A

$$(D_A + D_B) * \left(\frac{dn_B}{dr} \right) = J_{\text{диф}} \quad (5)$$

$(D_A + D_B) - \frac{\text{см}^2}{\text{сек}}$ (сумма коэффициентов диффузии A и B), $\left(\frac{dn_B}{dr} \right) - \frac{\text{молек}}{\text{см}^4}$,

$J_{\text{диф}} - \frac{\text{молек}}{\text{см}^2 \text{сек}}$

Здесь $\left(\frac{dn_B}{dr} \right) > 0$, поскольку концентрация B и расстояние r увеличиваются в одном направлении – от частицы A .

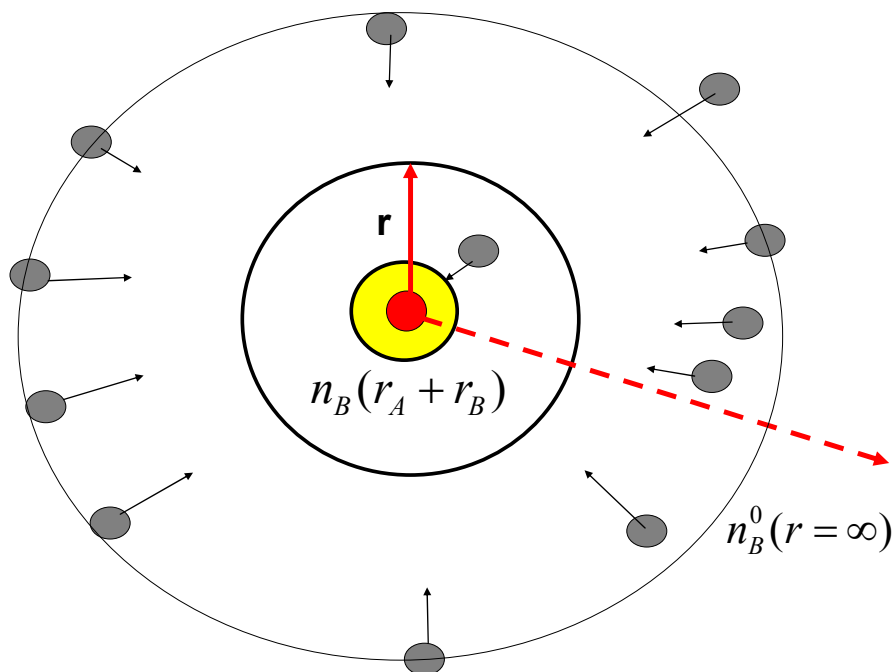


Рис.1. Модель Смолуховского. Красный кружок – частица **A**, серые кружки– частицы **B**. Желтым обозначена реакционная зона, где концентрация **B** равна $n_B(r_A + r_B)$. Концентрация **B** растет по мере удаления от **A** одинаково во всех направлениях (например, вдоль красной пунктирной линии) и достигает значения $n_B^0(r = \infty)$, средней концентрации **B** в растворе.

Если достигнуто стационарное состояние, то скорость химической реакции $V_{хим}$ внутри сфер компенсирует диффузионный поток **B** в единицу времени, проходящих через поверхности всех сфер вокруг частиц **A**

$$V_{об} \times V_{хим} = 4\pi r^2 \times / n_A^0 / \times (D_A + D_B) \left(\frac{dn_B}{dr} \right) V_{об} \quad (6)$$

Зависимость концентрации **B** от расстояния r до молекулы **A** определяется дифференциальным уравнением

$$\frac{V_{хим}}{4\pi r^2 (D_A + D_B) \times / n_A^0 /} = \frac{dn_B}{dr} \quad (7)$$

Разделяем переменные в (7) и интегрируем:

$$\int_r^{\infty} \frac{V_{хим}}{4\pi r^2 (D_A + D_B) \times / n_A^0 /} dr = \int_{n_B(r)}^{n_B^0} dn_B, \quad (8)$$

$$-\frac{V_{хим}}{4\pi r (D_A + D_B) \times / n_A^0 /} \Big|_r^{\infty} = n_B^0 - n_B(r)$$

