

Лекция 15.Реакции в растворе. Бимолекулярные реакции.

В растворе скорость бимолекулярной реакции



может существенно лимитироваться диффузией.

Для того, чтобы реакция произошла, молекулы – реагенты должны сблизиться и столкнуться. Эти перемещения происходят за счет диффузии. В вязких растворителях при медленной диффузии химическая реакция может нарушить равномерное распределение молекул по объему. В элементе объема, где только что произошла химическая реакция, концентрация **A** и **B** меньше, чем в среднем по объему, поскольку диффузия не успевает выравнять концентрации. В результате, скорость реакции в этом элементе объема замедляется.

Построим модель, позволяющую описать это явление.

Уравнение Смолуховского

Э-К. стр. 120-122.

Р. стр. 334-337, 345-346.

Частицы **A** неподвижны, частицы **B** передвигаются в растворе за счет диффузии.

Если 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**, в желтом круг на рис.1, 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.

$k_{хим}$ - обычная константа скорости бимолекулярной реакции размерность $\{m^3 \text{ молек}^{-1} \text{ сек}^{-1}\}$.

Если скорость реакции записать через измеряемые концентрации молекул, 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 . Пусть $/n_A^0/$ - число сфер в единице объема.

$/n_A^0/$ численно равно n_A^0 , но размерность этой величины – $\{m^{-3}\}$. Суммарная площадь поверхностей всех сфер в единичном объеме $V_{об}$ равна:

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

Через единицу поверхности проходит поток диффузии частиц B к A

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

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

$$J_{диф} - \left\{ \frac{молек}{m^2 сек} \right\}$$

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

направлении – от частицы A .

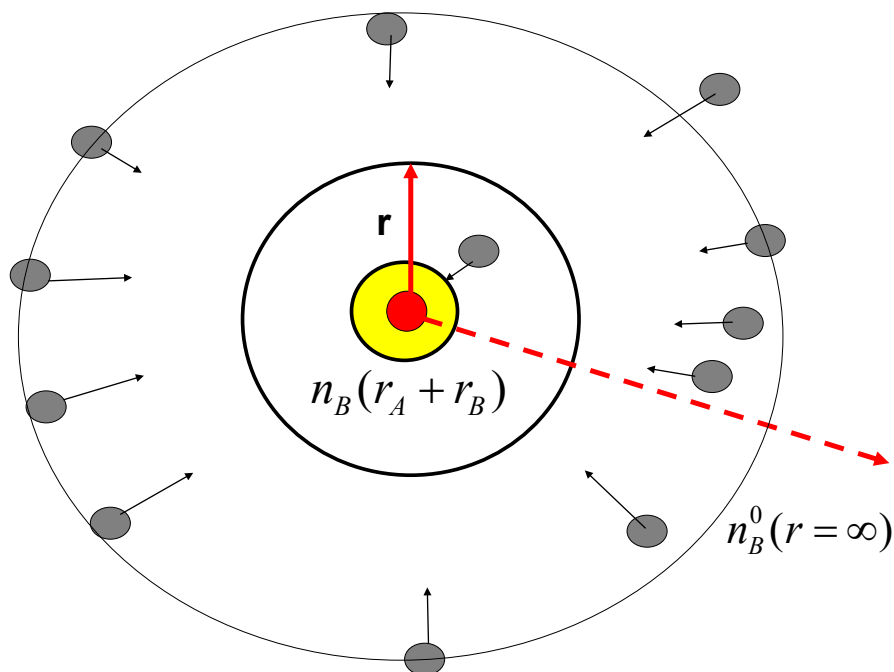


Рис.1. Модель Смолуховского. Красный кружок – частица А, серые кружки– частицы В. Желтым обозначена реакционная зона, где концентрация В равна $n_{B,(r_A+r_B)}$. Концентрация В растет по мере удаления от А одинаково во всех направлениях (например, вдоль красной пунктирной линии) и достигает значения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

Если достигнуто стационарное состояние, то скорость химической реакции $V_{хим}$ внутри сфер с радиусом r компенсирует диффузионный поток В в единицу времени, проходящих через поверхности всех сфер вокруг частиц А. Количество таких сфер в объеме равно $n_A^0 / V_{об}$

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

Реакция протекает в стационарном режиме. В растворе установился постоянный во времени градиент концентрации. Скорость химической реакции не зависит от r . Уравнение справедливо при любом значении r .

