

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД  
УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ  
УНІВЕРСИТЕТ

## КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

ДЛЯ СТУДЕНТІВ-БАКАЛАВРІВ СПЕЦІАЛЬНОСТІ  
161 «ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ ТА ІНЖЕНЕРІЯ».  
ДИСЦИПЛІНА "ФІЗИЧНА ХІМІЯ".  
РОЗДІЛИ "ХІМІЧНА КІНЕТИКА"

ЧАСТИНА 3

Затверджено на засіданні  
кафедри фізичної хімії.  
Протокол № 3 від 9.03.2023

Дніпро ДВНЗ УДХТУ 2023 р.

Конспект лекцій для студентів-бакалаврів спеціальності 161 «Хімічна технологія та інженерія». Дисципліна "Фізична хімія". Розділи "Хімічна кінетика". Частина 3. / Сост.: Д.В. Гиренко, Т.В. Лук'янеко. – Дніпро: ДВНЗ УДХТУ, 2023. – 107 с.

Укладачі: Д.В. Гиренко, д.х.н.  
Т.В. Лук'янеко, д.х.н.

Відповідальний за випуск А.Б. Веліченко, д-р хим. наук

Навчальне видання

Конспект лекцій для студентів-бакалаврів спеціальності 161 «Хімічна технологія та інженерія». Дисципліна "Фізична хімія". Розділи "Хімічна кінетика". Частина 3

Составители: ГИРЕНКО Дмитро Вадимович  
ЛУК'ЯНЕНКО Тетяна Вікторівна

Редактор Л.М. Тонкошкур

Підписано до друку 23.04.18. Формат 60×84/16. Папір ксерокс. Друк різнограф.  
Умов. друк. арк. 0,7. Обл.-вид. арк. 0,74. Тираж 100 прим. Зам. № 518.  
Свідоцтво ДК № 5026 від 16.12.2015.  
ДВНЗ УДХТУ, просп. Гагаріна, 8, м. Дніпро, 49005  
Редакційно-видавничий відділ

## ЗМІСТ

|   |    |
|---|----|
| 1. Загальні положення хімічної кінетики.....                          | 5  |
| 1.1. Швидкість хімічних реакцій в закритих системах .....             | 5  |
| 1.2. Головний постулат хімічної кінетики. Закон діючих мас .....      | 9  |
| 2. Формальна кінетика .....   | 10 |
| 2.1. Незворотні реакції першого порядку .....                         | 10 |
| 2.2. Незворотні реакції другого порядку .....                         | 13 |
| 2.3. Незворотні реакції третього порядку .....                        | 15 |
| 2.4. Знаходження порядків хімічних реакцій. ....                      | 18 |
| <i>Метод Вант-Гоффа</i> .....   | 19 |
| <i>Метод логарифмування</i> . ....                                    | 19 |
| <i>Метод підстановки</i> . ....                                       | 20 |
| <i>Графічний метод</i> .....  | 20 |
| <i>Визначення порядку реакції за періодом напівперетворення</i> ..... | 21 |
| <i>Метод надлишкових концентрацій</i> .....                           | 21 |
| 3. Кінетика складних реакцій.....                                     | 23 |
| 3.1. Паралельні реакції.....  | 24 |
| 3.2. Оборотні реакції .....   | 25 |
| 3.3. Послідовні реакції .....   | 30 |
| 3.4. Метод стаціонарних концентрацій Боденштейна.....                 | 33 |
| 4. Вплив температури на швидкість хімічних реакцій.....               | 35 |
| 5. Теорії хімічної кінетики .....                                     | 39 |
| 5.1. Теорія активних зіткнень (ТАЗ).....                              | 39 |
| 5.2. Теорія активованого комплексу (ТАК).....                         | 41 |
| <i>Ступінь компенсації</i> .....                                      | 46 |
| 5.3. Теорія мономолекулярних реакцій.....                             | 47 |
| 5.4. Механізм тримолекулярних реакцій .....                           | 49 |
| 5.5. Особливості перебігу реакцій у розчинах .....                    | 50 |
| 6. Особливості ланцюгових реакцій.....                                | 54 |
| 6.1. Нерозгалужені ланцюгові реакції.....                             | 55 |
| 6.2. Розгалужені ланцюгові реакції .....                              | 59 |
| 6.3. Імовірнісна теорія кінетики ланцюгових реакцій.....              | 63 |
| 6.4. Тепловий вибух .....   | 66 |
| 7. Особливості фотохімічних реакцій. ....                             | 68 |

|  |            |
|--|------------|
| 7.1. Стадії фотохімічних процесів.....                       | 71         |
| 7.2. Закони фотохімії.....                                   | 74         |
| 7.3. Кінетика фотохімічних реакцій. ....                     | 75         |
| 7.4. Фотохімічна сенсibiliзація.....                         | 76         |
| 8. Особливості гетерогенних процесів.....                    | 77         |
| 8.1. Вплив температури на кінетику гетерогенних реакцій..... | 81         |
| 8.2. Конвективна дифузія. ....                               | 82         |
| 8.3. Особливості кінетики розчинення.....                    | 86         |
| 9. Каталіз .....   | 88         |
| 9.1. Сутність каталізу .....                                 | 89         |
| 9.2. Каталітична активність та селективність .....           | 91         |
| 9.3. Гомогенний каталіз .....                                | 92         |
| 9.4. Кислотно-основний каталіз.....                          | 95         |
| 9.5. Автокаталітичні реакції.....                            | 97         |
| 9.6. Ферментативний каталіз.....                             | 98         |
| 9.7. Гетерогенний каталіз .....                              | 101        |
| <i>Макрокінетика гетерогенного каталізу.....</i>             | <i>104</i> |
| Рекомендована література .....                               | 106        |

# ХІМІЧНА КІНЕТИКА

## 1. ЗАГАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ ХІМІЧНОЇ КІНЕТИКИ

*Хімічна кінетика* - це розділ фізичної хімії, який вивчає механізми і закономірності перебігу хімічних процесів у часі. Хімічна кінетика вивчає вплив різних чинників на швидкість хімічних процесів.

У хімічній кінетиці реакції поділяють на прості і складні.

*Проста реакція* - це реакція, що складається з одних і тих же елементарних стадій. *Складна реакція* - це реакція, яка складається з декількох різнотипних елементарних стадій.

Характерною особливістю складних хімічних реакцій є утворення на деяких стадіях частинок, які потім перетворюються в інших стадіях. Такі частинки називаються проміжними продуктами, а реакції утворення і зникнення цих частинок - проміжними реакціями. Проміжними частинками можуть бути нестійкі молекули і іони, вільні радикали, іон-радикали. Радикали - це частинки, що мають неспарені електрони.

Сукупність і послідовність елементарних стадій, з яких складається реакція, називається механізмом (схемою) хімічної реакції.

### 1.1. Швидкість хімічних реакцій в закритих системах

1. *Швидкість хімічної реакції* - це зміна концентрації реагуючих речовин за одиницю часу:

$$g_i = \pm \frac{dC_i}{dt} \quad (1.1)$$

2. *Швидкість хімічної реакції по i-й речовині (реагенту)* називається зміна його кількості (в моль) за одиницю часу в одиниці об'єму ( $V$ ) реакційного простору:

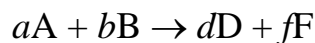
$$g_i = \pm \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} \quad (1.2)$$

Якщо реакція гетерогенна і протікає на межі поділу фаз, то реакційним простором є поверхня ( $S$ ):

$$g_i = \pm \frac{1}{S} \frac{dn_i}{dt} \quad (1.3)$$

*Швидкість хімічної реакції, як і швидкість взагалі, величина завжди позитивна.*

Якщо хімічна реакція може бути описана одним рівнянням і перебігає в закритій системі, то зміни кількостей кожного з реагентів не є незалежним, а пов'язані між собою стехіометричними співвідношеннями.



Для врахування стехіометрії хімічної реакції в вирази для розрахунку швидкості по кожному реагенту вводиться множник зворотний стехіометричному коефіцієнту ( $v_i$ ):

$$g_i = \pm \frac{1}{v_i} \frac{dC_i}{dt} \quad (1.4)$$

$$g_i = -\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dC_B}{dt} = +\frac{1}{d} \frac{dC_D}{dt} = +\frac{1}{f} \frac{dC_F}{dt}$$

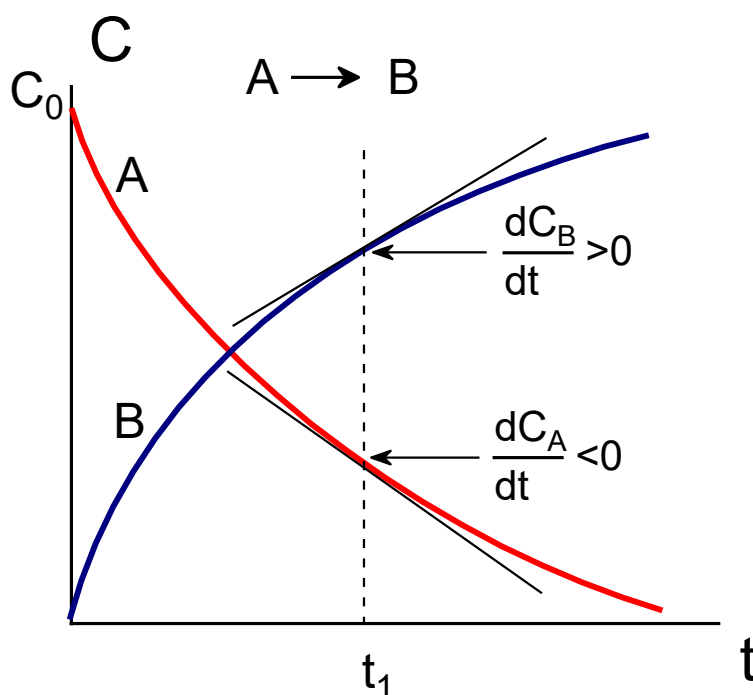


Рис. 1.1. Кінетичні криві для учасників незворотної реакції  $A \rightarrow B$ .

По мірі перебігу реакції концентрація вихідних речовин зменшується, а концентрація продуктів реакції збільшується (рис. 1.1). Графічне зображення залежності концентрації реагуючих речовин від часу називається *кінетична крива*.

Математичну формулу, яка пов'язує швидкість процесу і концентрацію (або час і концентрацію) називають *кінетичним рівнянням*.

3. *Швидкість реакції* - це число елементарних актів або зміна кількості речовини (вихідної або продукту) за одиницю часу в одиниці реакційного простору ( $V$  або  $S$ ), розраховане на одиницю його стехіометричного коефіцієнта ( $v_i$ ).

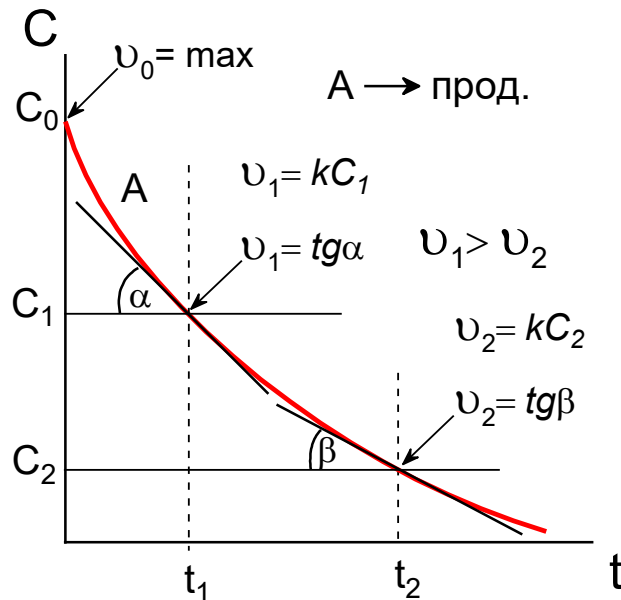


Рис. 1.2. Кінетична крива для вихідної речовини незворотної реакції.

У моменти часу  $t_1$  і  $t_2$  можна знайти миттєві швидкості даної реакції  $v_1$  і  $v_2$ . Вони чисельно дорівнюють кутовим коефіцієнтам дотичних, які проведено до кінетичної кривої в даний момент часу. Швидкість елементарної реакції, що перебігає в закритій системі, зменшується у часі, бо зменшується концентрація вихідних речовин. Максимальне значення швидкості відповідає початковому моменту часу, коли концентрація реагуючих речовин максимальна.

Знаючи концентрації реагуючих речовин (або продукту) у два моменти часу, можна розрахувати середню швидкість реакції на цьому проміжку часу ( $\bar{g}$ ):

$$\bar{g} = \frac{C_1 - C_2}{t_2 - t_1} \quad (1.5).$$

На швидкість хімічних реакцій впливають такі найбільш важливі чинники:

1. Природа реагуючих речовин;
2. Концентрація реагентів (парціальних тисків для газів);
3. Температура (для переважної більшості реакцій, з ростом температури швидкість їх перебігу збільшується);
4. Наявність каталізатору (якщо реакція є каталітичною);
5. Випромінювання різних енергій (для фотохімічних або радіохімічних реакцій);
6. Гідродинамічні (газодинамічні) умови (для гетерогенних процесів).

Таким чином, швидкість більшості гомогенних реакцій залежить від трьох основних чинників: концентрації, температури і наявності каталізатора (якщо реакція каталітична):

$$g = f(C, T, Kam)$$

Також для опису процесу використовують поняття молекулярності і часу напівперетворення.

**Молекулярність реакції – це число частинок, які беруть участь в елементарному акті хімічної реакції (одночасно взаємодіють). Розрізняють: моно-, бі- і дуже рідко - тримолекулярного реакції.**

Ймовірність зіткнення трьох частинок мала, тому тримолекулярні реакції трапляються рідко, а реакції четвертого порядку невідомі.

Визначення молекулярності реакції є першим кроком у дослідженні механізмів хімічних реакцій. Термін “механізм хімічної реакції” означає, по-перше, розчленування складної хімічної реакції на ряд елементарних стадій; по-друге, детальне вивчення самих елементарних стадій. Другий тип аналізу виражає сутність хімічної динаміки.

**Час напівперетворення – час, який необхідний для того, щоб прореагувала половина вихідної речовини.**

В хімічній кінетиці використовують декілька способів опису процесу. А саме:

- За порядком реакції (0, 1, 2, 3). Застосовують щоб математично описати процес.
- За молекулярністю (моно-, бі-, три-).
- За агрегатним станом середовища (газофазні, рідиннофазні, твердофазні)
- За агрегатним станом реагуючих речовин (гомогенні та гетерогенні)
- За кількістю стадій процесу (прості і складні)
- За специфікою активації часток (фотохімічні, ланцюгові, електрохімічні, радіаційні, каталітичні і т.ін.)

Детальніше розглянемо поділ реакцій на *прості та складні*. Саме в такій послідовності розглядають реакції у формальній кінетиці. Часто реакції простих типів ще називають *односторонніми (необоротними)*, тобто такими, що проходять переважно в один бік.

Односторонні можна поділити на реакції нульового, першого і загального n-го порядку. У більшості випадків знехтувати швидкістю зворотної реакції не можна. Тоді реакцію позначають як двосторонню або оборотну. Кінетична оборотність відрізняється від термодинамічної, яка означає близькість до стану рівноваги, коли видимих змін у системі практично немає. Оборотність у кінетичному сенсі з огляду на це є дещо ширшим поняттям. До реакцій складних типів належать *оборотні, паралельні і послідовні*. Вони можуть бути різних порядків. Кінетичний аналіз реакцій складних типів обмежують реакціями першого і другого порядків. Для оборотних реакцій характерним є



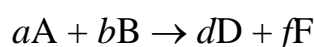
те, що швидкість прямої і зворотної реакцій відрізняються не більше як на порядок.

## 1.2. Головний постулат хімічної кінетики. Закон діючих мас

Основний постулат хімічної кінетики (закон діючих мас) був сформульований Гульдбергом і Вааге у 1867 році:

*Швидкість елементарної хімічної реакції в даний момент часу пропорційна добутку поточних концентрацій реагуючих (вихідних) речовин, взятих у ступенях, рівних їх стехіометричним коефіцієнтам в рівнянні реакції.*

Для реакції



математичний вираз закону діючих мас має наступний вигляд:

$$\mathcal{V} = k C_A^a C_B^b \quad (1.6)$$

де  $k$  - константа швидкості реакції.

**Константа швидкості реакції чисельно дорівнює швидкості реакції при концентрації реагуючих (вихідних) речовин, які рівні 1.**

Константа швидкості реакції не залежить від концентрації реагуючих речовин і часу перебігу процесу, але залежить від температури.

Розмірність константи  $k$  залежить від способу вираження швидкості реакції і від її загальної молекулярності. Якщо швидкість реакції виражена в моль/(л·с), а концентрація – в моль/л, то для мономолекулярної реакції Розмірність  $k$  відповідає  $[c^{-1}]$ , для бімолекулярної реакції –  $[л/(моль·с)]$ .

Показники ступеня в математичному виразі закону діючих мас називають *частковими порядками реакції* за речовиною. Суму часткових порядків по всім речовинам називають *загальним порядком реакції* або просто порядком реакції.

*Частковий порядок* вказує на те, як концентрація даного реагенту впливає на загальну швидкість реакції.

Часткові порядки реакції бувають цілими ( $n = 1, 2, 3$ ), нульовими ( $n = 0$ ) і дробовими. Це залежить від складності процесу.

Загальний порядок зазвичай ціле число ( $n = 0, 1, 2, 3$ ), чи негативне (-1). Більше ніж 3 загальний порядок не реалізується на практиці.

Тільки у випадку простих реакцій, які відбуваються одностадійно, порядки реакції збігаються зі стехіометричними коефіцієнтами у вихідному рівнянні реакції. Переважна більшість хімічних перетворень – це сукупність декількох простих або елементарних реакцій. Внаслідок цього порядки хімічної реакції не збігаються зі стехіометричними коефіцієнтами вихідного рівняння.

Порядок реакції - це величина формальна. Його значення значно залежить від механізму процесу. Тому фактори, що впливають на механізм процесу, можуть впливати і на величину порядку реакції.

Існує поняття *псевдопорядку*, реалізується в тому випадку, коли концентрацію однієї або кількох реагуючих речовин можна вважати незмінною і вважати константою.

Для зворотної реакції (якщо швидкості прямої і зворотної реакції порівнянні), вираз ефективної (що спостерігається на практиці) швидкості запишеться у вигляді різниці швидкостей прямої і зворотної реакцій:

$$g = \overset{\rightarrow}{g} - \overset{\leftarrow}{g} \quad (1.7).$$

При термодинамічній рівновазі швидкості прямої і зворотної реакцій стають рівними, а загальна швидкість реакції  $g = 0$ . Отже:

$$\begin{aligned} \overset{\rightarrow}{k} C_A^a C_B^b &= \overset{\leftarrow}{k} C_D^d C_F^f \\ \frac{\overset{\rightarrow}{k}}{\overset{\leftarrow}{k}} &= \frac{C_D^d C_F^f}{C_A^a C_B^b} = K \end{aligned} \quad (1.8),$$

де  $C_i$  – рівноважні концентрації реагентів,  $K$  – константа рівноваги.

## 2. ФОРМАЛЬНА КІНЕТИКА

Формальна кінетика – розділ фізичної хімії, який вивчає формально прості реакції.

Формально прості реакції – це реакції, які перебігають через одну елементарну стадію.

Складні реакції з утворенням дуже нестійких проміжних частинок умовно вважають формально простими.

### 2.1. Незворотні реакції першого порядку

До таких реакцій відносяться реакції, в яких перетворюється одна молекула: реакції розпаду, внутрішньо молекулярних перетворень, процеси радіоактивного розпаду і ін.:



Запишемо вираз швидкості через зміну концентрації  $A$  і прирівняємо до вираження закону діючих мас:

$$g = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A \quad (2.1).$$

проінтегруємо (2.1):

$$\int_{C_0}^C \frac{dC_A}{C_A} = - \int_0^t k dt .$$

Отримаємо перше кінетичне рівняння для незворотної реакції першого порядку:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C} . \quad (2.2)$$

З даного рівняння випливає розмірність константи швидкості реакції 1-го порядку:

$$[k] = \frac{1}{\text{час}} .$$

Залежно від одиниці часу, константа швидкості може мати різні розмірності, наприклад,  $\text{с}^{-1}$ ,  $\text{хв}^{-1}$ ;  $\text{рік}^{-1}$  і т. ін.