При значительном удалении от А концентрация В равна измеряемая концентрации В в растворе n_B^0 . Левая часть на бесконечности обращается в ноль, поэтому

$$n_B^0 - \frac{V_{хим}}{4\pi r (D_A + D_B) \times / n_A^0 /} = n_B(r) \quad (9)$$

Подставим теперь (1) в (9) и получим $n_B(r_A + r_B)$:

$$n_B^0 - \frac{k_{хим} \times n_A^0 \times n_B(r_A + r_B)}{4\pi \times (r_A + r_B) \times (D_A + D_B) \times n_A^0} = n_B(r_A + r_B) \quad (10)$$

Теперь рассчитаем нужное нам отношение концентраций

$$\frac{n_B(r_A + r_B)}{n_B^0} = 1 - \frac{k_{хим} \times n_B(r_A + r_B) / n_B^0}{4\pi \times (r_A + r_B) \times (D_A + D_B)}$$

$$\frac{n_B(r_A + r_B)}{n_B^0} \times \left(1 + \frac{k_{хим}}{4\pi \times (r_A + r_B) \times (D_A + D_B)} \right) = 1 \quad (11)$$

$$\frac{n_B(r_A + r_B)}{n_B^0} = \frac{4\pi \times (r_A + r_B) \times (D_A + D_B)}{4\pi \times (r_A + r_B) \times (D_A + D_B) + k_{хим}}$$

Величина

$$k_{diff} = 4\pi (r_A + r_B) (D_A + D_B) \quad (12)$$

имеет размерность константы скорости бимолекулярной реакции и называется константой скорости диффузии.

Используя (11), (12) и (3) для эффективной константы скорости химической реакции получаем

$$k_{эфф} = \frac{k_{хим} k_{диф}}{(k_{хим} + k_{диф})} \quad (13)$$

Если лимитирующей (самой медленной) стадией является диффузия, получаем

$$k_{хим} \gg k_{диф}, \quad k_{эфф} = k_{диф}, \quad V_{хим} = k_{диф} n_A^0 n_B^0 \quad (14)$$

Если лимитирует сама химическая реакция, то

$$k_{диф} \gg k_{хим}, \quad k_{эфф} = k_{хим}, \quad V_{хим} = k_{хим} n_A^0 n_B^0 \quad (15)$$

В первом случае (уравнение (14)) концентрация В вблизи А мала и в пределе стремится к нулю. Во втором случае (уравнение (15)) концентрация В вблизи А не отличается от средней концентрации в растворе. Такие выводы можно сделать из уравнения (11).

Коэффициенты диффузии могут быть выражены через уравнение Эйнштейна-Стокса:

$$D_A = \frac{kT}{6\pi\eta_s} \times \frac{1}{r_A}$$

и

$$D_A + D_B = \frac{kT}{6\pi\eta_s} \times \frac{r_A + r_B}{r_A r_B} \quad (16)$$

Уравнение (16) предполагает, что частицы – сферические. В уравнение входит коэффициент вязкости растворителя η_s . Из (12) и (16) получаем:

$$k_{диф} = 4\pi(r_A + r_B) \frac{kT}{6\pi\eta_s} \times \frac{r_A + r_B}{r_A r_B} = \frac{2}{3} \frac{kT}{\eta_s} \frac{(r_A + r_B)^2}{r_A r_B} \quad (17)$$

Это уравнение Смолуховского для константы скорости бимолекулярной реакции в растворе, в том случае, когда скорость реакции лимитируется диффузией частиц друг к другу.

В этом случае опытная (аррениусовская) энергия активации может быть определена по формуле:

$$\frac{d \ln k_{\text{эфф}}}{dT} = \frac{E_A}{RT^2} = \frac{d \ln k_{\text{диф}}}{dT} = \frac{1}{T} - \frac{d \ln \eta_s}{dT} = \frac{RT - E_s}{RT^2} \quad (18)$$

Коэффициент вязкости слабо зависит от температуры. Поэтому, энергия активации E_s - величина небольшая.

Таким образом, зависимость эффективной константы скорости от температуры в том случае, когда эта константа определяется диффузией (уравнение 15), должна быть незначительной (уравнение 16). Константа скорости химической реакции $k_{\text{хим}}$ с ростом температуры обычно растет быстрее (большая энергия активации!)