Зависимость концентрации В от расстояния r до молекулы А 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 измеряемой, средней 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 $n_{B,(r_A+r_B)}$:

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

Обратите внимание, что величины n_A^0 и $/n_A^0 /$ равны по модулю, но имеют разную размерность, молек m^{-3} и m^{-3} , соответственно. Если мы поделим числитель и знаменатель

(10) на n_A^0 , то в знаменателе к размерности добавится {молек⁻¹}

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

$$k_{диф} = 4\pi (r_A + r_B) (D_A + D_B) \frac{n_A^0}{n_A} \left\{ m^3 \text{ молек}^{-1} \text{ сек}^{-1} \right\} \quad (12)$$

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

Используя (11), (12) и (2), (3) для эффективной константы скорости химической реакции и скорости реакции получаем

$$k_{эфф} = \frac{k_{хим} k_{диф}}{(k_{хим} + k_{диф})}; \quad V_{эфф} = k_{эфф} n_A^0 n_B^0 = N_A k_{эфф} [A]^0 [B]^0 \quad (13)$$

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).

Для коэффициентов диффузии можно записать соотношения 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 A и B – сферические, с радиусами r_A и r_B , соответственно. В уравнение входит коэффициент вязкости растворителя η_s .

Из (12) и (16) получаем:

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

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:

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

Коэффициент вязкости слабо зависит от температуры. Поэтому, энергия активации $E_{\text{диф}}$ – величина небольшая. Обратите внимание, что уравнение Аррениуса описывает и температурную зависимость вязкости!

Таким образом, зависимость эффективной константы скорости от температуры в том случае, когда эта константа определяется диффузией (уравнение 17), должна быть незначительной (уравнение 18). 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):

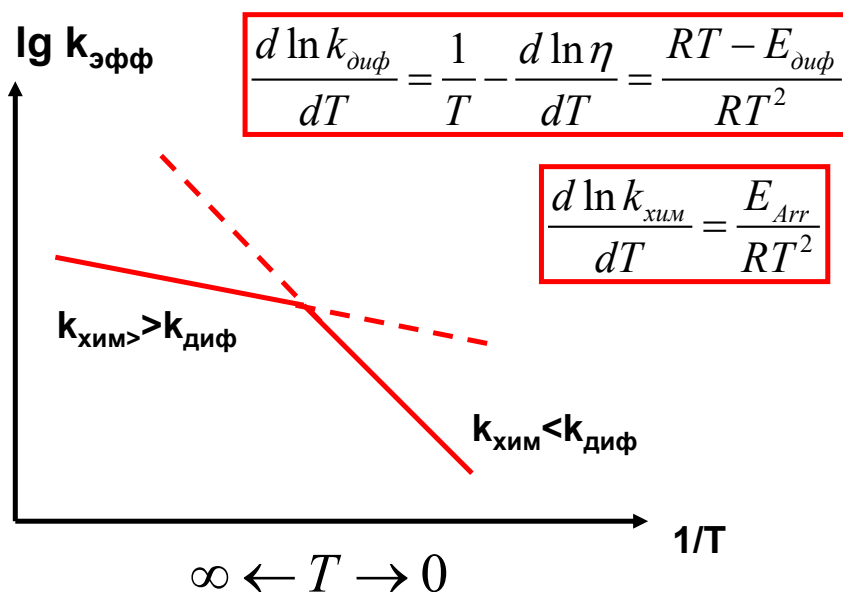


Рис. 2. Зависимость эффективной константы скорости химической реакции от температуры. Реакция протекает в растворе.

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

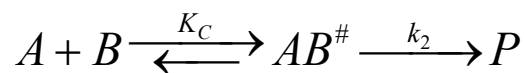
ТАК в растворах.

Э-К. стр. 161-163

Р. стр. 351-352

Начнем с общих замечаний.