Позбудемося логарифма і отримаємо кінетичне рівняння, яке показує, як змінюється концентрація вихідної речовини в часі:

$$C = C_0 e^{-kt} \quad (2.3)$$

Залежність концентрації від часу для реакції 1-го порядку має експонентний характер:

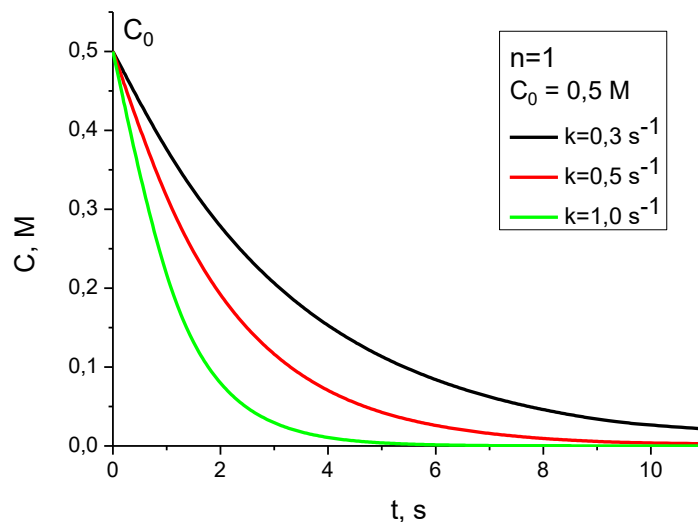


Рис. 2.1. Кінетичні криві вихідної речовини для незворотної реакції першого порядку при різних  $k$

Запишемо кінетичне рівняння для реакції 1-го порядку в лінійних координатах:

$$\ln C = \ln C_0 - k \cdot t \quad (2.4)$$

Кінетичні криві в координатах  $\ln C - t$  мають лінійний характер, кутовий коефіцієнт яких дорівнює константі швидкості реакції:

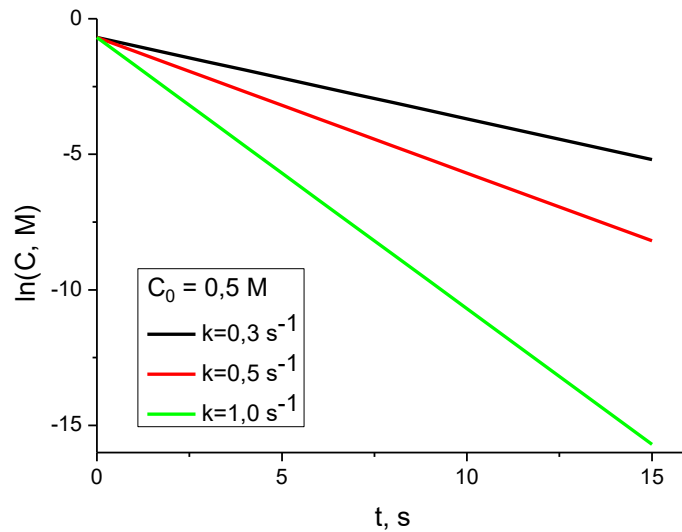


Рис. 2.2. Кінетичні криві для вихідної речовини незворотної реакції першого порядку в лінійних координатах

Для характеристики швидкості реакції, поряд з константою швидкості, часто використовують час (період) напівперетворення ( $\tau_{1/2}$ ) – час, протягом якого реагує половина початкової кількості речовини ( $C = C_0/2$ ):

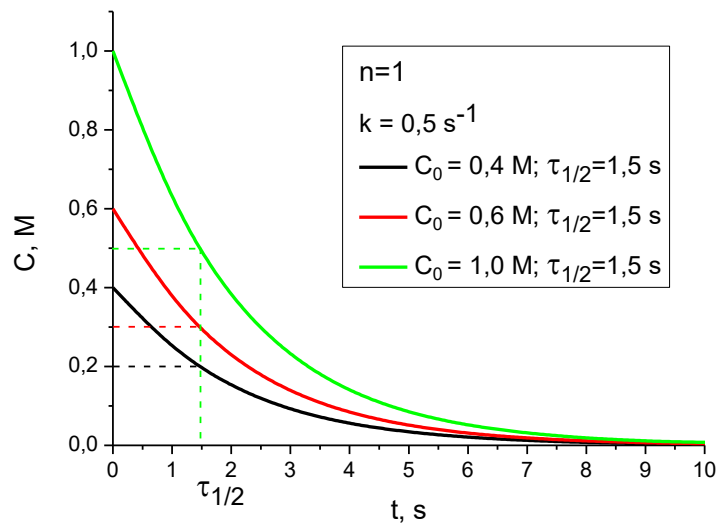


Рис. 2.3. Кінетичні криві для вихідної речовини незворотної реакції першого порядку при різних початкових концентраціях

Для незворотною реакції першого порядку час напівперетворення не залежить від початкової концентрації:

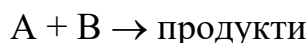
$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (2.5)$$

## 2.2. Незворотні реакції другого порядку

При перебігу реакцій другого порядку в одному елементарному акті беруть участь дві однакові частки або коли концентрації вихідних речовин рівні між собою. Схематично такі реакції можна записати наступним чином:



або



Запишемо вираз швидкості через зміну концентрації А і прирівняємо до виразу закону діючих мас:

$$g = -\frac{1}{2} \frac{dC_A}{dt} = k' C_A^2 . \quad (2.6)$$

Проінтегруємо (2.6):

$$\int_{C_0}^C \frac{dC_A}{C_A^2} = -\int_0^t k dt .$$

Отримаємо кінетичне рівняння для незворотної реакції другого порядку:

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k \cdot t \quad (2.7)$$

і, відповідно, отримаємо рівняння для розрахунку константи швидкості:

$$k = \frac{1}{t} \left( \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right) \quad (2.8)$$

З даного рівняння випливає розмірність константи швидкості реакції 2-го порядку:

$$[k] = \frac{1}{\text{час} \cdot \text{концентрація}} .$$

Залежно від одиниці часу, константа швидкості може мати різні розмірності, наприклад,  $\text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{л}$ ;  $\text{хв}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{м}^3$  і т. ін.

Отримаємо кінетичне рівняння, яке показує, як змінюється концентрація вихідної речовини в часі для незворотною реакції 2-го порядку:

$$C = \frac{C_0}{1 + kC_0t} \quad (2.9)$$

Залежність концентрації від часу для реакції 2-го порядку має складний оберненопропорційний характер:

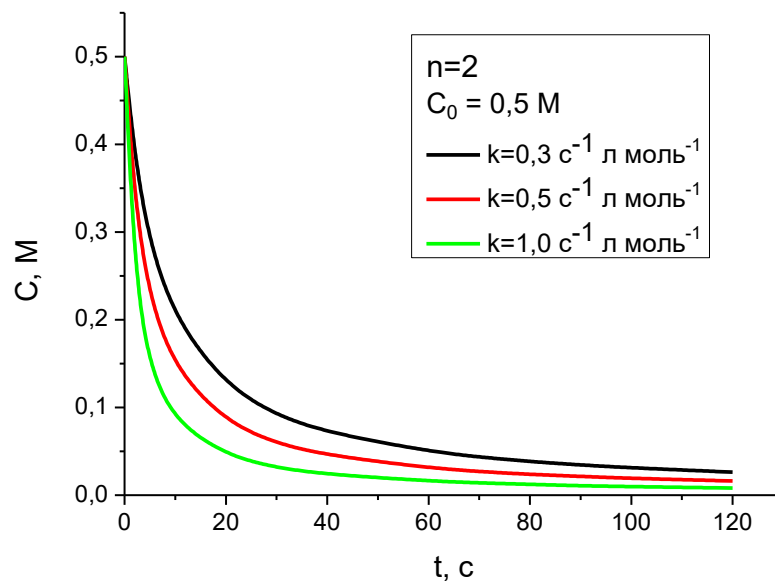


Рис. 2.4. Кінетичні криві для вихідної речовини незворотної реакції 2-го порядку при різних  $k$

Запишемо кінетичне рівняння для реакції 2-го порядку в лінійних координатах:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k \cdot t \quad (2.10)$$

Кінетичні криві в координатах  $1/C - t$  мають лінійний характер, кутовий коефіцієнт яких дорівнює константі швидкості реакції:

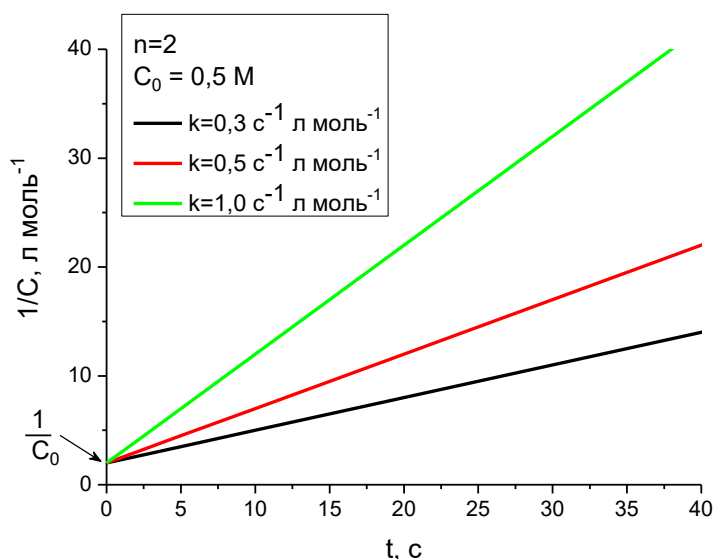


Рис. 2.5. Кінетичні криві для вихідної речовини незворотної реакції 2-го порядку в лінійних координатах

Для незворотною реакції другого порядку час напівперетворення обернено пропорційний початковій концентрації:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k \cdot C_0} \quad (2.11)$$

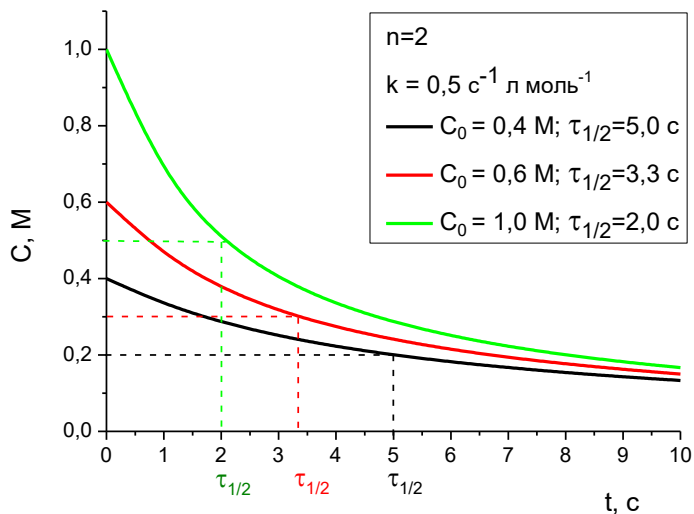


Рис. 2.6. Кінетичні криві для вихідної речовини незворотної реакції 2-го порядку при різних початкових концентраціях

Розглянемо випадок, коли концентрації реагуючих речовин на початку процесу не збігаються:

$$\mathcal{G} = kC_A C_B \quad (2.12)$$

Рівняння для константи швидкості в цьому випадку бути мати інший вигляд. Якщо початкові концентрації речовин А та В позначити через  $a$  і  $b$ , тоді:

$$k = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (2.13)$$

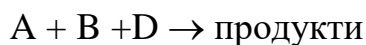
де  $x$  – збиток концентрації вихідної речовини.

### 2.3. Незворотні реакції третього порядку

При перебігу реакцій третього порядку в одному елементарному акті беруть участь три однакові частки або коли концентрації вихідних речовин рівні між собою. Схематично такі реакції можна записати в такий спосіб:



або



Запишемо вираз швидкості через зміну концентрації А і прирівняємо до виразу закону діючих мас:

$$g = -\frac{1}{3} \frac{dC_A}{dt} = k' C_A^3 . \quad (2.14)$$

проінтегруємо (2.14):

$$\int_{C_0}^C \frac{dC_A}{C_A^3} = -\int_0^t k dt .$$

Отримаємо кінетичне рівняння для незворотної реакції третього порядку:

$$\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} = 2k \cdot t \quad (2.15)$$

і, відповідно, отримаємо рівняння для розрахунку константи швидкості:

$$k = \frac{1}{2t} \left( \frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} \right) \quad (2.16)$$

З даного рівняння впливає розмірність константи швидкості реакції 3-го порядку:

$$[k] = \frac{1}{\text{час} \cdot (\text{концентрація})^2} .$$

Залежно від одиниці часу, константа швидкості може мати різні розмірності, наприклад,  $\text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{л}^2$ ;  $\text{хв}^{-1} \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{м}^6$  і т. ін.

Отримаємо кінетичне рівняння, яке показує, як змінюється концентрація вихідної речовини в часі для незворотною реакції 3-го порядку:

$$C = \sqrt{\frac{C_0^2}{1 + 2kC_0^2 t}} \quad (2.17)$$

Залежність концентрації від часу для реакції 3-го порядку має складний обернено пропорційний характер:

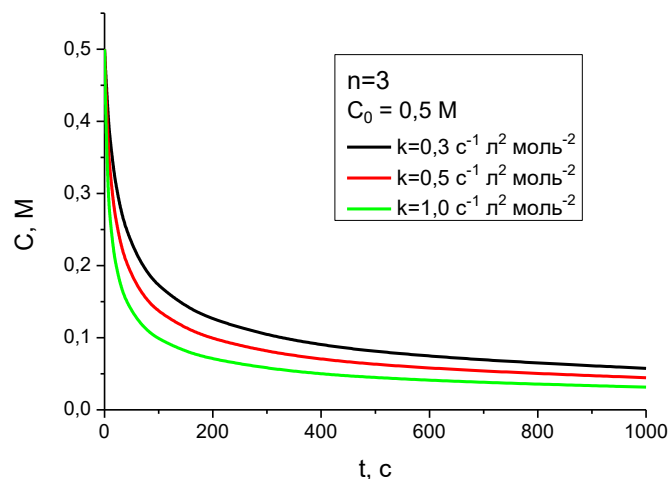




Рис. 2.7. Кінетичні криві для вихідної речовини незворотної реакції 3-го порядку при різних  $k$

Запишемо кінетичне рівняння для реакції 3-го порядку в лінійних координатах:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_0^2} + 2k \cdot t \quad (2.18)$$

Кінетичні криві в координатах  $1/C^2 - t$  мають лінійний характер, кутовий коефіцієнт яких дорівнює подвоєною константі швидкості реакції:

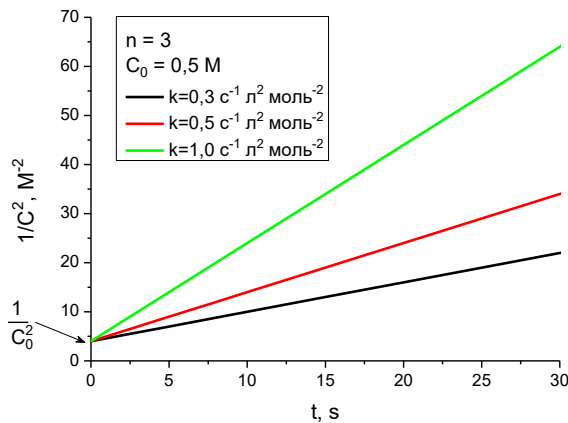


Рис. 2.8 - Кінетичні криві для вихідної речовини незворотної реакції 3-го порядку в лінійних координатах

Для незворотною реакції третього порядку час напівперетворення обернено пропорційно квадрату початкової концентрації:

$$\tau_{1/2} = \frac{3}{2k \cdot C_0^2} \quad (2.19)$$

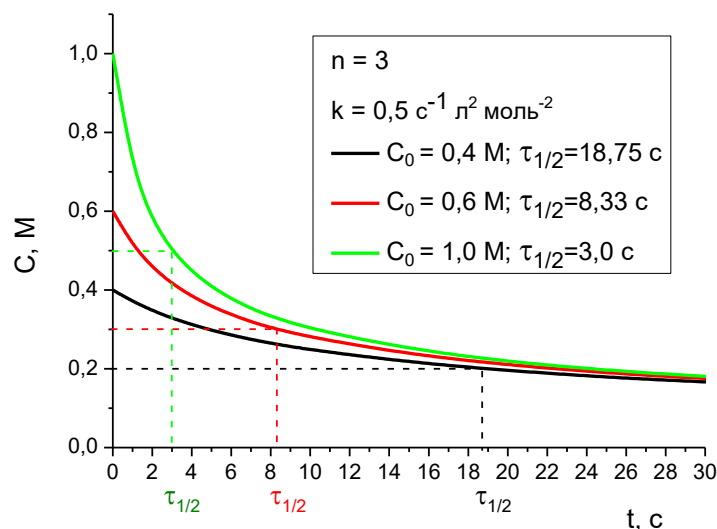


Рис. 2.9. Кінетичні криві для вихідної речовини незворотної реакції 3-го порядку при різних початкових концентраціях

Слід зазначити, що константи швидкості реакцій різних порядків є різними фізичними величинами і зіставлення (порівняння) їх значень позбавлене якого б то не було сенсу.

Константи швидкостей однакового порядку мають одну і ту ж розмірність і тому їх можна порівнювати.

Для складних реакцій, що перебігають в декілька послідовних стадій, швидкість визначається швидкістю самої повільної стадії. Така стадія називається *лімітуючою* або *швидкістьвизначальною*.

## 2.4. Знаходження порядків хімічних реакцій.

У відповідності з визначенням швидкість обумовлена залежністю концентрації реагуючої речовини в часі. Для того щоб отримати таку залежність використовують будь які методи кількісного аналізу. Використовують як хімічні так і фізичні. Перші мають перевагу в тому, що дозволяють визначити абсолютне значення концентрації. Фізичні ж зазвичай більш зручні.

Результатом експериментального вивчення процесу є *кінетична крива*. З якої дуже легко вирахувати швидкість у будь який момент часу. Для цього використовують графічне диференціювання. Знаходять кутові коефіцієнти дотичних до кінетичної кривої в різні моменти часу. Можна розрахувати середні інтегральні значення швидкості в проміжках часу  $t_1-0$ ;  $t_2-t_1$ ;  $t_3-t_2$ :

$$\bar{v}_1 = \frac{C_0 - C_1}{t_1}; \bar{v}_2 = \frac{C_1 - C_2}{t_2 - t_1}; \bar{v}_3 = \frac{C_2 - C_3}{t_3 - t_2}. \quad (2.20)$$

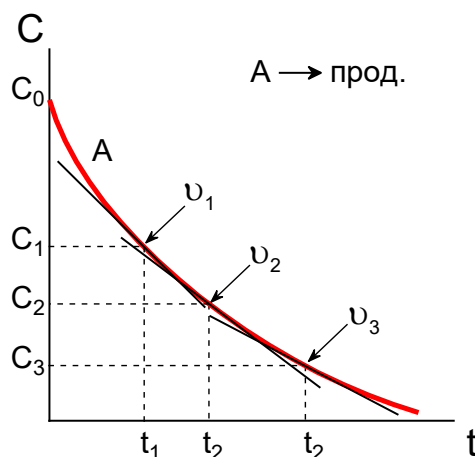


Рис. 2.10. Приклад визначення швидкостей реакції.

Для того щоб з отриманих експериментальних даних розрахувати константу швидкості необхідно спочатку визначити порядок реакції. Існує декілька методів визначення порядку.

Для з'ясування механізму хімічної реакції і розрахунку константи швидкості необхідно знати частковий порядок реакції за речовиною і загальний порядок даної реакції.

Порядок реакції є емпіричною величиною і не може бути розрахований теоретично, якщо невідомий механізм реакції.

Методи визначення порядку реакції за даною речовиною ділять на *диференціальні* і *інтегральні* в залежності від того, використовують вони інтегральні або диференціальні кінетичні рівняння для обробки експериментальних даних.