На рисунке 2 приводится типичная зависимость логарифма эффективной константы скорости от обратной температуры. На рисунке отчетливо видны области, где скорость реакции лимитируется химическим процессом (низкие температуры) и диффузией (высокие температуры):

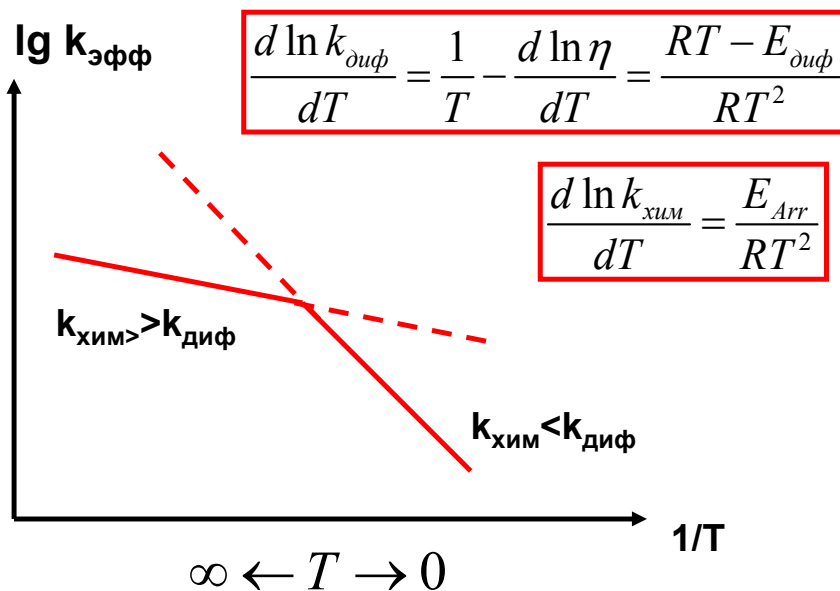


Рис. 2. Зависимость эффективной константы скорости химической реакции от температуры. Реакция протекает в растворе.

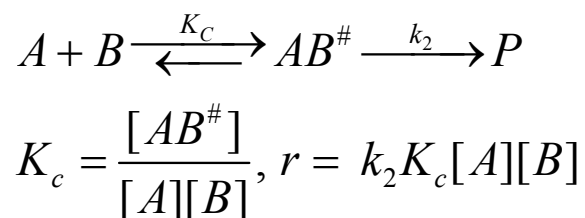
Поправки к уравнению Смолуховского для реакций с участием заряженных частиц разного знака.

ТАК в растворах.

Э-К. стр. 161-163

Р. стр. 351-352

При выводе основного уравнения ТАК предполагалось квазиравновесие между активированным комплексом и реагентами:



Если мы хотим использовать традиционный вывод уравнения ТАК для расчета константы скорости в растворах произвольной концентрации, нам необходимо решить две проблемы. Во-первых, концентрационная константа $K_c(p-p)$ в концентрированных растворах перестает быть *константой*. Вместо нее нужно использовать термодинамическую константу K^\otimes , выраженную через активности. Во-вторых, мы умеем выражать через суммы по состояниям только константы равновесия реакций в газовой фазе, $K_c(\text{газ})$. Необходимо связать эту величину с $K_c(p-p)$ и K^\otimes , иначе мы не сможем пустить в ход статистическую часть ТАК.

Термодинамическая константа равновесия K^\otimes для реакции в растворе связана с $K_c(p-p)$ через коэффициенты активности

$$K_c(p-p) = \frac{[AB^\#]}{[A][B]} = K^\otimes \times \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB^\#}} \times \frac{1}{c^0 = 1} \quad (17)$$

Константа равновесия K^\otimes относится к стандартным состояниям в бесконечно разбавленном растворе, где коэффициенты активности для активированного комплекса и реагентов будут равны единице. Величина $K_c(p-p)$ меняется с концентрацией. K^\otimes не зависит от концентрации.

В разбавленном растворе выполняется закон Генри

$$p_A = k_A x_A$$

Поскольку газ идеален

$$p_A = [A]_{газ} \times RT$$

а мольная доля связана с мольной концентрацией в разбавленном растворе,

$$x_A = [A]_{p-p} \times d_{p-pum} \quad (18)$$

можно записать закон Генри в такой форме:

$$[A]_{газ} = L_A \times [A]_{p-p} \quad (19)$$

где L_A – аналог коэффициента Генри.