При выводе основного уравнения ТАК предполагалось «квазиравновесие» между активированным комплексом и реагентами. Это предположение сохраняется и для реакций в растворах:



$$K_c (p - p) = \frac{[AB^\#]}{[A][B]}, \quad r = k_2 K_c (p - p) [A][B] \quad (19)$$

Затем уравнение (19) преобразуется к виду

$$r = k_2 K_c (p - p)[A][B] = \frac{k_B T}{h} K_c^\ddagger (p - p)[A][B] \quad (20)$$

Переход от (19) к (20) считается возможным для реакций в растворах, однако, следующее преобразование, замена $K_c^\ddagger (p - p)$ на соответствующее выражение через суммы по состояниям, в растворах практически не осуществимо. В дальнейшем нам придется ограничиваться уравнениями термодинамического варианта ТАК.

Концентрационная константа $K_c^\ddagger (p - p)$ (так же, $K_c (p - p)$!) в растворах перестает быть постоянной величиной. Поэтому полезно связать её с термодинамической константой равновесия $K^{\otimes, \ddagger}$ для реакции в растворе

$$K_c^\ddagger (p - p) = K_C^{\otimes, \ddagger} \times \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB^\ddagger}} \times \frac{1}{c^0 = 1} \quad (21)$$

Константа равновесия $K^{\otimes, \ddagger}$ относится к стандартным состояниям в разбавленном растворе, подчиняющемся закону Генри, где коэффициенты активности $\gamma_A; \gamma_B; \gamma_{AB^\ddagger}$ для реагентов и активированного комплекса будут равны единице, c^0 – стандартная концентрация, $1M$.

Величина $K_c^\ddagger (p - p)$ меняется с концентрацией. $K^{\otimes, \ddagger}$ не зависит от концентрации. Теперь можно записать выражение ТАК для константы скорости реакции в растворе. Из (19)-(21) получаем

$$k_{ТАК} (p - p) = k_{ТАК}^0 (p - p) \times \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB^\ddagger}} = \frac{k_B T}{h} K^{\otimes, \ddagger} \times \frac{1}{c^0 = 1} \times \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB^\ddagger}} \quad (22)$$

$k_{ТАК}^0 (p - p)$ - это константа скорости в растворе, где выполняется закон Генри.

$k_{ТАК} (p - p)$ может быть использована в растворах любой концентрации. Напомним,

что константа $K^{\otimes, \ddagger}$ отличается от константы K^{\otimes} на одну колебательную сумму по состояниям активированного комплекса. Две константы одинаково зависят от термодинамических параметров.

В уравнение (22) мы можем ввести энергию Гиббса, энтальпию и энтропию активации:

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

$$\frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta H_c^{0\#}}{RT}} \times e^{\frac{\Delta S_c^{0\#}}{R}} \frac{1}{c^0 = 1} \times \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB\#}} \quad (23)$$

Соотношения (22) и (23) называются *уравнениями Бренстеда-Бьеррума*. Они описывают зависимость константы скорости реакции в растворе от концентраций реагентов. В правую часть (22) и (23) попала дробь, состоящая из коэффициентов активности. Изменения коэффициентов активности при изменении концентрации объясняют изменения $k_{TAK}(p-p)$.

Использование уравнений (19), (20) для количественных расчетов затруднено. Сложно бывает определить коэффициент активности активированного комплекса.

С помощью (22) и (23) и формул модели Дебая-Хюккеля можно оценить $k_{TAK}(p-p)$ для реакций с участием заряженных частиц.

В уравнение (23) входит стандартная энергия Гиббса активации, $\Delta G_C^{\otimes, \neq}$. Стандартные состояния для всех участников активации (реагентов и активированного комплекса) выбраны в растворах, подчиняющихся закону Генри и с концентрацией 1М. Об этом напоминают значки \otimes и C . Величина $\Delta G_C^{\otimes, \neq}$ меняется для одной и той же реакции при переходе от растворителя к растворителю. $\Delta G_C^{\otimes, \neq}$ зависит от внешнего давления на раствор. Эти свойства энергии Гиббса активации, согласно (23), должны передаваться и константе скорости химической реакции в растворе. Действительно, в экспериментах наблюдается зависимость константы скорости от растворителя и от давления на раствор.

Соотношения (22) и (23) 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 $K^{\otimes\#}$. В растворах ТАК перестает быть «теорией абсолютных скоростей».