При визначенні порядку реакції диференціальними методами використовуються кінетичні рівняння в диференційному вигляді.

$$\mathcal{G} = -\frac{dC}{dt} = kC_A^n \quad (2.21)$$

Якщо визначається порядок реакції відноситься до початкового моменту часу, то такий порядок називають *істинним*. В інших випадках – *часовим*.

### **Метод Вант-Гоффа.**

Диференціальний метод визначення кінетичного порядку має два різновиди. Перший ґрунтується на аналізі швидкості реакції на початкових стадіях і відомий як метод Вант-Гоффа. Згідно з законом діючих мас швидкість реакції пропорційна до концентрації вихідних речовин у ступені  $n$ . Тому проводять щонайменше два досліди з різними початковими концентраціями вихідної речовини  $C_{0,1}$  і  $C_{0,2}$  та визначають швидкості в початковий момент часу  $\mathcal{G}_{0,1}$  та  $\mathcal{G}_{0,2}$ . В цьому випадку порядок розраховують за наступною формулою:

$$n = \frac{\ln \mathcal{G}_{0,2} - \ln \mathcal{G}_{0,1}}{\ln C_{0,2} - \ln C_{0,1}} \quad (2.22)$$

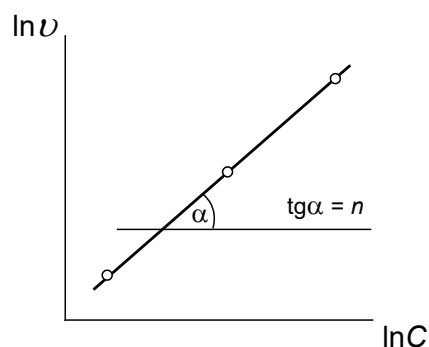
### **Метод логарифмування.**

Це другий різновид диференційних методів. Відповідно до нього з кінетичної кривої знаходять значення швидкостей для різних концентрацій. А при визначенні порядку реакції використовують закон діючих мас в логарифмічному вигляді:

$$\ln \mathcal{G} = \ln k + \ln C \quad (2.23)$$

В координатах  $\ln \mathcal{G} - \ln C$  повинна вийти пряма з кутовим коефіцієнтом чисельно рівним  $n$ .

|       |       |                 |                     |           |
|-------|-------|-----------------|---------------------|-----------|
| $t_1$ | $C_1$ | $\mathcal{G}_1$ | $\ln \mathcal{G}_1$ | $\ln C_1$ |
| $t_2$ | $C_2$ | $\mathcal{G}_2$ | $\ln \mathcal{G}_2$ | $\ln C_2$ |
| $t_3$ | $C_3$ | $\mathcal{G}_3$ | $\ln \mathcal{G}_3$ | $\ln C_3$ |



Якщо є тільки два значення швидкості для двох моментів часу, то порядок розраховують за наступною формулою:

$$n = \frac{\ln \mathcal{G}_2 - \ln \mathcal{G}_1}{\ln C_2 - \ln C_1} \quad (2.24)$$

Диференційні методи досить прості в розрахунках. Але основним їх недоліком є велика похибка при графічному диференціюванні. Що приводить до похибок при визначенні швидкостей і відповідно порядків реакції.

Більш точний результат дають інтегральні методи.

**Інтегральні методи** визначення порядку реакції дозволяють визначати тільки цілочисельні порядки реакції. До таких методів відносять метод підстановки, графічний метод, метод, заснований на аналізі періоду напівперетворення.

### **Метод підстановки.**

Експериментальні кінетичні дані для реагуючих речовин, отримані в різні моменти часу перебігу реакції, підставляють в інтегральні кінетичні рівняння констант швидкостей реакцій першого, другого або третього порядку. Заповнюють таблицю:

| t              | C <sub>вих.</sub> | n=1<br>$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}$ | n=2<br>$k = \frac{1}{t} \left( \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right)$ | n=3<br>$k = \frac{1}{2t} \left( \frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} \right)$ |
|----------------|-------------------|--|---|--|
| k <sub>1</sub> | C <sub>1</sub>    | k <sub>1</sub>                             | k <sub>1</sub>  | k <sub>1</sub>   |
| k <sub>2</sub> | C <sub>2</sub>    | k <sub>2</sub>                             | k <sub>2</sub>  | k <sub>2</sub>   |
| k <sub>3</sub> | C <sub>3</sub>    | k <sub>3</sub>                             | k <sub>3</sub>  | k <sub>3</sub>   |
| k <sub>4</sub> | C <sub>4</sub>    | k <sub>4</sub>                             | k <sub>4</sub>  | k <sub>4</sub>   |
| k <sub>5</sub> | C <sub>5</sub>    | k <sub>5</sub>                             | k <sub>5</sub>  | k <sub>5</sub>   |

При перебігу реакції величина константи швидкості залишається незмінною. Якщо розрахункові значення констант швидкостей по одному з цих рівнянь мають близькі значення, то це свідчатиме про істинність порядку реакції. Якщо жодне з кінетичних рівнянь не дає задовільного результату, то це означає, що реакція описується складнішим типом кінетичного рівняння (порядок реакції є дробовим).

Наприклад, якщо значення констант, розраховані за рівнянням  $k = \frac{1}{t} \left( \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right)$  близькі  $k_1 \approx k_2 \approx k_3 \approx k_4 \approx k_5$ , то можна зробити висновок, що дана реакція має другий порядок.

### **Графічний метод**

Експериментальні кінетичні дані для реагуючих речовин, отримані в різні моменти часу перебігу реакції, представляють в лінійних координатах реакцій

першого ( $\ln C - t$ ), другого ( $1/C - t$ ) або третього ( $1/C^2 - t$ ) порядків у відповідності з рівняннями:

$$(n=1) \quad \ln C = \ln C_0 - k \cdot t$$

$$(n=2) \quad \frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k \cdot t$$

$$(n=3) \quad \frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_0^2} + 2k \cdot t$$

Прямолінійність залежності свідчатиме про правильно обраний порядок реакції. Якщо, наприклад, точки розташувалися на прямій лінії в координатах  $1/C - t$ , а на інших графіках вийшли криві, то це вказує на те, що розглянута реакція має порядок у цій речовині, що дорівнює двом. За кутовим коефіцієнтом цієї прямої можна визначити константу швидкості реакції

### ***Визначення порядку реакції за періодом напівперетворення***

Період напівперетворення для реакції  $n$ -го порядку дорівнює:

$$\tau_{1/2} = \frac{const}{C_0^{n-1}}. \quad (2.25)$$

Тому суть визначення порядку реакції за часом напівперетворення полягає у отриманні кількох кінетичних кривих при різних початкових концентраціях і визначенні періодів (часу) напівперетворення досліджуваної вихідної речовини. Отримуємо залежність  $\tau_{1/2} - C_0$ .

Потім будують графік в координатах  $\ln \tau_{1/2} - \ln C_0$ , який представляє пряму лінію. Нахилу цієї прямої (похідна) пов'язаний з порядком хімічної реакції співвідношенням:  $tg \alpha = -(n-1)$ . Звідки визначають  $n$ .

Якщо є тільки два значення  $\tau_{1/2}$  для двох  $C_0$ , то можна скористатися методом (формулою) Ноїса-Оствальда:

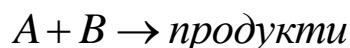
$$\tau_{1/2} = \frac{\tau_{1/2}'' - \tau_{1/2}'}{C_0' - C_0''} + 1 \quad (2.26)$$

### ***Метод надлишкових концентрацій***

Для визначення часткових порядків використовують метод надлишкових концентрацій, запропонований Оствальдом. Даний метод називають «методом ізоляції». Відповідно до даного методу, проводять кілька серій експериментів (зазвичай число серій дорівнює числу реагентів), в кожній з яких вивчають вплив концентрації тільки одного з речовин. Всі інші вихідні речовини беруть в такому надлишку в порівнянні з досліджуваним, щоб їх концентрації можна

було вважати практично незмінними. Визначають порядок реакції за кожною з досліджуваних вихідних речовин. Потім визначають загальний порядок реакції.

Розглянемо реакцію:



Запишемо для даної реакції закон діючих мас:

$$\mathcal{G} = kC_A^{n_A} C_B^{n_B} . \quad (2.27)$$

Проведемо першу серію експерименту в умовах, коли  $C_B \gg C_A$ . У цьому випадку концентрація речовини В залишається майже незмінною  $C_B \approx const$ . Рівняння закону діючих мас набуде вигляду:

$$\mathcal{G} = k' C_A^{n_A} , \text{де } k' = k C_B^{n_B} .$$

Визначаємо частковий порядок реакції за речовиною А ( $n_A$ ) зручним методом.

Потім проведемо другу серію експерименту в умовах, коли  $C_A \gg C_B$ . У цьому випадку концентрація речовини А залишається майже незмінною  $C_A \approx const$ . Рівняння закону діючих мас набуде вигляду:

$$\mathcal{G} = k'' C_B^{n_B} , \text{де } k'' = k C_A^{n_A} .$$

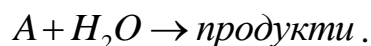
Визначаємо частковий порядок реакції за речовиною В ( $n_B$ ).

Знаходимо загальний порядок даної реакції:

$$n = n_A + n_B . \quad (2.28)$$

Необхідно зауважити, що в константу швидкості, яка визначається експериментально в кожній з двох серій експериментів ( $k'$  і  $k''$ ), входять концентрація речовини, яка знаходиться в надлишку. Такі, експериментально отримані константи швидкості, називаються **ефективними**.

Якщо в реальній реакції один з реагентів знаходиться у великому надлишку, то визначається порядок, що називають **псевдо**-порядком. Прикладом такої реакції є гідроліз:



Запишемо для даної реакції закон діючих мас:

$$\mathcal{G} = k C_A^{n_A} C_{H_2O} \quad (2.29)$$

$C_{H_2O} = 55,5M; C_{H_2O} \gg C_A$ . Таким чином, закон діючих мас буде виглядати так:

$$\mathcal{G} = k_{ef} C_A^{n_A} , \text{де } k_{ef} = k \cdot C_{H_2O} = 55,5 \cdot k .$$

### 3. КІНЕТИКА СКЛАДНИХ РЕАКЦІЙ

Тільки невелика кількість реакцій є простими (елементарними), що перебігають лише в одну стадію. Більшість хімічних перетворень здійснюється за складним механізмом, тобто перебігають через низку стадій або вихідні речовини перетворюються не в один, а в декілька продуктів. Тобто складні реакції складаються з двох або більшого числа простих реакцій. Типовими реакціями є *оборотні, паралельні і послідовні*.

До складних реакцій часто відносять і ланцюгові реакції, що є періодично повторюваною послідовністю реакцій (стадій), в яких утворюються вільні атоми або (і) радикали. Складні реакції та їх окремі стадії можуть бути різних порядків.

В основу кінетичного аналізу складних реакцій покладено *принцип незалежності*. Кожна з них описується законом діючих мас і відбувається незалежно від інших реакцій.

*Якщо в системі перебігає кілька простих реакцій, то кожна з них підпорядковується основному постулату хімічної кінетики незалежно від інших реакцій.*

Аналізуючи реакції, які супроводжуються утворенням високореакційноздатних частинок (атомів, вільних радикалів, проміжних комплексів), застосовують принцип квазістаціонарності. Суть цього поняття зводиться до того, що вже через деякий час після початку складної реакції досягається стаціонарний стан, коли швидкість виникнення активних частинок дорівнює швидкості їхнього зникнення, тобто їхня концентрація залишається постійною в часі, а всі похідні концентрацій проміжних речовин за часом прирівнюються до нуля. За таких обставин зміною концентрації активних частинок можна знехтувати. Це значно спрощує кінетичний аналіз складних реакцій.

Повна зміна стану системи є сумою всіх незалежних змін станів підсистем. Послідовні реакції складаються з декілька стадій, швидкість яких різна. Загальна швидкість складної реакції буде визначатися найповільнішою стадією. Цю стадію називають **лімітуючою** або **швидкістювизначальною**, тобто такою, що визначає швидкість у цілому. Математичний аналіз такої реакції повинен враховувати швидкості стадій, які передують **лімітуючій**, а швидкості наступних стадій не враховуються.

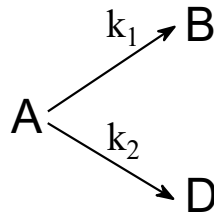
Швидкість послідовної реакції визначається швидкістю найбільш повільної стадії, швидкість паралельних реакцій визначається швидкістю найбільш швидкої стадії.

Принцип незалежності реакцій не такий загальний, як основний постулат хімічної кінетики. Він незастосовний, наприклад, до сполучених реакцій, у яких одні прості реакції суттєво впливають (часто прискорюють) на перебіг інших реакцій.

Основні типи складних реакцій розглянемо на прикладі реакцій першого порядку.

### 3.1. Паралельні реакції

Паралельними реакціями називають реакції які йдуть за різними напрямками, тобто одні і теж вихідні речовини перетворюються у різні продукти. Простіша паралельна реакція має вигляд:



Запишемо матеріальний баланс:

| Час          | A                   | B                             | D                             |
|--------------|---------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| $t = 0$      | $C_{A,0}$           | -                             | -                             |
| $t$          | $C_A = C_{A,0} - x$ | $C_B = x_1$                   | $C_D = x_2$                   |
| $t = \infty$ | -                   | $C_{B,\infty} = x_{1,\infty}$ | $C_{D,\infty} = x_{2,\infty}$ |

Кількість речовини A у вихідній суміші дорівнює  $C_{A,0}$ , за час  $t$  перетворилось  $x$  молів речовини A, утворилось  $x_1$  молів речовини B та  $x_2$  молів речовини D. Очевидним також є співвідношення  $x = x_1 + x_2$

Швидкість паралельної реакції, з урахуванням принципу *незалежності*, дорівнює сумі швидкостей по кожній стадії, та має вигляд:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(C_{A,0} - x_1) + k_2(C_{A,0} - x_2) = (k_1 + k_2)(C_{A,0} - x) \quad (3.1)$$

Після інтегрування:

$$C_A = C_{A,0} - x = C_{A,0} \cdot \exp[-(k_1 + k_2)t]$$

або

$$C_A = C_{A,0} - x = C_{A,0} \cdot e^{-(k_1 + k_2)t} \quad (3.2)$$

Після логарифмування маємо:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{A,0}}{C_{A,0} - x} \quad (3.3)$$

Останнє кінетичне рівняння дає змогу визначити суму констант.

Концентрацію продукту в будь-який момент часу можна розрахувати за наступними кінетичними рівняннями:



$$C_B = x_1 = \frac{k_1 C_{A,0}}{k_1 + k_2} [1 - e^{-(k_1+k_2)t}] \quad C_D = x_2 = \frac{k_2 C_{A,0}}{k_1 + k_2} [1 - e^{-(k_1+k_2)t}] \quad (3.4)$$

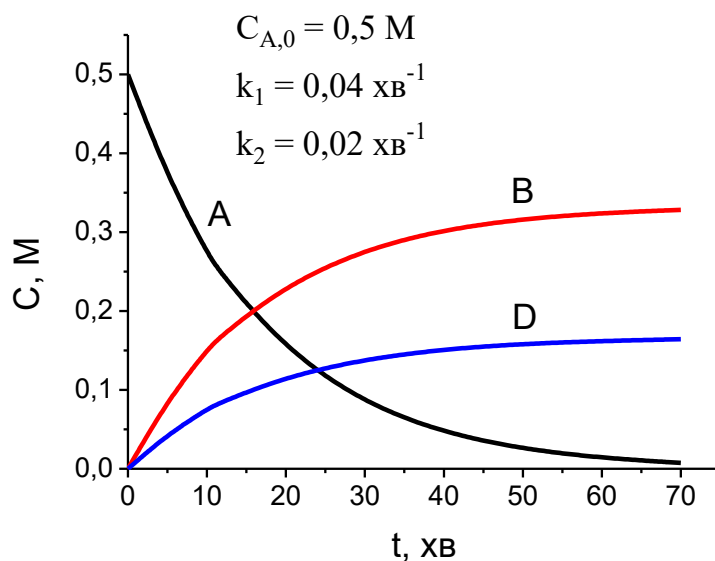


Рис. 3.1. Кінетичні криві для паралельної реакції першого порядку.

Для паралельних реакцій у будь-який момент часу відношення концентрацій продуктів постійне і визначається константами швидкості елементарних стадій:

$$\frac{C_B}{C_D} = \frac{k_1}{k_2} \quad (3.5)$$

Для паралельної реакції першого порядку константи швидкостей за кожною стадією можна розрахувати за наступними рівняннями:

$$k_1 = \frac{x_1}{x \cdot t} \ln \frac{C_{A,0}}{C_{A,0} - x} \quad \text{та} \quad k_2 = \frac{x_2}{x \cdot t} \ln \frac{C_{A,0}}{C_{A,0} - x} \quad (3.6)$$

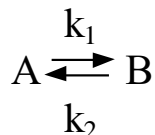
### 3.2. Оборотні реакції

*Оборотні реакції* перебігають у прямому і зворотному напрямку. В ході їх перебігу вихідні речовини реагують між собою утворюючи продукти реакції, які в свою чергу взаємодіють між собою, і утворюють вихідні речовини. Якщо швидкості цих процесів різні відбувається зміна концентрацій реагуючих речовин. С плином часу швидкості прямої та зворотної реакцій вирівнюються, в системі настає рівновага.

Хімічна рівновага є динамічною. У стані рівноваги хімічні перетворення протікають одночасно у протилежних напрямках з однаковою швидкістю. При цьому концентрації всіх учасників реакції (вихідних речовин та продуктів) залишаються постійними у часі.

Стан рівноваги підпорядковується закону діючих мас: у стані рівноваги відношення добутку рівноважних концентрацій продуктів до добутку рівноважних концентрацій вихідних речовин, взятих у ступенях, рівних стехіометричним коефіцієнтам, є величина постійна, вона називається константою рівноваги ( $K$ ).

Для оборотної мономолекулярної реакції запишемо матеріальний баланс:



| Час          | A                              | B                    |
|--------------|--------------------------------|----------------------|
| $t = 0$      | $C_{A,0}$                      | -                    |
| $t$          | $C_A = C_{A,0} - x$            | $C_B = x$            |
| $t = \infty$ | $C_{A,\infty} = C_{A,0} - x_p$ | $C_{B,\infty} = x_p$ |

З точки зору кінетики константа рівноваги дорівнює відношенню констант швидкостей прямої та зворотної реакцій:

$$K = \frac{k_1}{k_2} \quad (3.7)$$

Швидкість у кожен момент часу дорівнює різниці між швидкостями прямої й оборотної реакції:

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = k_1 C_A - k_2 C_B.$$

В стані рівноваги:

$$k_1 C_A = k_2 C_B$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_B}{C_A} = K$$

Останнє співвідношення і є *законом діючих мас*.

Під час рівноваги, з урахуванням введених позначень, запишемо:

$$k_1(C_{A,0} - x_p) = k_2 x_p$$

$$k_1 C_{A,0} = (k_2 + k_1) x_p \quad (3.8)$$

До встановлення рівноваги:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 C_{A,0} - (k_2 + k_1) x_p$$

Після інтегрування, з урахуванням (3.8), отримуємо кінетичне рівняння для оборотної реакції першого порядку:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{x_p}{x_p - x} \quad (3.9)$$

звідки

$$x = x_p [1 - \exp(-(k_1 + k_2)t)] \quad (3.10)$$

Із співвідношення (3.8) запишемо:

$$k_1 = \frac{x_p}{C_{A,0}} (k_2 + k_1)$$

з урахуванням (3.9):

$$k_1 = \frac{x_p}{C_{A,0}} \frac{1}{t} \ln \frac{x_p}{x_p - x} \quad (3.11)$$

відповідно для константи зворотної реакції:

$$k_2 = \frac{C_{A,0} - x_p}{C_{A,0}} \frac{1}{t} \ln \frac{x_p}{x_p - x} \quad (3.12)$$

Таким чином загальні характеристики оборотних реакцій можна одержати концентрації в початковий та будь-який момент часу (t), а також рівноважну концентрацію продукту ( $x_p$ ) або константу рівноваги (K).