Связь концентрационных констант в газе и растворе:

$$\begin{aligned} K_c(газ) &= \frac{L_{AB^\#}}{L_A L_B} \times \frac{[AB^\#]_{p-p}}{[A]_{p-p} \times [B]_{p-p}} = \frac{L_{AB^\#}}{L_A L_B} \times K_c(p-p) = \\ &= \frac{L_{AB^\#}}{L_A L_B} \times K^\otimes \times \frac{1}{c^0 = 1} \end{aligned} \quad (20)$$

Выражение (20) справедливо в области Генри.

В растворе произвольного состава выполняется соотношение

$$K_c(p-p) = K^\otimes \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB^\#}} \times \frac{1}{c^0} = K_c(газ) \times \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB^\#}} \times \frac{L_A L_B}{L_{AB^\#}} \quad (21)$$

Можно связать $K_c(p-p)$ с константой газовой реакции, рассчитанной через суммы по состояниям:

$$K_c(gas) = \frac{Q_{AB^\#}}{Q_A^* Q_A^*} \times e^{-\frac{E_{ТАК}}{RT}}$$

$$K_C(p-p) = \frac{Q_{AB}^{\#}}{Q_A^* Q_A^*} \times e^{-\frac{E_{TAK}}{RT}} \times \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB}^{\#}} \times \frac{L_A L_B}{L_{AB}^{\#}} \quad (22)$$

Теперь вернемся к расчету константы скорости нашей реакции в растворе. Используем термодинамический вид уравнения ТАК:

$$k_{TAK}^0(p-p) = \frac{k_B T}{h} K^{\otimes\#} \times \frac{1}{c^0 = 1} \quad (23)$$

Затем свяжем константы скорости в разбавленном растворе $k_{TAK}^0(p-p)$ и в растворе произвольной концентрации $k_{TAK}(p-p)$, пользуясь выражением в левой части уравнения (21)

$$k_{TAK}(p-p) = k_{TAK}^0(p-p) \times \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB}^{\#}} = \frac{k_B T}{h} K^{\otimes\#} \times \frac{1}{c^0 = 1} \times \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB}^{\#}} \quad (24)$$

Константа $K^{\otimes\#}$ отличается от константы K^{\otimes} на одну колебательную сумму по состояниям активированного комплекса. В уравнение (24) мы можем ввести энергию Гиббса, энтальпию и энтропию активации:

$$k_{TAK}(p-p) = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G_c^{0\#}}{RT}} \times \frac{1}{c^0 = 1} \times \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB}^{\#}} = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta H_c^{0\#}}{RT}} \times e^{\frac{\Delta S_c^{0\#}}{R}} \times \frac{1}{c^0 = 1} \times \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB}^{\#}} \quad (25)$$

Соотношения (24) и (25) называются *уравнениями Бренстеда-Бьеррума*.

Константы K^{\otimes} и $K^{\otimes\#}$ зависят от внешнего давления на раствор. Согласно ТАК (уравнения (24) и (25)), константы скорости химических реакций в растворе, в отличие от

констант для точно таких же газовых реакций, должны зависеть от внешнего давления. Этот эффект наблюдается в эксперименте.

Соотношения (24) и (25) связывают константы скорости при различных концентрациях в растворе, но не позволяют рассчитывать абсолютных значений констант. Мы не можем пустить в ход статистический расчет и, следовательно, не можем знать $K^{\otimes\#}$.

Энтальпия активации может быть рассчитана исходя из аррениусовской энергии активации,

$$\Delta H_c^{0\#} + RT = E_{App}$$

энтропия активации – оценена исходя из энтропии реакции в целом.

Можно связать константы скорости реакции в газовой фазе и растворе, пользуясь равенствами (20)

$$k_{ТАК}(p-p) = k_{ТАК}(газ) \times \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB^\#}} \times \frac{L_A L_B}{L_{AB^\#}} =$$

$$\frac{k_B T}{h} \times \frac{Q_{AB}^\#}{Q_A Q_B} \times e^{-\frac{\Delta H_0^\#}{RT}} \times \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB^\#}} \times \frac{L_A L_B}{L_{AB^\#}} \quad (26)$$

В (26) для константы скорости реакции в газовой фазе использовано статистическое выражение ТАК.