Энтальпия активации в уравнении (23) может быть рассчитана исходя из аррениусовской энергии активации,

$$\Delta H_c^{0\#} + RT = E_{App} \quad (24)$$

Уравнения (16) – (21) после внесения очевидных поправок могут быть использованы при рассмотрении моно- и тримолекулярных реакций. Отметим, что соотношения (24) не нуждается в поправках – в растворе оно справедливо для реакций любой молекулярности.

Установим связь между константами скорости бимолекулярной реакции в газе и растворе.

Для разбавленных растворов выполняется закон Генри в форме:

$$[A]_{газ} = L_A \times [A]_{p-p} \quad (25)$$

где L_A – аналог коэффициента Генри.

Связь концентрационных констант в газе и растворе:

$$\begin{aligned} K_C^\ddagger(газ) &= \frac{L_{AB^\ddagger}}{L_A L_B} \times \frac{[AB^\ddagger]_{p-p}}{[A]_{p-p} \times [B]_{p-p}} = \frac{L_{AB^\ddagger}}{L_A L_B} \times K_C^\ddagger(p-p) = \\ &= \frac{L_{AB^\ddagger}}{L_A L_B} \times K^{\otimes, \ddagger} \times \frac{1}{c^0 = 1} \end{aligned} \quad (26)$$

Выражение (26) справедливо в области Генри.

В растворе произвольного состава выполняется соотношение

$$K_C^\ddagger(p-p) = K^{\otimes, \ddagger} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB^\ddagger}} \times \frac{1}{c^0} = K_C^\ddagger(газ) \times \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB^\ddagger}} \times \frac{L_A L_B}{L_{AB^\ddagger}} \quad (27)$$

Можно связать $K_C^\ddagger(p-p)$ с константой газовой реакции, рассчитанной через суммы по состояниям:

$$\begin{aligned} K_C^\ddagger(газ) &= \frac{Q_{AB^\ddagger}^\#}{Q_A^* Q_A^*} \times e^{-\frac{E_{ТАК}}{RT}} \\ K_C^\ddagger(p-p) &= \frac{Q_{AB^\ddagger}^\#}{Q_A^* Q_A^*} \times e^{-\frac{E_{ТАК}}{RT}} \times \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB^\ddagger}^\#} \times \frac{L_A L_B}{L_{AB^\ddagger}^\#} \end{aligned} \quad (28)$$

Теперь вернемся к расчету константы скорости нашей реакции в растворе. Используем (23) и (28):

$$k_{ТАК}(p-p) = \frac{k_B T}{h} \times \frac{Q_{AB}^{\#}}{Q_A^* Q_A^*} \times e^{-\frac{E_{ТАК}}{RT}} \times \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB}^{\#}} \times \frac{L_A L_B}{L_{AB}^{\#}} =$$

$$k_{ТАК}(газ) \times \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB}^{\#}} \times \frac{L_A L_B}{L_{AB}^{\#}} \quad (29)$$

Уравнение (29) устанавливает формальную связь между константами скорости реакции в газе и растворе. Ясно, что эти константы могут существенно различаться за счет эффектов сольватации. Использовать уравнение (29) для расчетов констант скоростей практически невозможно, поскольку невозможно или весьма трудно оценить коэффициенты Генри для активированного комплекса.

Следует помнить, что $L_A, L_B, L_{AB}^{\#}, \gamma_A, \gamma_B, \gamma_{AB}^{\#}$ - не константы, а сложные функции температуры и давления.

Экспериментальные данные о кинетике реакций в растворах.

Таблица. Бимолекулярные реакции. (T=298 K) в растворе.
Предэкспоненциальные множители, $k = A e^{-E_a/RT}$.

Тип реакции	A {M ⁻¹ c ⁻¹ }
Лимитирует диффузия	10 ⁹ - 10 ¹⁰
Лимитирует диффузия + электростатика	3.7*10 ⁹ - 10 ¹⁰
Быстрые реакции ионов	1.4 10 ¹¹
ТАС в газе и растворе (расчет)	2 10 ¹¹
Быстрые химические реакции	4*10 ¹²
Медленные химические реакции	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 A неплохо описывается 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.

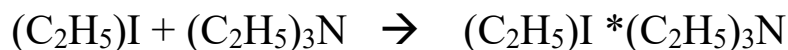
В мономолекулярной реакции кинетические параметры газовой реакции и реакции в растворе часто совпадают. Это подтверждает предсказания ТАК.

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 , 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.