Доречи, між константою рівноваги (K) і рівноважною концентрацією продукту ( $x_p$ ) можна встановити зв'язок:

$$k_1 C_{A,0} = (k_2 + k_1) x_p$$

$$\frac{k_1}{k_2} C_{A,0} = (1 + \frac{k_1}{k_2}) x_p$$

$$K \cdot C_{A,0} = (1 + K) x_p$$

$$x_p = \frac{K C_{A,0}}{1 + K} \quad (3.13)$$

Якщо в початковий момент часу в системі концентрація продукту В не була нульовою, а дорівнювала  $C_{B,0}$ , то:

$$k_1 (C_{A,0} - x_p) = k_2 (C_{B,0} + x_p)$$

$$K (C_{A,0} - x_p) = (C_{B,0} + x_p)$$

$$x_P = \frac{K C_{A,0} - C_{B,0}}{1 + K} \quad (3.14)$$

Приклади кінетичних кривих для оборотних реакцій продемонстровано на рис. 3.2 та рис. 3.3.

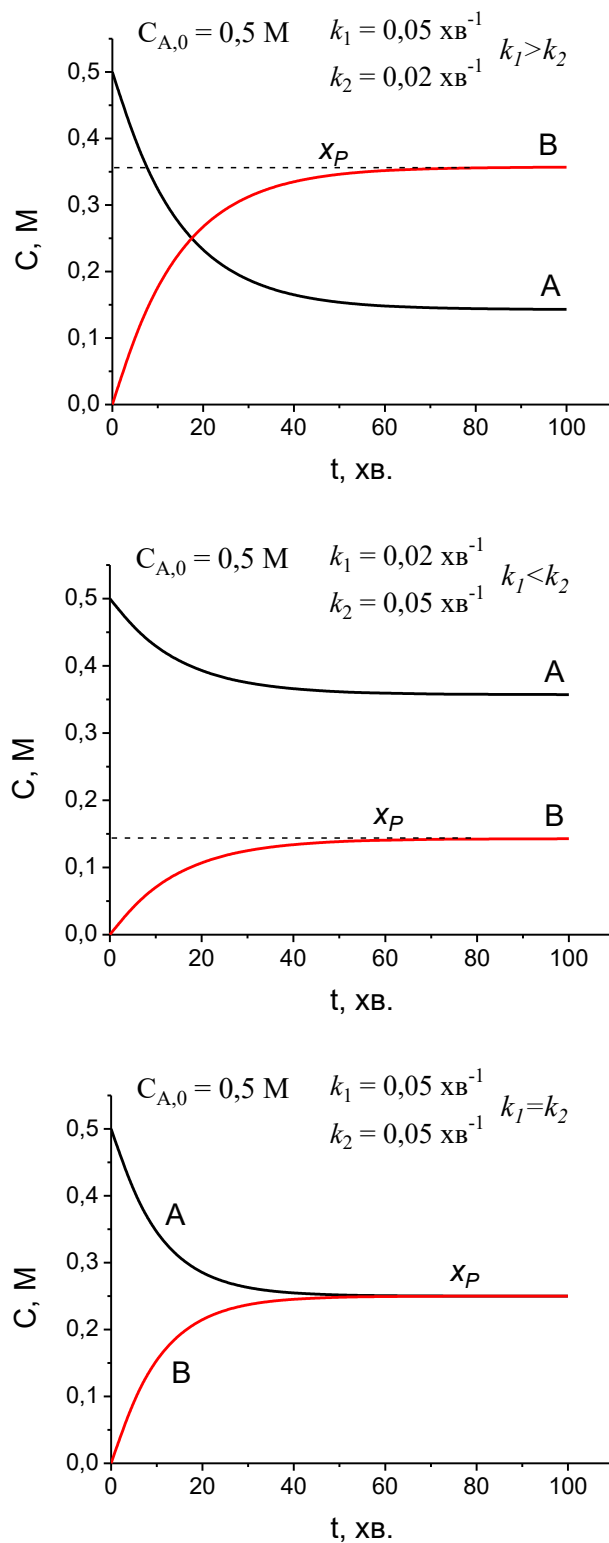


Рис. 3.2. Приклади кінетичних кривих для оборотних реакцій для різних випадків співвідношення  $k_1$  і  $k_2$  при  $C_{B,0}=0$ .

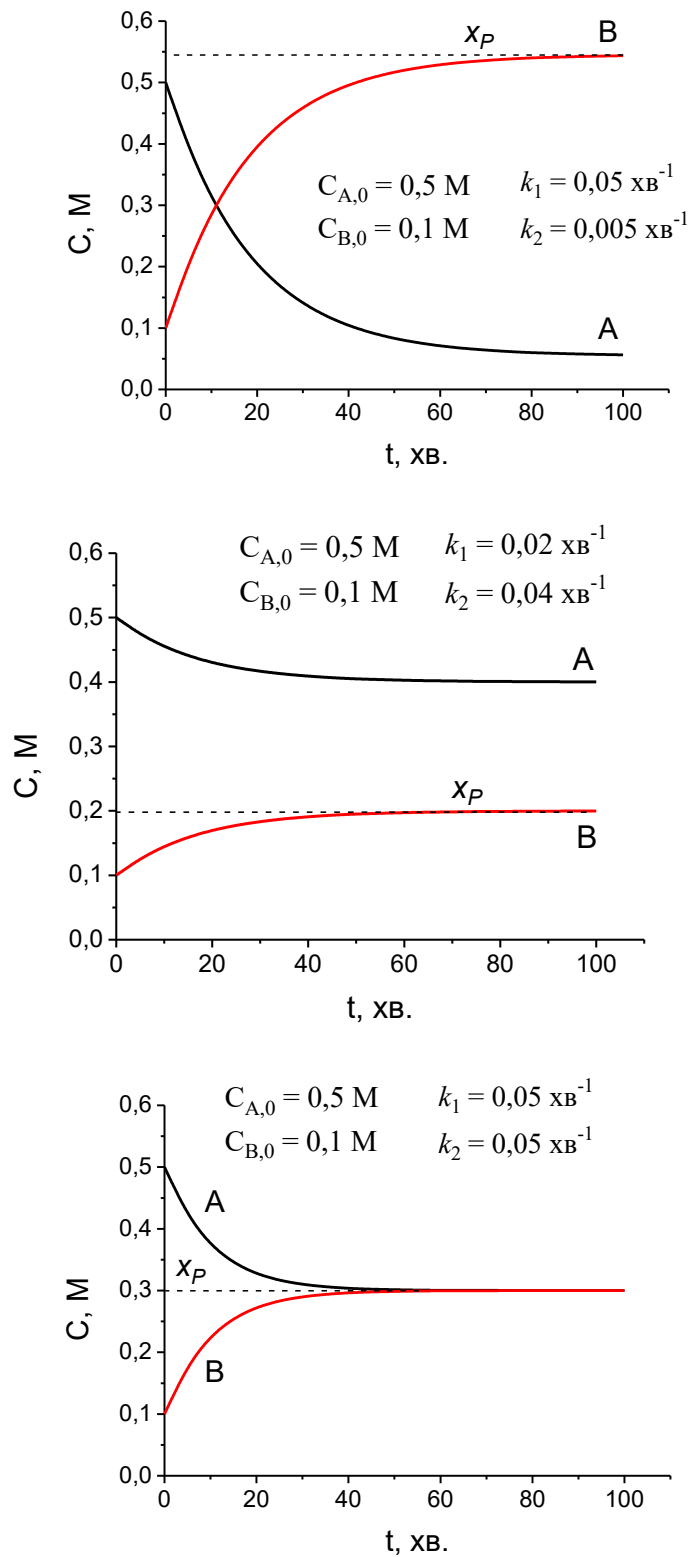
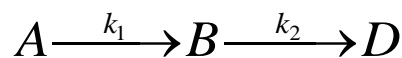


Рис. 3.3. Приклади кінетичних кривих для оборотних реакцій для різних випадків співвідношення  $k_1$  і  $k_2$  при  $C_{B,0} \neq 0$ .

### 3.3. Послідовні реакції

Послідовні реакції це реакції, що складаються з декількох стадій, які перебігають одна за одною.



Запишемо матеріальний баланс:

| Час   | A                | B              | D                                   |
|-------|------------------|----------------|-------------------------------------|
| t = 0 | C <sub>A,0</sub> | -              | -                                   |
| t     | C <sub>A</sub>   | C <sub>B</sub> | C <sub>D</sub>                      |
| t = ∞ | -                | -              | C <sub>D,∞</sub> = C <sub>A,0</sub> |

Відповідно до закону діючих мас і принципу незалежності хімічних реакцій запишемо швидкості зміни концентрацій для всіх учасників реакції:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B$$

$$\frac{dC_D}{dt} = k_2 C_B$$

$$C_A = C_{A,0} e^{-k_1 t}$$

Таким чином за час  $t$  перетвориться  $x$  молів речовини А, а залишиться  $(C_{A,0} - x)$  молів. Для визначення кількості утвореної речовини В треба врахувати можливість перетворення її в речовину С. Розв'язуючи систему рівнянь, одержуємо:

$$C_B = C_{A,0} \frac{k_1}{k_2 - k_1} [e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}] \quad (3.15)$$

Слід зазначити, що для кожного часу виконується рівність:

$$C_A + C_B + C_D = C_{A,0} \quad (3.16)$$

З урахуванням цієї рівності можна записати кінетичне рівняння для визначення концентрації продукту D в момент часу  $t$ :

$$C_D = \frac{C_{A,0}}{k_2 - k_1} [k_2 (1 - e^{-k_1 t}) - k_1 (1 - e^{-k_2 t})] \quad (3.17)$$

Графічна залежність концентрацій речовин А, В та D має назву «графік Раковського»

Кінетична крива для проміжної речовини В проходить через максимум, координати якого визначаються за рівняннями:

$$t_{\max} = \frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2 - k_1} \quad (3.18)$$

$$C_{B, \max} = C_{A,0} \frac{k_1}{k_2 - k_1} \left[ e^{-\frac{k_1}{k_2 - k_1} \ln \frac{k_2}{k_1}} - e^{-\frac{k_2}{k_2 - k_1} \ln \frac{k_2}{k_1}} \right] \quad (3.19)$$

або

$$C_{B, \max} = C_{A,0} \cdot \gamma^{1-\gamma}, \text{ де } \gamma = \frac{k_2}{k_1} \quad (3.20)$$

Розрахунки засвідчують, що висота максимуму на кривій, яка відповідає накопиченню речовини В, не залежить від величин констант, а від їхнього співвідношення  $k_1/k_2$  (рис. 3.4). Чим більша величина  $k_2 - k_1$  при сталому значенні  $k_2/k_1$ , тим нижчим є час досягнення максимальної концентрації проміжної речовини В.

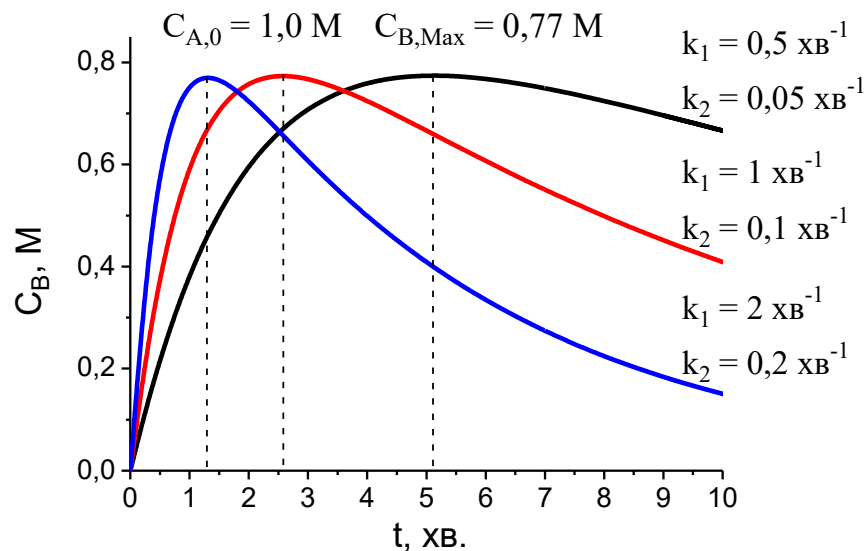


Рис. 3.4. Кінетичні криві для проміжного продукту В. Вплив  $k_2 - k_1$  на  $t_{\max}$  при сталому значенні  $k_2/k_1$ .

Якщо швидкість другої стадії значно більша від першої (проміжний продукт є високо реакційноздатна частинка, наприклад, радикал), то концентрація проміжного продукту В суттєво зменшується, максимум розтягується у часі, а кінетична крива стає майже паралельною до осі часу

$C_B = const$  та  $\frac{dC_B}{dt} = 0$  (рис. 3.5). Ця закономірність була покладена Боденштейном при створенні метода «стаціонарних концентрацій».

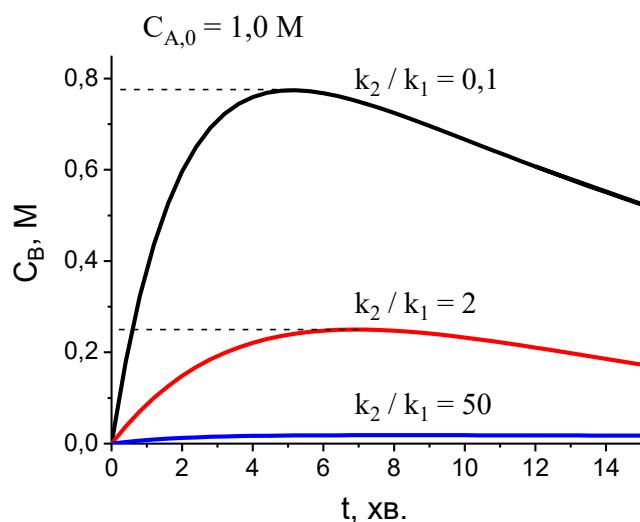


Рис. 3.5. Кінетичні криві для проміжного продукту В. Вплив  $k_2/k_1$  на максимальну концентрацію проміжного продукту  $C_{B,Max}$ .

На кривій накопичення продукту  $C$  існує точка перетину, яка за часом збігається з моментом проходження кривої В через максимум. До часу досягнення  $t_{Max}$  швидкість накопичення кінцевої речовини  $D$  зростає, при  $t=t_{Max}$  швидкість її накопичення стає максимальною, а після зменшується у часі до нуля (рис. 3.6).

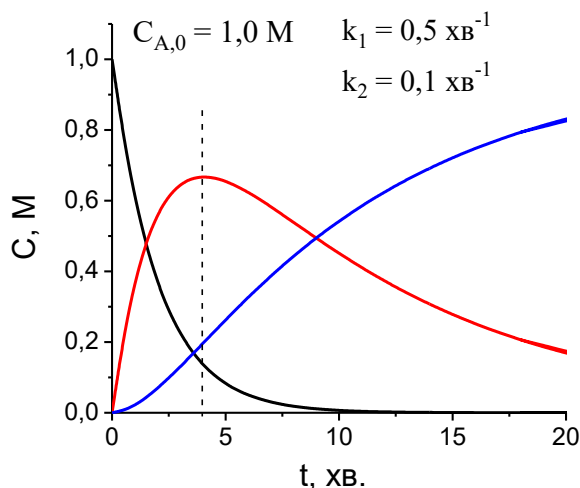


Рис. 3.6. Графік Раковського.

Якщо  $k_2 \gg k_1$  в початковій період часу кінетична крива для речовини  $D$  лежить на осі абсцис ( $t$ ), тобто речовину  $B$  протягом деякого часу не вдається виявити аналітично. Цей час називають *періодом індукції*. Раніше наявність періоду індукції, величина якого, наприклад, при одержанні цукрової кислоти з крохмалю досягла двох годин, розглядалася як невідповідність закону діючих мас. За основним постулатом хімічної кінетики швидкість реакції найбільша на початку реакції. Насправді, коли з'ясували причини виникнення індукційного періоду, то твердження про невідповідність закону діючих мас було знято.



### 3.4. Метод стаціонарних концентрацій Боденштейна.

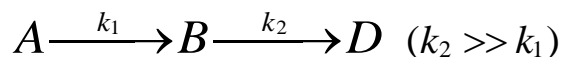
Більшість реакцій перебігає за досить складними механізмами, які складаються із ряду послідовних, паралельних та зворотних реакцій. Точний математичний опис подібних процесів є дуже складним завданням, а деяких випадках взагалі немає рішення. У таких випадках вдаються до наближених методів.

В деяких випадках процес може проходити в стаціонарному (квазістаціонарному) режимах:

$$C_i = const; \frac{dC_i}{dt} = 0, \text{ де } C_i - \text{концентрація проміжного продукту.}$$

Квазістаціонарна реакція можлива не лише у відкритій, а й в закритій системі. Її кінетику з достатньо гарним наближенням можна розглядати так, якби реакція була строго стаціонарна. Згідно з умовою Хрістіансена метод Боденштейна можна застосовувати, якщо час життя проміжних речовин (частинок) малий порівняно з часом, протягом якого суттєво змінюється склад реакційної суміші. Іншою умовою є те, щоб механізм реакції допускав можливість її стаціонарного проходження.

Розглянемо просту реакцію, яка складається із двох послідовних незворотних стадій першого порядку:



$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B = 0$$

$$C_B = \frac{k_1 C_A}{k_2}$$

$$\mathcal{G} = \frac{dC_B}{dt} = k_2 C_B = k_2 \frac{k_1 C_A}{k_2}$$

$$\mathcal{G} = k_1 C_A$$

Таким чином, реакція має перший порядок по А. Загальна швидкість реакції визначається швидкістю першої повільної стадії, вона є швидкістю визначальною.

Для спрощення використання методу стаціонарних концентрацій, швидкості для різних учасників реакції зручно виражати наступним чином:

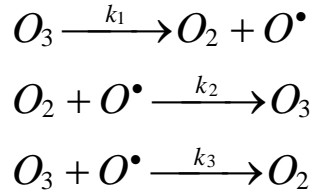
1. Швидкість перетворення **вихідних речовин** є сумою швидкостей стадій де вихідна речовина витрачається за вирахуванням суми швидкостей стадій де вихідна речовина утворюється:

$$\mathcal{G} = \sum \mathcal{G}_{\text{Витрач}} - \sum \mathcal{G}_{\text{Утв}} ; \quad (3.21)$$

2. Швидкість перетворення *проміжних речовин та продуктів реакції* є сумою швидкостей стадій де ці речовини утворюються за вирахуванням суми швидкостей стадій де ці речовини витрачаються:

$$\mathcal{G} = \sum \mathcal{G}_{\text{ytw}} - \sum \mathcal{G}_{\text{vtrp}} . \quad (3.22)$$

Розберемо застосування методу стаціонарних концентрацій на прикладі реакції розпаду озону.



Запишемо вираз для швидкості розкладення озону через стадії де молекула  $O_3$  зникає та утворюється знову:

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k_1[O_3] + k_3[O_3][O^\bullet] - k_2[O_2][O^\bullet] .$$

Так як в записане кінетичне рівняння входить високоактивна часточка  $O^\bullet$  припустимо, що її концентрація є стаціонарною (квазістаціонарною):

$$\frac{d[O^\bullet]}{dt} = k_1[O_3] - k_2[O_2][O^\bullet] - k_3[O_3][O^\bullet] = 0 .$$

Звідки квазістаціонарна концентрація радіальної часточки  $O^\bullet$  становить:

$$[O^\bullet] = \frac{k_1[O_3]}{k_2[O_2] + k_3[O_3]}$$

Звідки швидкість розкладення озону, згідно з методом стаціонарних концентрацій, становить:

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k_1[O_3] + k_3[O_3] \frac{k_1[O_3]}{k_2[O_2] + k_3[O_3]} - k_2[O_2] \frac{k_1[O_3]}{k_2[O_2] + k_3[O_3]}$$

$$\boxed{-\frac{d[O_3]}{dt} = \frac{2k_1k_3[O_3]^2}{k_2[O_2] + k_3[O_3]}} . \quad (3.23)$$

Таким чином, реакція має від'ємний дробний порядок за  $O_2$  та позитивний дробний за  $O_3$ .

Розглянемо це рівняння при різних умовах проведення реакції.