Следует помнить, что $L_A, L_B, L_{AB^\#}, \gamma_A, \gamma_B, \gamma_{AB^\#}$ - не константы, а сложные функции температуры и давления. Уравнение (26) трудно использовать на практике, поскольку сложно оценить коэффициенты Генри и коэффициенты активности для активированного комплекса.

Возможна оценка отношения коэффициентов активности в уравнении (26) для реакций с участием ионов. В этом случае используют уравнение теории Дебая-Хюккеля (первое приближение). Тогда с помощью соотношения (26) можно проследить изменения величины $k_{ТАК}$ при переходе от раствора, подчиняющегося закону Генри, к более концентрированному.

Экспериментальные данные.

Бимолекулярные реакции. (T=298 K) в растворе. Предэкспоненциальные множители.

Тип реакции

A {M⁻¹ c⁻¹}

Лимитирует диффузия, без электростатики	$10^9 - 10^{10}$
Диффузия + электростатика	$3.7 \cdot 10^9 - 10^{10}$
Быстрые реакции ионов: $H^+ + OH^-$ (в воде)	$1.4 \cdot 10^{11}$
$H^+ + HS^-$ (в воде)	$0.8 \cdot 10^{11}$
ТАС в газе и растворе (типичное значение, расчет!)	$2 \cdot 10^{11}$
Нетипичные реакции в растворе (лимитирует хим. реакция)	
Быстрые	$40 \cdot 10^{11}$
Медленные	$10^2 - 10^4$

У реакций, которые лимитируются диффузией или диффузией+электростатикой невысокие (до 40 кДж/моль) энергии активации. Так их можно отличить от реакций, лимитируемых стадией химического превращения.

Если реакции лимитируются химической стадией, то сравнение констант скорости в газе и растворителях показывает, что в 40% случаев для бимолекулярных реакций есть совпадение между данными в газе и растворах (энергии активации и предэкспоненты), значение А неплохо описываются ТАС (P=1).

Существуют быстрые реакции в растворах. Их принято относить к каталитическим, т.е. растворитель служит катализатором.

Есть очень медленные реакции. Здесь чаще всего вспоминают реакцию Меншуткина между аминами и галоидоалканами.

В мономолекулярной реакции кинетические параметры газовой реакции и реакции в растворе часто совпадают. Это подтверждает предсказания ТАК.

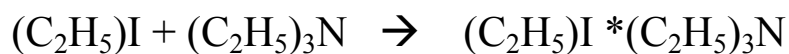
Таблица. Кинетические параметры реакции $N_2O_5 \rightarrow NO_3 + NO_2$ в газовой фазе и растворах.

Растворитель	$k \cdot 10^5$ при 25°C, $\cdot c^{-1}$	$\log A_0 \{ \cdot c^{-1} \}$	E_A , кДж/моль
Газовая фаза	3,38	13,6	103
CCl_4	4,09	13,8	107
$CHCl_3$	3,72	13,6	103
$C_2H_2Cl_2$	4,79	13,6	102
C_2HCl_5	4,30	14,0	105

CH_3NO_2	3,13	13,5	103
Br_2	4,27	13,3	100
N_2O_4	7,05	14,2	105
$C_3H_4Cl_2$	0,510	14,6	113

Примером противоположной ситуации служат бимолекулярные реакции Меншуткина.

Таблица Кинетические параметры реакции Меншуткина в различных растворителях, T=398K.



Растворитель	$k \cdot 10^5, M^{-1} \cdot c^{-1}$	$\log A_0$	$E_A, \text{кДж/моль}$
газ	2,5		
Гексан	0,5	4,07	66,9
Толуол	25,3	4,02	54,4
Бензол	39,8	3,28	47,7
Бромбензол	$1,66 \cdot 10^2$	4,54	52,3
Ацетон	$2,65 \cdot 10^2$	4,40	49,8
Бензонитрил	$1,13 \cdot 10^3$	5,02	49,8
Нитробензол	$1,38 \cdot 10^3$	4,93	48,5

Сравнение ТАС и ТАК.