

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

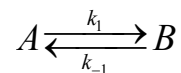
### Соотношение между сродством и скоростью химической реакции.

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

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

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

### Вывод соотношения для обратимой реакции первого порядка:



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

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

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

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

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

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

Гиббса химической реакции  $\Delta G_T$  и химических потенциалов  $\mu_B, \mu_A$ . Вывод (2) относится к реакции, протекающей в газовой фазе. Из выражения (2) получаем

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

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

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

Это и есть нужное нам выражение.

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

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

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

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

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

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

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

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

Линейное уравнение (5) - аналог закона Ома

$$I = \frac{1}{R_{эл}} U \quad (6)$$

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

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

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

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

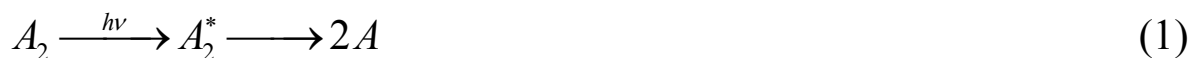
В общем случае в уравнения необходимо включить коэффициенты активности (фугитивности), что значительно усложнит наши соотношения.

### Клеточный эффект.

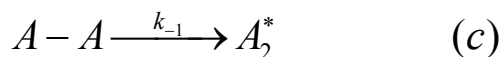
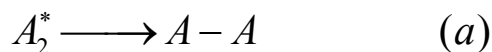
**Клетка** (cage) – агрегат (группа) из молекул растворителя, которые окружают фрагменты химической или фотохимической диссоциации и ограничивают их свободное передвижение.

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

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



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



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

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

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

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

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

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

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

Константа скорости диффузии обычно обратно пропорциональна вязкости растворителя.

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

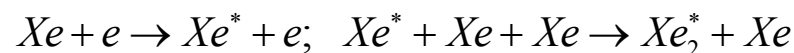
Первичный выход радикалов брома в фотохимической газовой реакции (1) диссоциации  $Br_2$  газовой фазе равен 1 (по атомам брома - 2). В растворе  $CCl_4$  – эффективный квантовый выход атомов брома - 0.22 за счет клеточного эффекта.

### Экимер и эксиплекс.

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

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

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



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

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

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

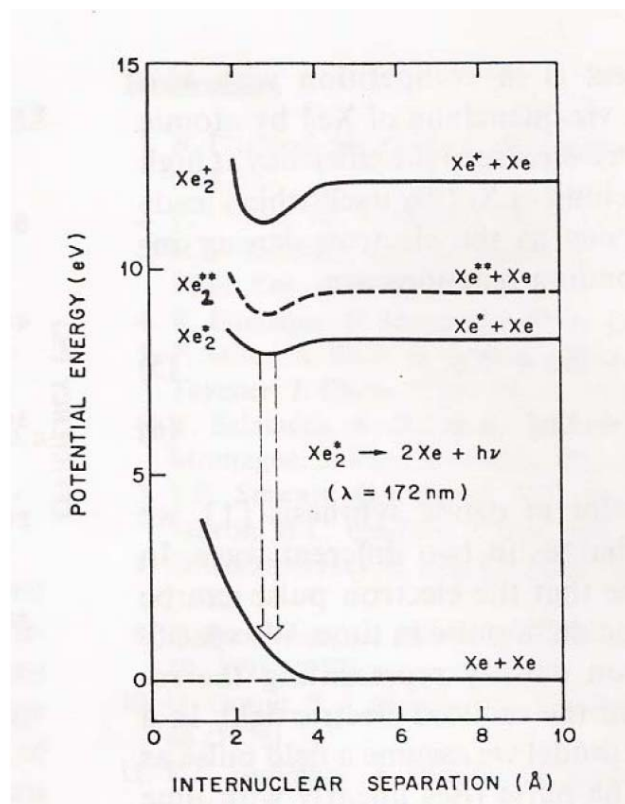


Рис.1. Кривые потенциальной энергии для эксимеров ксенона.

### Твердые кислоты, цеолиты.

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

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

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

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

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

### Сверхкислоты.

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

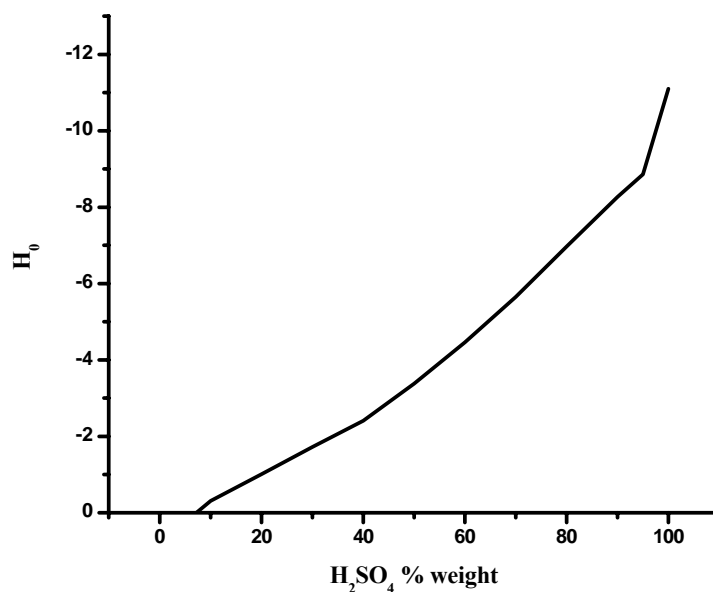
$$H_0 = -\lg h = -\lg \left( \frac{\gamma_{H^+} \gamma_S}{\gamma_{SH^+}} \times [H^+] \right)$$

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

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

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

$H_0 = -26.5$



Для приготовления твердых суперкислот используют два приема:

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

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

Пример второго подхода – ковалентное закрепление сульфогруппы  $SO_3H$  на угле.