1. Початковий період часу коли  $O_2$  відсутній або концентрація кисню мала:

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = 2k_1[O_3]$$

Швидкість реакції дорівнює подвоєній швидкості першої стадії та залежить виключно від концентрації озону.

2. Більш реальний випадок, коли реакція перебігає в надлишку  $O_2$ :

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = \frac{2k_1k_3[O_3]^2}{k_2[O_2]}$$

Реакція має другий позитивний порядок за озоном та від'ємний перший порядок за киснем. Таким чином подальше підвищення концентрації кисню в умовах його надлишку призводить до зменшення швидкості реакції.

#### 4. ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА ШВИДКІСТЬ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

Швидкість переважної більшості хімічних реакцій збільшується при підвищенні температури. Тому нагрівання реакційної суміші є найпоширенішим способом для підвищення швидкості реакції, що використовують у практиці.

Наприклад, для газофазної реакції  $2HBr \rightarrow H_2 + Br_2$  підвищення температури з 400 до 500<sup>0</sup>С приводить до збільшення швидкості приблизно в 3000 разів (табл. 4.1).

Табл. 4.1. Залежність часу напівперетворення від температури для реакції термічної дисоціації HBr.

| T, °C | $\tau_{1/2}$  |
|-------|---------------|
| 100   | 314 тис.років |
| 200   | 109 років     |
| 300   | 40 діб        |
| 400   | 1,4 години    |
| 500   | 1,6 секунди   |

Якщо розглянути закон діючих мас і взяти до уваги той факт, що концентрація і порядок реакції практично не залежать від температури, то можна зробити висновок про те, що від температури залежить константа швидкості.

Вперше закономірності впливу температури на швидкість багатьох хімічних реакцій, в невеликому інтервалі температур узагальнив голландський хімік Вант-Гофф Якоб Хендрік (1852-1911). Він сформулював правило, яке носить його ім'я:

***При підвищенні температури на кожні 10 градусів швидкість більшості хімічних реакцій збільшується в 2-4 рази (правило Вант-Гоффа).***

Для оцінки впливу температури на швидкість даної хімічної реакції в розглянутому діапазоні температур Вант-Гофф ввів параметр, який називається **температурним коефіцієнтом швидкості хімічної реакції Вант-Гоффа ( $\gamma$ )**:

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T} \quad (4.1)$$

Таким чином, температурний коефіцієнт показує у скільки разів збільшується швидкість даної хімічної реакції при підвищенні температури на 10 градусів.

Якщо маємо дві константи швидкості ( $k_1$  і  $k_2$ ) при температурах  $T_1$  і  $T_2$ , то можна записати:

$$\frac{k_2}{k_1} = \gamma^{\frac{T_2-T_1}{10}} \quad (4.2)$$

Прологарифмувавши, отримаємо вираз, з якого можна розрахувати  $\gamma$ :

$$\ln \gamma = \frac{10}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1} \quad (4.3)$$

Необхідно пам'ятати, що правило Вант-Гоффа – це наближене правило. Воно може бути застосовано у вузькому інтервалі температур, тому що температурний коефіцієнт має здатність змінюватися з температурою.

Більш детальну залежність швидкості реакції від температури можна отримати з **рівняння Арреніуса**, в основі якого лежить ізобара (ізохора) Вант-Гоффа:

$$\boxed{\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2}} \quad (4.4)$$

(диференційний вигляд рівняння Арреніуса)

$$\boxed{k = k_0 \exp\left[-\frac{E_A}{RT}\right]} \quad \text{або} \quad k = k_0 e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (4.5)$$

(рівняння Арреніуса в інтегральному вигляді)

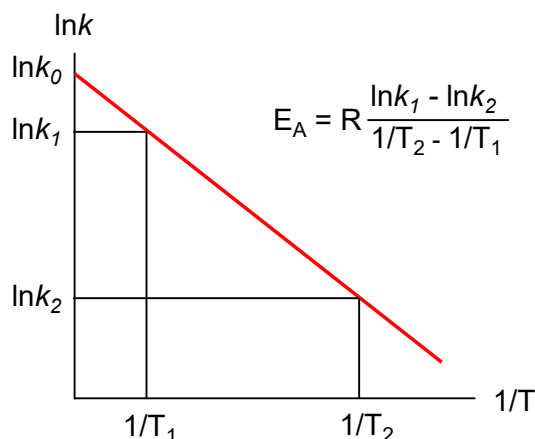
де,  $k_0$  – передекспоненційний множник;  $E_A$  – ефективна енергія активації.

Якщо прологарифмувати рівняння Арреніуса, отримаємо його лінійну форму:

$$\boxed{\ln k = \ln k_0 - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T}} \quad (4.6)$$

Таки чином, в деякому діапазоні температур залежність константи швидкості від температури в координатах  $\ln k - \frac{1}{T}$  має лінійний вигляд.

Аналізуючи отриману пряму, знаходять енергію активації  $E_A$  (ефективну енергію активації, тобто експериментальну) і передекспоненційний множник  $k_0$ :



Якщо експериментально отримані два значення констант швидкості ( $k_1$  і  $k_2$ ) при двох температурах  $T_1$  і  $T_2$ , то можна розрахувати наближене значення енергії активації по, так званому, **рівняння Арреніуса** для двох температур:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A(T_2 - T_1)}{RT_2T_1} \quad \text{або} \quad \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (4.7)$$

За Арреніусом вступати в хімічну взаємодію можуть не всі частинки, а лише ті, які є в особливій таутомерній формі, яку ще називають активною модифікацією. Ця реакційноздатна активна форма утворюється з частинок у нормальному стані при поглинанні деякої кількості теплоти  $E_A$ .

Перебіг елементарної реакції ( $A \leftrightarrow B$ ) з урахуванням зміни міжатомних відстаней в молекулах (хід реакції х.р. або координата реакції к.р.) можна представити у вигляді наступних енергетичних діаграм зміни потенційних енергій молекул:

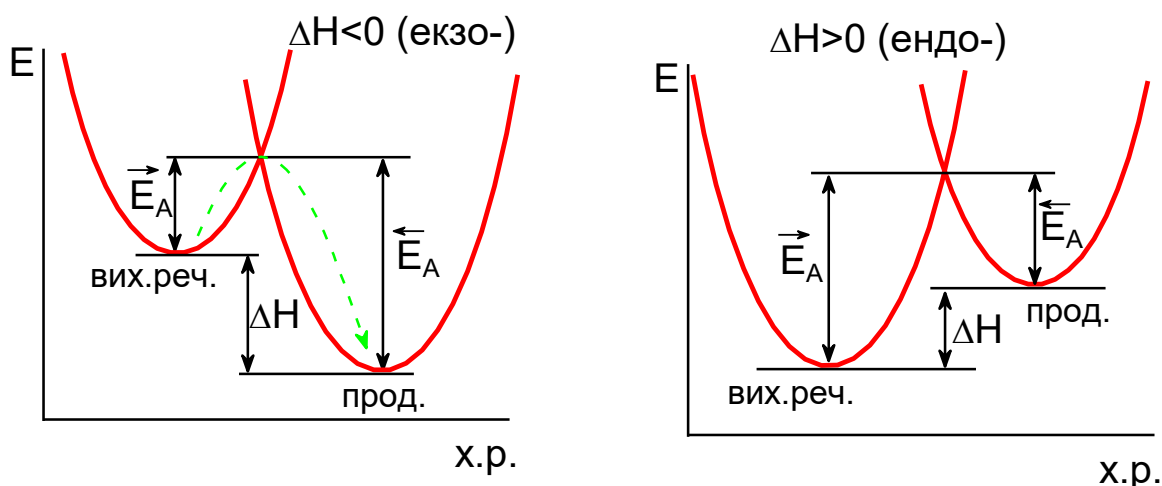


Рис. 4.1. Схематичні діаграми перетворення вихідних речовин на продукти представлені через зміни потенційних енергій молекул.

Для того, щоб вихідні речовини могли перетворитися в продукти, вони повинні подолати певний енергетичний бар'єр (зелена пунктирна лінія на

верхньому рисунку). Величина даного бар'єру і становить *Енергію активації* процесу в прямому або зворотному напрямку. Різниця енергій активацій прямої і зворотної реакції дає тепловий ефект:

$$\Delta H = \vec{E}_A - \overleftarrow{E}_A \quad (4.8)$$

Часто хід реакції схематично представляють у вигляді наступних енергетичних діаграм:

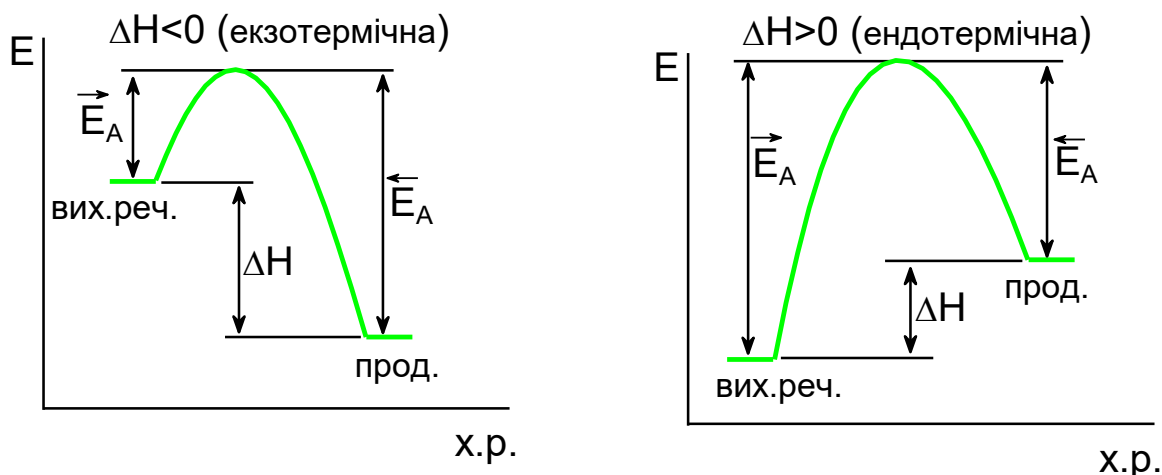


Рис. 4.2. Енергетичні діаграми для екзо- та ендотермічних реакцій.

*Енергія активації являє собою мінімальний надлишок енергії в порівнянні з середньою енергією молекул (при даній температурі), який повинні мати молекули, щоб між ними в результаті зіткнення сталася хімічна взаємодія.*

**Розмірність енергії активації:**

$$[E_A] = \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$$

Молекули, які мають енергію рівну енергії активації називають *активними*.

Енергія активації є тим фактором, за допомогою якого відображається вплив природи реагуючих речовин на швидкість реакції. Останні ділять на:

- енергія активації мала (менше 40 кДж/моль). Швидкість такої реакції велика, наприклад йоні реакції в розчинах, які відбуваються практично миттєво.

- енергія активації велика (більше 200 кДж/моль). Швидкість таких реакцій мала, наприклад реакція синтезу аміаку при звичайних температурах.

- для більшості ж хімічних реакцій величина енергії активації знаходиться в межах 40-200 кДж/моль. Швидкість таких реакцій вважається середньою.

Нижче схематично наведено розподіл за кінетичними енергіями руху частинок Максвелла-Больцмана при трьох температурах. На рисунку показана

енергія активації реакції, в якій можуть брати участь рухомі частинки. Видно, що при температурі  $T_1$  всі молекули мають енергію руху суттєво нижчу за  $E_A$ . Навіть якщо реакція буде термодинамічно можливою, її швидкість перебігу при  $T_1$  буде мізерно низькою, близькою до нуля. Про таку реакцію можна сказати, що вона є кінетично неможливою. Наприклад, це реакція між  $O_2$  і  $N_2$  в повітрі при звичайних температурах. При  $T_2$  вже невелика частка молекул може мати в момент зіткнення енергію більше  $E_A$  - можливе протікання реакції з деякою швидкістю. При  $T_3$  переважна кількість зіткнень володіє енергією, що перевищує  $E_A$  (зелена штриховка) - реакція протікає швидко.

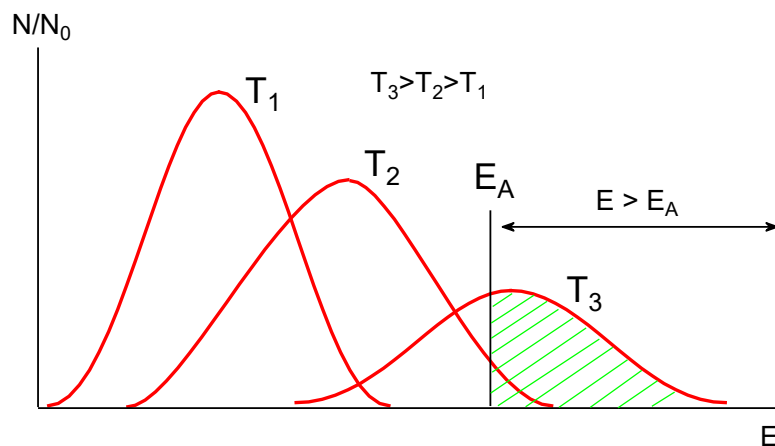


Рис. 4.3. Розподіл Максвелла-Больцмана за кінетичними енергіями руху частинок.

Аномальну залежність константи швидкості від температури виявляють деякі реакції третього порядку, а також ланцюгові і ферментативні реакції.

1) У реакціях третього порядку константа швидкості убиває з підвищенням температури:

2) Хід ферментативних реакцій може ускладнюватися денатурацією ферменту, тому ефективна константа швидкості при нагріванні спочатку зростає, а потім зменшується.

3) У ланцюгових екзотермічних реакціях можливе явище «теплого вибуху», при якому константа швидкості різко зростає, при температурі вище деякої межі, критичної температури ( $T_{кр}$ ).

## 5. ТЕОРІЇ ХІМІЧНОЇ КІНЕТИКИ

### 5.1. Теорія активних зіткнень (ТАЗ)

Основні положення теорії активних зіткнень (зіткнень) сформульовані Сванте Арреніус в 1889 р

Теорія активних зіткнень є результатом застосування кінетичної теорії газів для опису кінетики молекулярних гомогенних реакцій.

Основні положення теорії:

1. Хімічна взаємодія може відбуватися тільки в результаті зіткнення частинок реагуючих речовин.

2. Для того, щоб зіткнення були активними, тобто призведуть до хімічного перетворення, енергія, якою володіють частинки в момент зіткнення, повинна перевищувати середню енергію молекул на величину, що перевищує, так звану, енергію активації.

3. Крім достатньої енергії, необхідно щоб частки, які зіштовхуються, (точніше їх реакційні центри) в просторі були орієнтовані одна відносно іншої строго певним чином.

Відповідно до теорії активних зіткнень швидкість бімолекулярний хімічної реакції:



дорівнює:

$$v = k \cdot C_A \cdot C_B$$

Загальна кількість зіткнень всіх молекул за 1 с в 1 м<sup>3</sup> ( $z_0$ ) становить:

$$z_0 = n_A n_B r^2 \sqrt{\frac{8\pi k_B T}{\mu}} \quad (5.1)$$

де  $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$  – приведена маса.

Число активних зіткнень ( $z_a$ ) з урахуванням розподілу Максвелла-Больцмана становить:

$$z_a = n_A n_B r^2 \sqrt{\frac{8\pi k_B T}{\mu}} \cdot \exp\left[-\frac{E}{RT}\right] \quad (5.2)$$

де  $k_B$  – константа Больцмана;  $m_A$  і  $m_B$  – маси молекул реагуючих речовин,  $r$  – сума радіусів  $r = (r_A + r_B)/2$  цих молекул;  $N_A$  – стала Авогадро,  $E$  – істинна енергія активації хімічної реакції.

Константа швидкості, в свою чергу дорівнює:

$$k = \frac{N_A}{n_A n_B} z_0 \cdot \exp\left[-\frac{E}{RT}\right] \quad (5.3)$$

звідси предекспоненційний множник в рівнянні Арреніуса набуває сенсу:

$$k_0 = \frac{N_A}{n_A n_B} z_0 = r^2 N_A \sqrt{\frac{8\pi k_B T}{\mu}} \quad (5.4)$$

Порівняння останнього виразу з рівнянням Арреніуса дозволяє встановити фізичний зміст пред'експоненціального множника  $k_0$ , який пропорційний загальній кількості зіткнень всіх молекул в одиниці об'єму за одиницю часу.

Константа швидкості згідно ТАЗ, відповідно, дорівнює:



$$k = r^2 N_A \sqrt{\frac{8\pi k_B T}{\mu}} \cdot \exp\left[-\frac{E}{RT}\right] \quad (5.5)$$

Вираз (5.5) називають рівнянням *Траутца – Льюїса*.

Реакції для яких експериментально знайдені предекспоненційні множники з теорії ТАЗ збігаються з розрахованими, зустрічаються порівняно рідко. Найчастіше предекспоненційні множники, розраховані теоретично як для реакцій в газах, так і в розчинах, значно перевищують експериментальні значення. Це пов'язано зі спрощеним характером теорії активних зіткнень, яка вважає, що зіткнення між молекулами аналогічні зіткненням пружних куль. Для обліку просторових перешкод (необхідної взаємної орієнтації молекул в момент зіткнення), які знижують ймовірність перебігу елементарного акту реакції в рівнянні теорії ТАЗ вводять додатковий множник – стеричний (ентропійний) фактор (P):

$$k = P \cdot r^2 N_A \sqrt{\frac{8\pi k_B T}{\mu}} \cdot \exp\left[-\frac{E}{RT}\right] \quad (5.6)$$

Необхідно відзначити, що справжня енергія активації і експериментальна (ефективна) відрізняються на середню енергію теплового руху молекул:

$$E_A = E + \frac{1}{2} RT \quad (5.7)$$

### ***Переваги ТАЗ:***

Дозволяє пояснити порядок бі- і мономолекулярних реакцій, залежність швидкості реакції від температури, розкрити фізичний зміст предекспоненційного множника в рівнянні Арреніуса, розрахувати чисельні значення швидкостей реакцій.

### ***Недоліки ТАЗ:***

У ряді випадків спостерігається розбіжність експериментально отриманих і обчислених по ТАЗ величин швидкостей реакцій. ТАЗ не пояснює впливу на швидкість тиску, добавок інертних газів і інших чинників. Не дозволяє теоретично оцінити величину стеричного фактора.

## **5.2. Теорія активованого комплексу (ТАК)**

Теорія теорії активованого комплексу запропонована Г. Ейрінгом і М. Поляни в 1935 р.

Інші назви теорії активованого комплексу: теорія перехідного стану (ТПС) або теорія абсолютних швидкостей реакцій.

Теорія активованого комплексу або перехідного стану заснована на тому, що елементарний акт взаємодії молекул складається в поступовій перебудові хімічних зв'язків, при якому початкова конфігурація атомів у вихідних

молекулах переходить в кінцеву у продуктів реакції при безперервному зміні міжатомних відстаней.

В теорії закладені такі припущення:

1. Молекулярна система, що рухається по поверхні потенційної енергії в напрямку продуктів реакції і досягла вершини бар'єру, неминуче перетворюється в продукти реакції.

2. Рух за шляхом реакції може бути описано в термінах класичної механіки без урахування квантових ефектів.

3. Елементарна реакція відбувається адіабатично, тобто без переходу на іншу поверхню потенційної енергії.

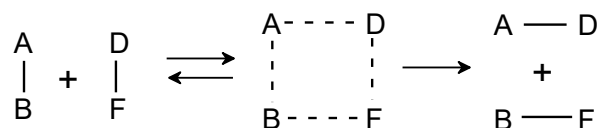
4. Елементарну реакцію представляють як мономолекулярний розпад активованого комплексу за схемою послідовної реакції.

*Основне положення теорії: будь-яка хімічна реакція перебігає через утворення певного активного комплексу, який потім розпадається на продукти цієї реакції.*

Згідно теорії відбувається наступна реакція:



У відповідність з ТАК перебіг реакції можна представити у вигляді наступної схеми:

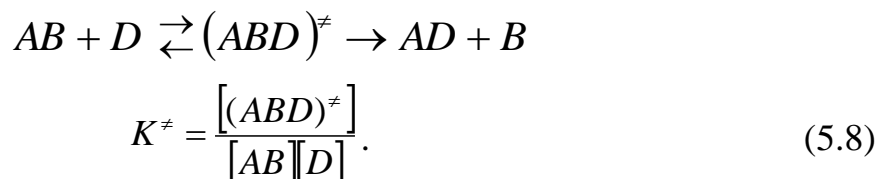


Спочатку існують молекули A-B і D-F, розташовані досить далеко один від одного. При цьому взаємодіють атоми, що входять до складу однієї і тієї ж молекули. Ці зв'язки досить міцні. Після наближення цих молекул виникають зв'язки між атомами, що входять до складу різних молекул, а колишні зв'язки стають слабшими. Надалі старі зв'язки ще більше слабшають і розриваються, а нові, навпаки, зміцнюються. В результаті відбувається перегрупування атомів і замість вихідних молекул утворюються молекули продуктів. Можна уявити собі, що в ході цієї реакції реагуючі молекули утворюють деякий малостійкий комплекс атомів A, B, D і F, який потім розпадається на молекули продуктів. Цей комплекс, в якому старі зв'язки між атомами ще не повністю розірвалися, а нові ще не цілком утворилися, називається **активним комплексом** або **перехідним станом**. На утворення активного комплексу необхідна енергія, яка рівна енергії активації. Той факт, що експериментальні значення енергії активації хімічних реакцій завжди значно менше енергії дисоціації відповідних речовин, підтверджує уявлення про те, що в ході реакції не відбувається повного розриву старих зв'язків.

*Активним комплексом називається стан системи реагуючих речовин, якому відповідає найбільше значення енергії на шляху реакції. Додаткова*

енергія, необхідна для переходу системи з початкового стану в активний комплекс, являє собою енергію активації.

Згідно ТАК, передбачається, що між вихідними речовинами та активованим комплексом встановлюється рівновага з константою рівноваги  $K^\ddagger$ :



Активований комплекс розпадається з утворенням продуктів реакції. Швидкість його розпаду, а отже і швидкість утворення продуктів виключно велика, вона пропорційна числу перехідних станів, які руйнуються за одиницю часу в одиниці об'єму:

$$\mathcal{G} = P \cdot [(ABD)^\ddagger]. \quad (5.9)$$

Із статистичної термодинаміки випливає, що  $P$  залежить тільки від температури:

$$P = \frac{k_B T}{h}, \quad (5.10)$$

де  $k_B$  – константа Больцмана;  $T$  – абсолютна температура;  $h$  – стала Планка.

Таким чином, для сталої температури  $P$  має однакове значення для всіх перехідних станів, а швидкість будь якої хімічної реакції залежить тільки від концентрації активованих комплексів:

$$\mathcal{G} = \frac{k_B T}{h} [(ABD)^\ddagger]. \quad (5.11)$$

В свою чергу концентрація активованого комплексу визначається константою рівноваги:

$$[(ABD)^\ddagger] = K^\ddagger [AB][D],$$

звідки швидкість реакції буде дорівнювати:

$$\mathcal{G} = \frac{k_B T}{h} K^\ddagger [AB][D].$$

В свою чергу, згідно закону діючих мас, швидкість реакції становить:

$$\mathcal{G} = k [AB][D].$$

Таким чином, константа швидкості пропорційна константі рівноваги:

$$k = \frac{k_B T}{h} K^\ddagger. \quad (5.12)$$

В свою чергу виразимо  $K^\ddagger$  через стандартну енергію Гіббса утворення активного комплексу ( $\Delta G_0^\ddagger$ ):

$$K^\ddagger = \exp\left(-\frac{\Delta G_0^\ddagger}{RT}\right).$$

З урахуванням рівняння Гіббса-Гельмгольца ( $\Delta G_0^\ddagger = \Delta H_0^\ddagger - T\Delta S_0^\ddagger$ ) отримуємо базове рівняння теорії активованого комплексу:

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H_0^\ddagger}{RT}}, \quad (5.13)$$

де  $\Delta S_0^\ddagger$  - стандартна ентропія активації;  $\Delta H_0^\ddagger$  - стандартна ентальпія (теплота) активації.

Якщо зіставити отримане рівняння з рівнянням Арреніусу ( $k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}$ ), то

$$A = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}}; E_A = \Delta H_0^\ddagger.$$

Таким чином, з теорії активованого комплексу випливає, що швидкість реакції визначається не величиною енергії активації, а зміною вільної енергії Гіббса (Гельмгольца) при утворенні активованого комплексу або перехідного стану.

Для того, щоб отримати фізичний сенс теплоти активації, прологарифмуємо рівняння  $k = \frac{k_B T}{h} K^\ddagger$ :

$$\ln k = \ln \frac{k_B}{h} + \ln T + \ln K^\ddagger,$$

візьмемо похідну за температурою:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{d \ln K^\ddagger}{dT}. \quad (5.14)$$

Запишемо рівняння Арреніусу в диференційному вигляді:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2}. \quad (5.15)$$

Запишемо рівняння ізохори Вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln K_0^\ddagger}{dT} = \frac{\Delta U_0^\ddagger}{RT^2}. \quad (5.16)$$

Підставимо (5.15) та (5.16) в (5.14):

$$\frac{E_A}{RT^2} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta U_0^\ddagger}{RT^2}$$

$$E_A = \Delta U_0^\ddagger + RT \quad (5.17)$$

Перетворимо з урахування першого начала термодинаміки та газового закону:

$$\{\Delta H_0^\ddagger = \Delta U_0^\ddagger + P\Delta V_0^\ddagger\} \Rightarrow \Delta H_0^\ddagger - P\Delta V_0^\ddagger + RT \Rightarrow \{P\Delta V_0^\ddagger = \Delta n^\ddagger RT\} \Rightarrow$$

$$E_A = \Delta H_0^\ddagger + RT - \Delta n^\ddagger RT \quad , \quad (5.18)$$

$$\Delta H_0^\ddagger = E_A - RT + \Delta n^\ddagger RT = E_A + RT(\Delta n^\ddagger - 1)$$

де  $\Delta n^\ddagger$  - зміна кількості газоподібних речовин при утворенні АК.

Якщо в реакцію вступає  $x$  молекул та утворюється при цьому один активований комплекс, то  $\Delta n^\ddagger = 1 - x$ . Таким чином  $x$  – молекулярність, а зв'язок  $E_A$  і  $\Delta H_0^\ddagger$  буде мати вигляд:

$$\Delta H_0^\ddagger = E_A - x \cdot RT$$

$$E_A = \Delta H_0^\ddagger + x \cdot RT \quad (5.19)$$

Підставимо  $\Delta H_0^\ddagger = E_A - x \cdot RT$  в рівняння (5.13), та введемо трансмісійний множник  $\chi$ :

$$k = \chi \frac{k_B T}{h} e^x e^{\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}} e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (5.20)$$

Таким чином, предекспоненційному множнику рівняння Арреніуса, згідно ТАК, відповідає наступний вираз:

$$A = \chi \frac{k_B T}{h} e^x e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \quad (5.21)$$

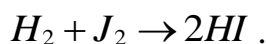
Рівняння ТАК зазвичай доповнюють множником  $\chi$ , який називається *трансмісійним коефіцієнтом* або коефіцієнтом проходження. Він дорівнює частці активованих комплексів, що розпадаються на кінцеві продукти реакції. Для більшості реакцій трансмісійний коефіцієнт близький до одиниці. Для деяких реакцій, де полегшено процес перетворення активованого комплексу на продукти, трансмісійний коефіцієнт значно менше одиниці. Це, наприклад, спостерігається у реакціях, що перебігають з утворенням однієї частки при малих тисках. У однієї частки є більше можливостей знову потрапити до перехідного стану і після цього повернутися до початкового стану.

З урахуванням трансмісійного коефіцієнта основне рівняння теорії перехідного стану має наступний вигляд:

$$k = \chi \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H_0^\ddagger}{RT}} \quad (5.22)$$

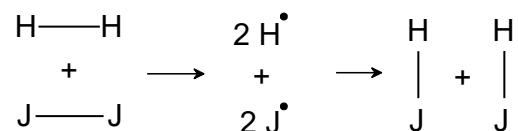
## Ступінь компенсації

Розглянемо реакцію утворення HI в газовій фазі.



Утворення продукту може відбуватися за двома механізмами:

1. Через дисоціацію вихідних речовин на радикали з наступної їх рекомбінацією:



Сумарна енергія дисоціації вихідних речовин при цьому складає

$$\vec{E}_{disc} = \Delta H_{disc,H_2} + \Delta H_{disc,J_2} = 586,6 \text{ кДж/моль}$$

$$\overleftarrow{E}_{disc} = 2\Delta H_{disc,HI} = 603,4 \text{ кДж/моль}$$

2. Через утворення активованого комплексу:

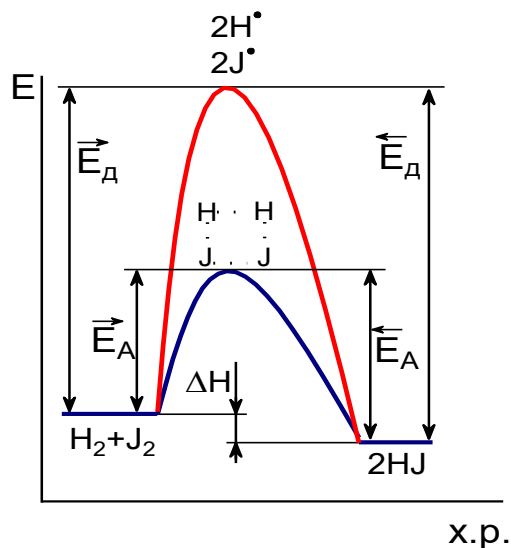
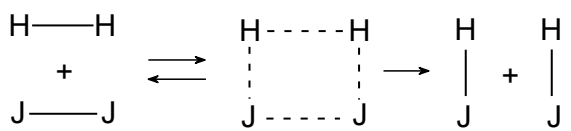


Рис. 5.1. Схематичні енергетичні діаграми реакції  $H_2 + J_2 \rightarrow 2HI$  через утворення АК та через механізм дисоціації.

Ефективні енергії активації в прямому и зворотному напрямках для цієї реакції становлять:

$$\vec{E}_A = 167,6 \text{ кДж/моль}$$

$$\overleftarrow{E}_A = 184,4 \text{ кДж/моль}$$

Звідки тепловий ефект реакції за першим і другим механізмами становить:

$$\Delta H = 586,6 - 603,4 = 167,6 - 184,4 = -16,8 \text{ кДж/моль}.$$

Видно, що утворення активованого комплексу процес більш енергетично вигідний в порівнянні з повним розпадом молекул з руйнуванням хімічних зв'язків. Для більшості реакцій  $E_A$  менша за розрив найслабшого хімічного зв'язку.

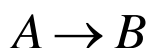
Для кількісної оцінки цього явища використовують величину **ступеня компенсації  $\chi$** :

$$\chi = \frac{E_{\text{дис}} - E_A}{E_{\text{дис}}}. \quad (5.23)$$

Чим більш енергетично вигіднішим буде утворення АК, тим ближчим до одиниці буде **ступень компенсації**. При утворенні активованого комплексу енергія необхідна на розрив старих зв'язків частково компенсується енергією, що виділяється при утворенні нових зв'язків.

### 5.3. Теорія мономолекулярних реакцій

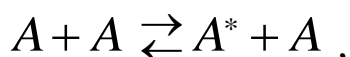
В елементарному акті мономолекулярної реакції приймає участь лише одна молекула. Схематично її представити можна наступним чином:



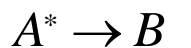
Не зважаючи на таку простоту, пояснити саме такі реакції вкрай важко. Пояснення найшли виходячи із основних положень теорії активних зіткнень.

Швидкість мономолекулярної реакції в газовій фазі згідно з законом діючих мас повинна бути пропорційною до величини парціального тиску (концентрації) у першому ступені. Оскільки активація досягається при зіткненні, а кількість зіткнень прямопропорційна до величини парціального тиску у квадраті. Із цього виходить, що мономолекулярні реакції, як і бімолекулярні повинні мати другий порядок. Однак експериментальні данні вказують на те, що в залежності від тиску (концентрації) мономолекулярні реакції мають як перший так і другий порядок.

Таку поведінку мономолекулярних реакцій пояснив у 1922 р. Ф. Ліндеман. Розглядаючи реакції розпаду речовини А, він виходив з того, що вона повинна мати достатню внутрішню енергію для розриву зв'язку між атомами, і ця енергія є розподіленою по коливальних ступенях свободи. Надлишкова енергія з'являється при співудареннях з однотипними частинками (перша елементарна стадія), частинка переходить в електронно-збудженій стан ( $A^*$ ). Процес активації частинок А перебуває в рівновазі з їх дезактивацією:

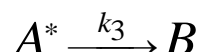
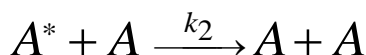
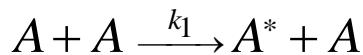


а при розпаді із активних частинок вже утворюються продукти реакції:



Кожен з цих процесів відбувається з певною швидкістю і характеризується своєю константою швидкості. Утворення продукту реакції відбувається за рахунок тих активних молекул, які не встигли зіткнутися і дезактивуватися.

Запишемо механізм мономолекулярної реакції в вигляді трьох стадій:



Після досягнення стаціонарного стану швидкість появи активних частинок (стадія 1 з константою швидкості  $k_1$ ) буде дорівнювати сумі швидкості їх зникнення за рахунок їхньої дезактивації (зворотна стадія 2 з константою швидкості  $k_2$ ) та перетворення у продукт (стадія 3 з константою швидкості  $k_3$ ), тобто

$$v_1 = v_2 + v_3$$

$$k_1[A]^2 = k_2[A^*][A] + k_3[A^*]$$

З останнього співвідношення можна знайти концентрацію активних частинок і визначити швидкість реакції

$$[A^*] = \frac{k_1[A]^2}{k_2[A] + k_3} \quad (5.24)$$

Швидкість утворення продукту, таким чином дорівнює:

$$v = k_3[A^*]. \quad (5.25)$$

Таким чином кінетичне рівняння, яке випливає із теорії мономолекулярних перетворень Ліндемана має наступний вигляд:

$$v = \frac{k_1 k_3 [A]^2}{k_2 [A] + k_3} \quad (5.26)$$

Активні молекули живуть певний час, пов'язаний з імовірністю перетворення їх у продукти. Зіставлення часу життя збудженої частинки з тривалістю зіткнення приводить до припущення про два протилежні випадки, які можуть виявлятися в системі.

Аналіз кінетичного рівняння:

1. У випадках малих концентрацій швидкість умовно можна вважати рівною:



$$v \approx k_1[A]^2 \quad (5.27)$$

Тобто реакція має другий порядок. При малих концентраціях час між зіткненнями молекул настільки значний, що дезактивація майже не відбувається. Розпад молекул на продукти відбувається без ускладнень, а лімітуючою є стадія активації, яка є другого порядку.

2. При значних концентраціях ( $k_2[A] \gg k_3$ ) швидкість мономолекулярної реакції можна вважати рівною:

$$v \approx \frac{k_1 k_3}{k_2} [A] \quad (5.28)$$

Тепер швидкість реакції залежить від концентрації у першому ступені, тобто порядок дорівнює одиниці. Лімітуючою є друга стадія. Утруднення в цій стадії обумовлені тим, що активні молекули часто втрачають свою активність при зіткненнях. Тобто не встигають утворити продукти.

3. При середніх концентраціях мономолекулярна реакція має дробовий порядок між 1 та 2.

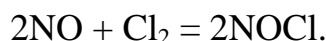
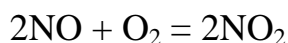
Для газів спостерігається майже така сама картина. При високих тисках зіткнення відбуваються настільки часто, що майже всі частинки у збудженому стані перш ніж перетворитись у продукти реакції встигають дезактивуватись. Швидкість реакції тоді буде пропорційною до величини парціального тиску в першому ступені, тобто проходить за мономолекулярним механізмом. З пониженням тиску час між зіткненнями зростає і може перевищити час життя активної частинки. Тоді більша частина збуджених частинок перетворюється у продукт, а реакція проходить за бімолекулярним механізмом.

Отже, схемою мономолекулярного перетворення Ліндемана можна пояснити механізм процесу активації та причини зміни кінетичного порядку з першого на другий при низьких тисках та малих концентраціях.

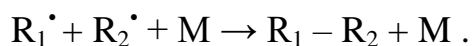
Отож, принципової різниці між моно і бімолекулярними реакціями немає. Залежно від умов (температура, тиск) і властивостей системи (час життя активної частинки) будь який процес, активований подвійними зіткненнями, може проходити за першим і за другим порядком.

#### 5.4. Механізм тримолекулярних реакцій

Реакції за участю оксиду азоту (II), а саме відновлення, окиснення, взаємодії з хлором чи бромом, – найхарактерніші реакції третього порядку:



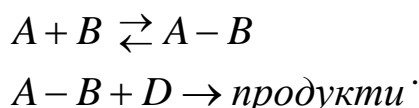
До тримолекулярної реакції належить реакція рекомбінації вільнорадикальних часточок



У реакції беруть участь тільки дві часточки; третя сприяє стабілізації шляхом відведення надлишкової енергії від молекули  $R_1-R_2$ .

Найголовнішою рисою тримолекулярних реакцій є те, що для них характерний від'ємний температурний коефіцієнт.

Першу спробу пояснення особливостей тримолекулярних реакцій зробив Т. Траутц, який запропонував розглядати всі тримолекулярні реакції як двостадійні. Перша стадія, коли утворюється проміжна речовина, є рівноважною. Друга стадія визначає швидкість реакції загалом і полягає у взаємодії проміжної речовини з другою молекулою:



Із зростанням температури рівновага реакції зсувається в бік дисоціації проміжного продукту. Цим можна пояснити факт зменшення швидкості реакції з підвищенням температури внаслідок зменшення концентрації вихідної речовини.

Отже, швидкість тримолекулярних реакцій можна інтерпретувати на основі теорії активних зіткнень. Складність полягає в тому, що одночасна миттєва зустріч трьох частинок – подія вкрай малоїмовірна. Акт зіткнення треба дещо розтягнути в часі і розглядати як остаточну тривалість перебування центру маси третьої частинки в деякому уявному шарі, обмеженому поверхнями сфер з радіусами  $\sigma_{AB}$  і  $\sigma_{AB} + \delta$  і спільним центром. Однак параметр  $\delta$  невизначений, що значно ускладнює розрахунок константи швидкості.

Якщо взяти за основу теорію ідеальних газів, то кількість подвійних зіткнень пропорційна до величини тиску у квадраті, тоді як кількість потрійних зіткнень – у кубі. При малих і великих тисках переважно відбуваються подвійні зіткнення, а при великих тисках значною є кількість потрійних зіткнень. Саме зростанням кількості потрійних зіткнень при великому зовнішньому тиску пояснюються деякі тримолекулярні реакції і граничні явища (третя межа ланцюгового спалаху) в розгалужених ланцюгових процесах.

## 5.5. Особливості перебігу реакцій у розчинах

З погляду фізики рідкий стан характеризується незрівнянно меншим вільним об'ємом, тобто об'ємом незайнятим частинками, порівняно з газами. Частинки розчинника беруть участь у зіткненнях, тому кількість зіткнень при однакових концентраціях у газовій фазі і в розчині зростає приблизно на три порядки. Оскільки швидкість реакції пропорційна кількості зіткнень між частинами, то при суто механічному підході швидкість реакції в розчині повинна зростати на таку саму величину. Однак це відбувається не завжди, бо прискорюється не лише активація частинок, але також їхня дезактивація. Крім того, розчинник не є інертною фазою, а має певні кислотно-основні властивості, величину діелектричної сталої, електронегативність, здатність

утворювати водневі зв'язки тощо. Внаслідок існуючої взаємодії між частинками розчинника і частинками реагентів змінюється їхня реакційна здатність, що призводить до зміни швидкості реакції та механізму її перебігу. Якщо розглядати розчинник як деяке однорідне ізотропне середовище, що характеризується макроскопічними параметрами (діелектрична проникність, показник заломлення, в'язкість тощо), то взаємодію між компонентами розчину прийнято називати неспецифічною сольватацією. Конкретні особливості молекул розчинника тут не враховуються. З іншого боку, коли молекули розчинника утворюють з частинками розчиненої речовини певні комплекси за рахунок електростатичної чи донорно-акцепторної взаємодії, то маємо випадок специфічної сольватації. За швидкістю перебігу реакції в розчині можна поділити на дуже швидкі, швидкі, «нормальної швидкості» та повільні.

Дуже швидкі реакції відбуваються за участю іонів без розриву ковалентних зв'язків. Електростатична взаємодія між іонами є визначальним фактором для цих реакцій. Швидкість таких реакцій залежить насамперед від швидкості підведення реагуючих речовин одна до одної в результаті перемішування, конвекції чи дифузії. Константа швидкості для реакцій цього типу набуває значення в межах від  $10^{10}$  до  $10^{11}$ .

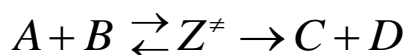
Константи швидкості швидких реакцій, коли все-таки відбувається зміна ковалентних зв'язків, становить величину порядку  $10^{10}$ , а стеричний множник може набувати значень від 10 до  $10^8$ . Прикладом швидкої реакції є взаємодія амонійного катіона з аніоном гідроксилу.

Реакції «нормальної швидкості» – це взаємодія між полярними молекулами або між полярними молекулами й іонами. Константа швидкості для таких реакцій не перевищує 10, стеричний множник набуває значень близьких до одиниці. Реакція омилення складних ефірів відбувається як «нормальної швидкості».

«Повільні» реакції виявив наприкінці минулого століття Н. Меншуткін. Реакція утворення четвертинних амонійних солей і є типовим прикладом «повільних» реакцій. Для цього типу реакцій характерні низькі значення стеричного множника, величина якого сягає аж до  $10^{-10}$ – $10^{-6}$ .

Розглянемо деякі особливості реакцій у розчинах з точки зору теорії активованого комплексу.

Розглянемо реакцію у розчині, що проходить через стадію утворення активованого комплексу  $Z^\ddagger$ , який перебуває у стані квазірівноваги з вихідними реагентами



Немає підстав вважати, що така система є ідеальною, тому у вираз для константи рівноваги повинні входити активності учасників реакції

$$K_a^\ddagger = \frac{a_{Z^\ddagger}}{a_A \cdot a_B} \quad (5.29)$$

з урахуванням того, що  $a = \gamma \cdot C$ , де  $\gamma$  - коефіцієнт активності, запишемо:

$$K_a^\ddagger = K^\ddagger \frac{\gamma_{Z^\ddagger}}{\gamma_A \cdot \gamma_B}, \quad (5.30)$$

$$K^\ddagger = K_a^\ddagger \frac{\gamma_A \cdot \gamma_B}{\gamma_{Z^\ddagger}}. \quad (5.31)$$

Підставимо останнє рівняння до рівняння теорії активованого комплексу:

$$k = \chi \frac{k_B T}{h} K_a^\ddagger \frac{\gamma_A \cdot \gamma_B}{\gamma_{Z^\ddagger}} \quad (5.32)$$

де  $k_B$  – константа Больцмана,  $h$  – електрична постійна Планка,  $\chi$  - стеричний фактор (множник).

При умові ідеальності в системі (відсутні будь які взаємодії між розчиненою речовиною і розчинником), коефіцієнти активності будуть дорівнювати 1. Тоді

$$k_0 = \chi \frac{k_B T}{h} K_a^\ddagger \quad \text{або} \quad k = k_0 \frac{\gamma_A \cdot \gamma_B}{\gamma_{Z^\ddagger}} \quad (5.33)$$

де  $k_0$  – константа швидкості при безмежному розведенні, коли коефіцієнти активності дорівнюють одиниці.

Рівняння, яке вивели Бренстед і, незалежно від нього, Б'єррум відповідно у 1922 та 1924 рр., лише загально розкриває відмінність реакцій у розчині від реакцій у газовій фазі. Газову фазу (ГФ) вважають умовно ідеальною. Тоді

$$k = k_{ГФ} \frac{\gamma_A \cdot \gamma_B}{\gamma_{Z^\ddagger}}.$$

Якщо припустити, що  $\gamma_A \approx \gamma_B \approx \gamma_{Z^\ddagger} \approx \gamma$ , то для бімолекулярних реакцій можна записати:

$$k = \gamma \cdot k_{ГФ} \quad (5.34)$$

Якщо  $\gamma > 1$  (наприклад, для погано розчинних газів  $\gamma$  може досягати 100), то швидкість бімолекулярної реакції в розчині буде значно більшою ніж у газовій фазі.

А для мономолекулярних  $k \approx k_{ГФ}$ , таким чином швидкості мономолекулярних реакцій в розчині та газовій фазі будуть порівняними.

Якщо ж процес відбувається в розчинах електролітів то треба враховувати теорію Дебая-Хюккеля (теорію сильних електролітів):

$$\lg \frac{k}{k_0} = 1,018 Z_A Z_B \sqrt{I}, \quad (5.35)$$

де  $I$  – іона сила розчину,  $Z_A$  і  $Z_B$  – заряди реагуючих іонів.

Залежність  $\lg k/k_0$  від  $\sqrt{I}$  є лінійною. Класичним підтвердженням цього є експериментальні дані, одержані для розбавлених розчинів іонних реагентів. У цьому випадку кутові коефіцієнти прямої близькі до добутку зарядів  $Z_A Z_B$ . Рівняння справджується у деяких випадках при значеннях іонної сили  $\sim 1$ , при вищих значеннях  $I$  експериментальні залежності не досягають теоретичних значень кутових коефіцієнтів. Очевидно, що це може бути пов'язано зі специфічною сольватацією або з іншими причинами, коли з теорії Дебая–Гюккеля отримуємо неправильні значення коефіцієнтів активності.

Таким чином, з теорії активованого комплексу впливає наступне:

якщо в бімолекулярній реакції у розчині беруть участь два іони з однаковими за рядами ( $Z_A Z_B > 0$ ), то  $\lg k/k_0 > 0$  і константа швидкості реакції збільшується з ростом іонної сили розчину;

якщо ж заряди іонів протилежні за знаком ( $Z_A Z_B < 0$ ), то  $\lg k/k_0 < 0$  і константа швидкості зменшується зі збільшенням іонної сили;

якщо відбувається взаємодія нейтральних молекул, то добуток  $Z_A Z_B = 0$  – зміна іонної сили практично не впливатиме на швидкість реакції.

Вплив іонної сили розчину на константу швидкості реакції за участю заряджених реагентів називають *первинним сольовим ефектом*. Проте швидкість реакції може змінюватися не тільки внаслідок зміни константи швидкості, а й в результаті зміни концентрації одного з заряджених реагентів після зміни ступеня дисоціації одного з реагентів у присутності стороннього електроліту. Такі явища простежуються у випадку слабких електролітів і їх називають *вторинним сольовим ефектом*. Цей ефект виявляється, наприклад, у зменшенні каталітичної дії оцтової кислоти на швидкість інверсії тростинного цукру у присутності ацетатів лужних металів. Введення в реакційну суміш іонізованих домішок впливає на швидкість реакції іонів з нейтральними молекулами, а також між полярними молекулами. Причиною цього є вплив заряджених частинок (іонів) на поляризацію молекул.

## 6. ОСОБЛИВОСТІ ЛАНЦЮГОВИХ РЕАКЦІЙ

*Ланцюговими реакціями називаються хімічні процеси, що перебігають через велику кількість регулярно повторюваних елементарних реакцій за участю радикалів, атомів або інших активних часточок, які зникають і знову утворюються в елементарних стадіях.*

Вільним радикалом називається нестійка частинка, що утворюється з молекули при розриві однієї або декількох хімічних зв'язків і має один або декілька неспарених електронів, що визначають високу хімічну активність радикалів ( $H^\bullet$ ,  $Cl^\bullet$ ,  $OH^\bullet$ ,  $CH_3^\bullet$  та ін.).

В таких хімічних реакціях виникнення активної частинки ініціює велику кількість наступних перетворень внаслідок регенерації активної частинки в кожному наступному акті реакції. Тому віднесення ланцюгових реакцій до послідовних досить умовне, бо навіть суто механічний підрахунок кількості стадій засвідчує, що їх є значно більше, ніж у простої послідовної реакції.

Феномен ланцюгових реакцій досить поширений й охоплює важливі технологічні процеси, такі як реакції горіння і повільного окиснення в газовій фазі, реакції за участю насичених і ненасичених вуглеводнів, фотохімічні реакції, реакції поділу ядер радіоактивних елементів тощо. Ланцюгові реакції мають низку інших особливостей.

Особливості ланцюгових реакцій:

- швидкість ланцюгової реакції в газовій фазі значною мірою визначається величиною співвідношення величини поверхні реакційного посуду до його об'єму  $s/V$ . Залежність швидкості реакції від величини цього співвідношення є першою ознакою ланцюгового характеру реакції;

- швидкість ланцюгової реакції дуже чутлива до наявності в реакційній суміші сторонніх речовин (домішок);

- швидкість ланцюгової реакції залежить від розміру, матеріалу і форми реакційної посудини.

Активні часточки, що утворюються на первинних стадіях зазвичай мають дуже велику реакційну здатність. Тому якщо ланцюгова реакція розпочалась, то як правило відбувається до тих пір, поки не зникнуть за якимись обставинами всі активні часточки.

Ланцюгові реакції включають кілька стадій:

1. *Стадія ініціювання* (зародження ланцюга). В цих стадіях утворюються первинні активні часточки.

Шляхів утворення активних частинок досить багато. Вони можуть утворюватися під дією світла, термічної дисоціації, електричного розряду, рентгенівського опромінення і т. ін. Активні частинки можуть утворюватися при дії на менш стійкі або стабільні речовини – *ініціатори* –

високоенергетичного випромінювання або тепла. В результаті з них утворюються активні частинки, які дають початок кінетичним ланцюгам. Прикладом нестійких речовин, які часто використовують як ініціатори в реакції полімеризації ненасичених сполук, є пероксид бензоїлу та азоізобутиронітрил. Нагрівання до порівняно невеликих температур або опромінення призводить до їхнього розкладу з утворенням двох вільних радикалів. Ініціаторами можуть бути також деякі хімічно активні гази, які мають неспарений електрон, як то NO чи NO<sub>2</sub>, або досить легко також дисоціюють на вільні атоми чи радикали.

2. *Розвиток або зростання ланцюга.* Ці стадії відбуваються за участі активних часточок. В елементарних реакціях вони як зникають так і утворюються нові. При чому такі стадії повторюються безліч разів.

3. *Обрив ланцюга.* У результаті перебігу елементарної реакції обриву ланцюга вільнорадикальні частинки зникають.



Деактивація може відбуватися в результаті зіткнення двох радикалів. Однак обрив ланцюга в результаті подвійних зіткнень відбувається рідко. Оскільки утворювана молекула має значну енергію, яку потрібно віддати іншій, бажано важкій, частинці (наприклад, атомарний Pb є регулятором швидкості горіння кисень-бензинової суміші в двигуні внутрішнього згорання). Роль цієї частинки може виконувати стінка посудини, в якій відбувається процес. Обрив ланцюга також може відбуватися за рахунок *дезактивації* активної часточки на стінках посудини. Цим пояснюється залежність швидкості реакції від матеріалу посудини. Так наприклад, відомо, що нанесення на стінки реактора парафіну збільшує швидкість ланцюгових реакцій.

Розрізняють *нерозгалужені* та *розгалужені* ланцюгові реакції.

### 6.1. Нерозгалужені ланцюгові реакції

Особливість нерозгалужених – що в ході реакції продовження ланцюга одна вільнорадикальна частинка породжує не більше, ніж один вільний радикал.

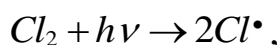
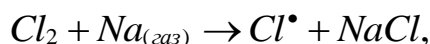
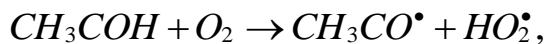


Як приклад нерозгалуженої ланцюгової реакції розглянемо реакцію взаємодії Cl<sub>2</sub> і H<sub>2</sub> на світлі (у темряві практично не взаємодіють).

На відміну від звичайних бімолекулярних реакцій фотохімічний синтез HCl має ту особливість, що в результаті поглинання одного кванта світла утворюється не дві молекули, а тисячі. Іншими словами, в результаті акту поглинання кванта світла відбувається “ланцюг” реакцій.

1. *Зародження ланцюга.* У суміші  $H_2$  і  $Cl_2$  у газоподібному стані молекули  $Cl_2$  можуть частково дисоціювати на атоми.

Атомарний хлор – радикальна частка, може бути ініціатором ланцюгової реакції. Ініціювання може здійснюватися світлом, рентгенівським опромінюванням, термічною (тепловою) енергією, іонами або каталізаторами, при взаємодії зі сторонніми речовинами, стінками посудини і та ін.



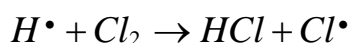
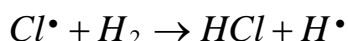
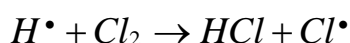
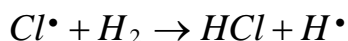
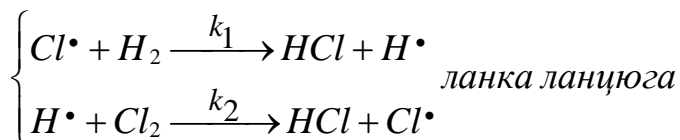
де  $h\nu$  - квант світла.

Швидкість зародження ланцюга ( $\mathcal{G}_0$ ) пропорційна концентрації  $Cl_2$ :

$$\mathcal{G}_0 = k_0 \cdot C_{Cl_2}. \quad (6.1)$$

Константа швидкості реакції ( $k_0$ ) залежить від інтенсивності освітлення.

2. *Розвиток ланцюга* – це послідовність елементарних актів, що йдуть один за одним – циклів регенерації.



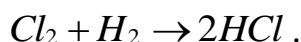
\*\*\*\*\*

\*\*\*\*\*

$$\mathcal{G}_1 = k_1 \cdot C_{Cl^\bullet} \cdot C_{H_2} \quad (6.2)$$

$$\mathcal{G}_2 = k_2 \cdot C_{H^\bullet} \cdot C_{Cl_2} \quad (6.3)$$

Сумарна реакція в ланці ланцюга:



На цій стадії, що є *лімітуючою*, проміжні продукти реагують з вихідними речовинами. Стадія розвитку в ланцюгових реакціях повторюється багаторазово, що приводить до утворення великої кількості кінцевих і проміжних продуктів.



Сукупність послідовних реакцій продовження ланцюга, з багаторазового повторення якого складається ланцюговий процес, називається *довжиною ланцюга*.

В залежності від особливостей *стадії розвитку ланцюга* ланцюгові реакції розподіляються на 2 групи:

- *нерозгалужені* ланцюгові реакції, коли в процесі розвитку ланцюга число вільнорадикальних частинок у ланці ланцюга залишається постійним;
- *розгалужені* ланцюгові реакції, коли розвиток ланцюга йде зі збільшенням кількості вільнорадикальних частинок у ланці ланцюга.

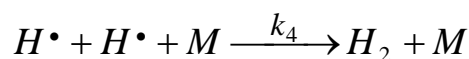
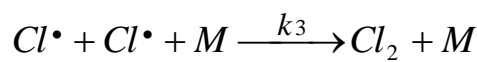
Середня довжина ланцюга ( $n$ ) може бути також визначена із співвідношення:

$$n = \frac{\mathcal{G}}{\mathcal{G}_0}, \quad (6.4)$$

де  $\mathcal{G}$  – швидкість утворення продуктів реакції;  $\mathcal{G}_0$  – швидкість зародження ланцюга.

Ланцюг має кінцеву довжину через наявність процесу обриву.

3. *Обрив ланцюга* може відбуватися в результаті зіткнення радикальних часток зі важкою частинкою або зі стінками реактора:



$$\mathcal{G}_3 = k_3 \cdot C_{Cl\cdot}^2 \cdot C_M$$

$$\mathcal{G}_4 = k_4 \cdot C_{H\cdot}^2 \cdot C_M. \quad (6.5)$$

На цій стадії відбувається остаточна втрата проміжних продуктів або їх руйнування. Внаслідок цього реакція припиняється. Швидкість цієї стадії залежить від концентрації «важких» часточок М в об'ємі.

Якщо дезактивація відбувається на стінках реактора, то кінетичні рівняння будуть мати вигляд:

$$\mathcal{G}_3 = k_3 \cdot C_{Cl\cdot}^2, \quad (6.6)$$

$$\mathcal{G}_4 = k_4 \cdot C_{H\cdot}^2. \quad (6.7)$$

З огляду на складність механізму ланцюгових реакцій, їхню швидкість не можна точно виразити за допомогою одного рівняння з фіксованими стехіометричними коефіцієнтами. Це пов'язано насамперед з тим, що ланцюговим реакціям властивий змінний кінетичний порядок. Крім того, в результаті реакції обриву ланцюга можуть утворюватися деякі побічні речовини. Оскільки співвідношення між вихідними речовинами і продуктами

хімічної реакції складні, то при визначенні швидкості треба точно зазначати компонент, за яким вона визначається. Однак при великих довжинах кінетичного ланцюга швидкості ланцюгової реакції за окремими компонентами практично не відрізняються і реакцію тоді можна описати одним стехіометричним рівнянням. Оскільки кожен акт зародження ланцюга зумовлює появу  $n$  ланок вихідної речовини, то швидкість ланцюгової реакції буде дорівнювати добутку швидкості зародження ланцюга і його довжини. Тобто основними факторами, які визначають швидкість ланцюгової реакції, є:

- наявність у реакційній суміші речовин, здатних при розкладенні утворювати вільні радикали або атоми;
- дія високоенергетичного випромінювання (світло, іонізуюче випромінювання), великих механічних навантажень, ультразвуку та ін.;
- наявність у реакційній суміші інгібіторів;
- форма і фізичні розміри реактора та матеріал, з якого він виготовлений.

Зазвичай кінетичний аналіз ланцюгових реакцій проводять на основі принципу квазістаціонарності. А саме використовують метод стаціонарних концентрацій Боденштейна.

Наприклад, процес синтезу HCl можна описати п'ятьма рівняннями:

$$\mathcal{G}_0 = k_0 \cdot C_{Cl_2}$$

$$\mathcal{G}_1 = k_1 \cdot C_{Cl\cdot} \cdot C_{H_2} \quad \mathcal{G}_2 = k_2 \cdot C_{H\cdot} \cdot C_{Cl_2}$$

$$\mathcal{G}_3 = k_3 \cdot C_{Cl\cdot}^2 \quad \mathcal{G}_4 = k_4 \cdot C_{H\cdot}^2$$

При досить довгому ланцюзі, тобто починаючи з деякого часу  $t$ , швидкість реакції за  $H_2$  ( $\mathcal{G}_1$ ) повинна дорівнювати швидкості реакції за  $Cl_2$  ( $\mathcal{G}_2$ ).

Виходячи із методу *квазістаціонарних концентрацій Боденштейна* концентрація радикалів дуже мала, та практично не змінюються у часі  $C_{Cl\cdot}$  та  $C_{H\cdot} \approx const$ . Для  $H\cdot$  можна записати:

$$\frac{dC_{H\cdot}}{dt} = \mathcal{G}_1 - \mathcal{G}_2 \approx 0,$$

$$\mathcal{G}_1 = \mathcal{G}_2,$$

$$k_1 \cdot C_{Cl\cdot} \cdot C_{H_2} = k_2 \cdot C_{H\cdot} \cdot C_{Cl_2}$$

$$C_{H\cdot} = \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{C_{H_2}}{C_{Cl_2}} C_{Cl\cdot}$$

В свою чергу для  $Cl\cdot$  можна записати:

$$\frac{dC_{Cl\cdot}}{dt} = \mathcal{G}_0 - \mathcal{G}_1 + \mathcal{G}_2 - \mathcal{G}_3 \approx 0$$

так як  $\mathcal{G}_1 = \mathcal{G}_2$ , то  $\mathcal{G}_0 = \mathcal{G}_3$ ;

$$C_{Cl\cdot} = \left( \frac{k_0}{k_3} \cdot C_{Cl_2} \right)^{1/2}$$

$$C_{H\cdot} = \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{C_{H_2}}{C_{Cl_2}} \left( \frac{k_0}{k_3} \cdot C_{Cl_2} \right)^{1/2}$$

Таким чином, для нерозгалужених ланцюгових реакцій в результаті елементарних стадій, що складають ланку ланцюга, утвориться і зникне рівне число радикалів.

Загальна швидкість реакції становить:

$$\begin{aligned} \mathcal{G} &= \frac{dC_{HCl}}{dt} = -\frac{dC_{Cl_2}}{dt} = -\frac{dC_{H_2}}{dt} = \mathcal{G}_1 + \mathcal{G}_2 = k_1 \cdot C_{Cl\cdot} \cdot C_{H_2} + k_2 \cdot C_{H\cdot} \cdot C_{Cl_2} = \\ &= k_1 \cdot \left( \frac{k_0}{k_3} \cdot C_{Cl_2} \right)^{1/2} \cdot C_{H_2} + k_2 \cdot \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{C_{H_2}}{C_{Cl_2}} \left( \frac{k_0}{k_3} \cdot C_{Cl_2} \right)^{1/2} \cdot C_{Cl_2} = \\ &= 2k_1 \cdot \left( \frac{k_0}{k_3} \right)^{1/2} \cdot C_{Cl_2}^{1/2} \cdot C_{H_2} \end{aligned}$$

$$2k_1 \cdot \left( \frac{k_0}{k_3} \right)^{1/2} = K$$

$$\mathcal{G} = K \cdot C_{Cl_2}^{1/2} \cdot C_{H_2}$$

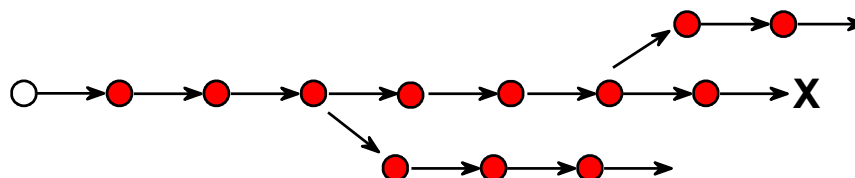
Виходячи із кінетичного рівняння, яке було одержано з використанням методу стаціонарних концентрацій Боденштейна, нерозгалужена ланцюгова реакція  $Cl_2 + H_2 \rightarrow 2HCl$  має загальний дрібний порядок  $n=1,5$ , в свою чергу порядок за  $H_2$  є першим, а за  $Cl_2$  дрібним 0,5.

## 6.2. Розгалужені ланцюгові реакції

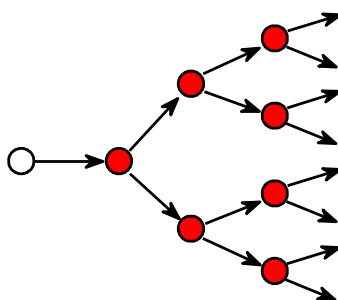
В результаті перебігу одного елементарного акту деяких ланцюгових реакцій утворюються дві частинки або більше. Такі процеси характеризують як розгалужені ланцюгові реакції. В цьому випадку кількість активних центрів у початковий період зростає лавиноподібно. Подібно збільшується швидкість реакції. Коли концентрація вихідних речовин зменшиться, то швидкість починає спадати згідно з основним постулатом хімічної кінетики. Розрізняють

два види розгалужених реакцій – з густорозгалуженими та рідкорозгалуженими ланцюгами.

Якщо розгалуження відбувається не в кожному елементарному акті, то така реакція належить до ланцюгових процесів з *рідкорозгалуженим ланцюгом* або називають *розгалуженими ланцюговими реакціями*. Прикладом реакції цього типу є реакція окиснення водню при високих тисках і температурі 500<sup>0</sup>С.

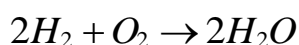


Густорозгалужені ланцюги виникають тоді, коли в одному елементарному акті хімічного перетворення утворюються два радикали або атоми з неспареними електронами. Такі процеси мають назву «*суцільно розгалужені ланцюгові реакції*». Радикали утворюються при взаємодії з молекулами в основному стані. Прикладом реакції з густорозгалуженими ланцюгами є та сама реакція окиснення водню, але при низькому тиску і температурі 900<sup>0</sup>С.

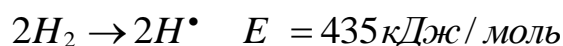


Прикладами розгалужених процесів також можуть слугувати ядерні реакції або численні реакції окиснення:  $H_2 + O_2$ ;  $PH_3 + O_2$ ;  $Si_4 + O_2$  та ін. У цих випадках механізм реакції ускладнюється за рахунок появи додаткової стадії – розгалуження ланцюга.

Розглянемо розгалужені ланцюгові процеси на прикладі реакції окиснення водню:

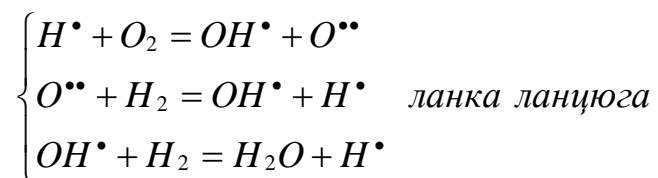


*I стадія.* Зародження ланцюга:



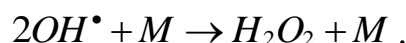
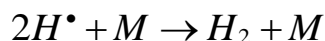
Реакція частково перебігає за другим рівнянням при наявності у вихідній воднево-кисневій суміші пари води.

2 стадія. Розгалуження (продовження) ланцюга:



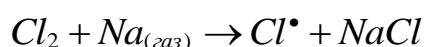
Атом кисню має два валентних неспарених електрони на  $2p_y$  і  $2p_z$  – орбіталях. На кожен вихідний радикал  $H^{\bullet}$  у ланці ланцюга виходить два радикали  $H^{\bullet}$  та один радикал  $OH^{\bullet}$ .

3 стадія. Обрив ланцюга:



Швидкість ланцюгової реакції може бути значно збільшена при дії малих добавок речовин, здатних утворювати радикали і збільшувати швидкість зародження ланцюгів.

Наприклад, при додаванні до суміші водню і хлору, що знаходиться в темряві (відсутність фотоактивації), невеликої кількості пари натрію, починається бурхлива взаємодія вихідних речовин внаслідок ініціювання ланцюгової реакції радикалами  $Cl^{\bullet}$ , що з'являються в процесі:



Атом натрію має один валентний неспарений електрон на 3s-орбіталі.

Додавання спеціальних речовин (сповільнювачів або інгібіторів) приводить до обриву ланцюгів і сильному уповільненню або повній зупинці ланцюгової реакції. Наприклад, додаванням антидитанаційних домішок в бензин (тетраетил свинець, метил-третбутиловий етер та ін.) регулюють швидкість горіння кисень-бензинової суміші в циліндрах двигунів внутрішнього згорання для зменшення вірогідності виникнення або повного виключення **детонації** (горіння з надвисокою, швидкістю – *вибух* або *ланцюговий спалах*).

В розгалужених реакціях повна відсутність реакції може змінитися на вибухове проходження процесу. Різде збільшення швидкості реакції в результаті прогресуючого наростання концентрації вільних радикалів при постійній температурі називається **ланцюговим спалахом**. Ланцюговий спалах це характеристика, притаманна всім розгалуженим ланцюговим реакціям.

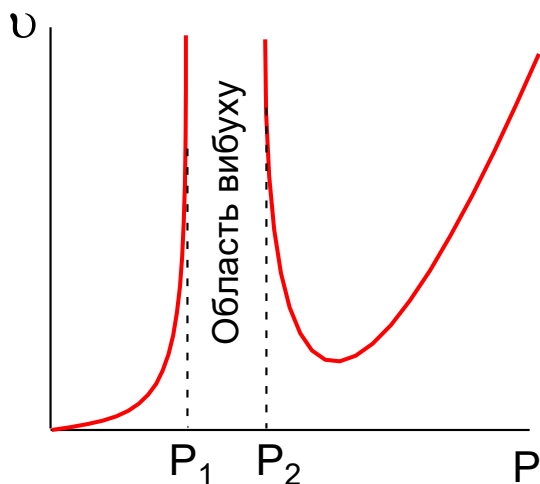


Рис. 6.1. Залежність швидкості ланцюгових реакцій від тиску

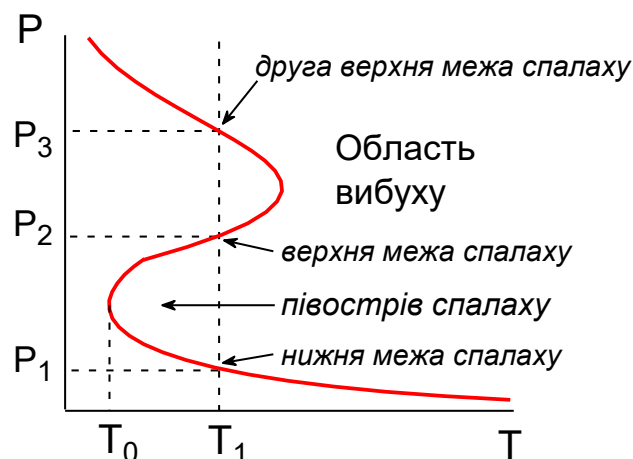


Рис. 6.2. Вплив температури на межі спалаху

Ланцюгові реакції мають ту особливість, що протягом перебігу таких процесів їхня швидкість може досить різко змінюватися навіть при незначній зміні умов. Такі явища в хімічній кінетиці називають *граничними або критичними явищами*. Причина різкої зміни сумарної швидкості ланцюгової реакції криється у зміні співвідношення швидкостей елементарних реакцій розгалуження і обриву. Стаціонарний режим установлюється тоді, коли швидкість обриву ланцюга перевищує швидкість його розгалуження, тобто швидкість реакції загалом незначна. Коли ж швидкість елементарної реакції розгалуження більша від швидкості обриву, то відбувається лавиноподібне наростання кількості активних частинок (вільних радикалів) і, як результат, реакція самоприскорюється, закінчуючись ланцюговим **вибухом** (або **спалахом** чи **самозапалюванням**) реакційної суміші. Перехід від умови стаціонарності може відбуватися при незначних змінах тиску, температури, складу чи об'єму реакційної суміші, а також стану стінок реактора. Значення параметра, при якому відбувається перехід від одного режиму до іншого, найчастіше це тиск і температура, називають *межею спалаху*. Існує *верхня* ( $P_2$ ) і *нижня* ( $P_1$ ) *межа самозапалювання* або вибуху. Нижче температури  $T_0$  *самозапалювання* не настає ні за яких тисків.

Ланцюговий спалах простежується тільки всередині так званого **півострова спалаху**, який обмежується певною температурою і тиском. За його межами реакція відбувається повільно або ж припиняється взагалі. Досягнути зони спалаху можна при підвищенні температури, або при зниженні тиску, що на перший погляд видається дивним. Тому Боденштейн спершу вважав ці спостереження помилковими. Лише значно пізніше Хіншельвуд виявив верхню межу спалаху, тоді діаграма самозапалювання набула завершеного вигляду.

Однак навіть в області спалаху швидка реакція починається не відразу, а через деякий час, який називають *періодом індукції*. Його тривалість для реакції

окиснення водню становить десяті долі секунди. Строгіше період індукції характеризує час, протягом якого концентрація проміжного продукту (активних центрів реакції) збільшується в  $e$  кількість разів. На практиці періодом індукції вважають умовну величину – час, протягом якого швидкість процесу переходить від незначної не вимірювальної величини до значно більшої, яку вже можна виміряти.

Для нижньої межі особливе значення мають обриви на стінках посудини. Тому нижня межа самозапалювання залежить від матеріалу і розмірів реактора, але практично не залежить від температури.

Верхня ж межа самозапалювання практично не залежить від форми реактора, але значно змінюється з температурою і присутністю домішок.

Експериментальний досвід довів, що для деяких систем, наприклад, для реакції окиснення  $H_2S$ , існує також *третя межа спалаху* ( $P_3$ ), після переходу до якої знову починається інтенсивне самозапалювання в результаті розвитку розгалужених ланцюгових процесів. Це можливо в тих випадках, коли на стінках реактора замість обриву ланцюгів відбувається утворення нових радикалів у результаті реакцій вільних радикалів з адсорбованими молекулами. Інша можливість полягає в тому, що при високих тисках стають можливими потрійні співударі, які призводять до зародження ланцюга. Однак найчастіше третя межа має суто теплову природу, тобто пов'язана з так званим тепловим вибухом або тепловим спалахом.

### 6.3. Імовірнісна теорія кінетики ланцюгових реакцій.

У розвитку теорій розгалужених ланцюгових реакцій основний внесок було внесено школами Семенова (СРСР) та Хіншельвуда (Англія).

Розглянемо спрощений варіант опису кінетики ланцюгових реакцій. введемо такі позначення:

$\tau$  – час тривалості елементарного акта;

$\nu$  – середня кількість ланок ланцюга, або, інакше кажучи, число елементарних актів реакції, які викликає одна елементарна часточка, що спочатку виникла якимось незалежним шляхом (зародження ланцюга);

$n_0$  – це кількість виникаючих активних частинок під впливом зовнішнього на одиницю часу в одиниці обсягу, інакше кажучи, швидкість зародження ланцюга, яка є постійною;

$n$  – концентрація активних частинок, які існують в реакційній суміші в даний момент часу;

$\beta$  – ймовірність обриву ланцюга (величина, обернена до середньої кількості ланок ланцюга).

$\delta$  – ймовірність розгалуження ланцюга. При цьому  $(\beta - \delta)$  – розгалуження ланцюга (подовження) зменшує вірогідність її обриву.

$n\tau$  – добуток визначатиме середній час розвитку ланцюга, або час від моменту зародження ланцюга (активної частки) до його обриву (загибелі активної частки).

Швидкість зникнення активних частинок для нерозгалужених ланцюгових реакцій дорівнює відношенню числа цих частинок до часу життя. Якщо в момент часу  $t$  є  $n$  активних часточок, то через час  $\nu\tau$  вони зникнуть, а швидкість буде:

$$\frac{n}{\nu\tau} = \beta \frac{n}{\tau}. \quad (6.8)$$

Швидкість зміни концентрації активних часточок становить:

$$\frac{dn}{dt} = \mathcal{G}_0 - (\beta - \delta) \frac{n}{\tau} \quad (6.9)$$

Перетворимо рівняння та проінтегруємо його:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{\mathcal{G}_0\tau - (\beta - \delta)n}{\tau} \quad (6.10)$$

$$\frac{dn}{\mathcal{G}_0\tau - (\beta - \delta)n} = \frac{dt}{\tau} \quad (6.11)$$

Після вирішення цього диференціального рівняння та інтегрування від  $\mathcal{G}_0\tau$  до  $\mathcal{G}_0\tau - (\beta - \delta)n$  отримаємо:

$$n = \frac{\mathcal{G}_0\tau}{\beta - \delta} \left( 1 - e^{-\frac{\beta - \delta}{\tau}t} \right). \quad (6.12)$$

Так як кожна активна часточка в кожному елементарному акті взаємодії за час  $\tau$  призводить до утворення продукту реакції та регенерується для подальшого розвитку реакції, тоді швидкість ланцюгової реакції можна виразити як:

$$\mathcal{G} = \frac{n}{\tau} = \frac{\mathcal{G}_0}{\beta - \delta} \left( 1 - e^{-\frac{\beta - \delta}{\tau}t} \right) \quad (6.13)$$

Проаналізуємо отримане кінетичне рівняння вірогіднісної теорії кінетики ланцюгових реакцій.

1. якщо  $\delta = 0$ , то для нерозгалуженої ланцюгової реакції отримаємо:

$$\mathcal{G} = \frac{\mathcal{G}_0}{\beta} \left( 1 - e^{-\frac{\beta - \delta}{\tau}t} \right) = \nu\mathcal{G}_0 \left( 1 - e^{-\frac{\beta - \delta}{\tau}t} \right) \quad (6.14)$$



при  $t \rightarrow \infty$  швидкість реакції прагне до  $\mathcal{G} \rightarrow \nu \mathcal{G}_0 = const$ , тобто швидкість в  $V$  разів вища за швидкість утворення активних часточок.

2. Вірогідність розгалуження менша за вірогідність обриву цепі  $0 < \delta < \beta$ ,  $\beta - \delta > 0$ . При  $t \rightarrow \infty$  швидкість реакції прагне до  $\mathcal{G} \rightarrow \frac{\mathcal{G}_0}{\beta - \delta} = const$ , так само, як і у випадку нерозгалуженого ланцюга (реакція перебігає у стаціонарному (контрольованому) режимі).

3. Ймовірність розгалуження більша за ймовірність обриву ланцюга ( $\delta > \beta$ )

$$\mathcal{G} = \frac{\mathcal{G}_0}{\delta - \beta} \left( e^{\frac{\beta - \delta}{\tau} t} - 1 \right) \quad (6.15)$$

В цьому випадку при  $t \rightarrow \infty$  швидкість реакції необмежено збільшується за експоненціальним законом і закінчується вибухом  $\mathcal{G} \rightarrow \infty$ .

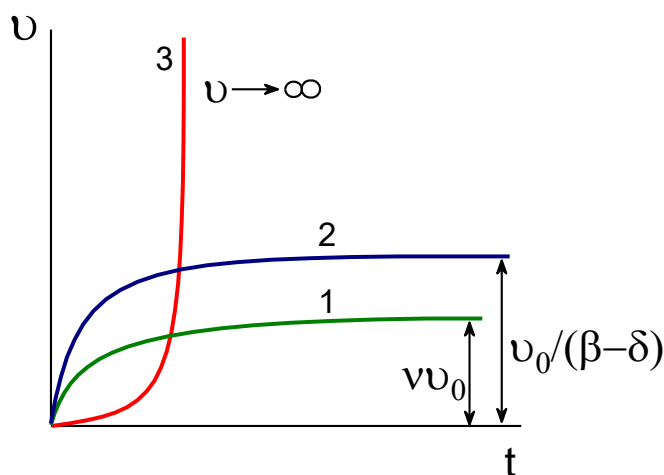


Рис. 6.3. Залежність швидкості ланцюгової реакції від часу при різних  $\beta$  і  $\delta$

Підведемо підсумок. Характер перебігу ланцюгової реакції залежить від зовнішніх параметрів (температури та тиску, а також геометрії посудини). Одна і та ж реакція може перебігати за вибуховим та стаціонарним механізмом (рис. 6.3):

1. при дуже малих тисках або дуже великій площі поверхні стінок судини довжина вільного пробігу молекул велика, і, отже, реалізується велика кількість зіткнень молекул зі стінками посудини, що призводять до дезактивації активних частинок  $A^* + M \rightarrow A + M$  шляхом розсіювання енергії на стінці.

2. зі збільшенням тиску довжина вільного пробігу зменшується і збільшується число подвійних зіткнень. Подвійні зіткнення неактивних частинок можуть призводити до активації  $A + A \rightarrow A^* + A$ , а активної та неактивної частинок ( $A^* + A$ ) призведе до хімічної реакції, тоді як потрібне зіткнення ( $A^* + A + A$ ) сприяє дезактивації активних частинок. Тому при збільшенні тиску в системі спочатку зростає число подвійних зіткнень і реакція зі стаціонарного перебігу переходить у вибухоподібне, але при подальшому

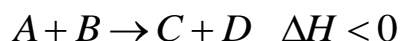
збільшенні тиску зростає частка потрійних зіткнень і більша частина радикалів, що утворюються, дезактивується, тобто знову досягається деякий стаціонарний стан, при якому концентрації різних радикали залишаються постійними і процес йде повільно, без вибуху.

3. якщо ж число подвійних зіткнень велике, то один або кілька спочатку виниклих радикалів в результаті лавиноподібно наростаючого розгалуження процесу викликають реакцію великої маси речовини, що призводить до ланцюгового вибуху (займання).

#### 6.4. Тепловий вибух

Тепловий вибух може виникнути у випадку екзотермічних реакцій (не ланцюгових), коли виділення теплоти в результаті хімічної реакції стає більшим за тепловіддачу. При повільному проходженні реакції тепло від реактора відводиться в навколишнє середовище і температура в зоні реакції лише трохи перевищує навколишню температуру. При швидкому проходженні реакції тепло не встигає відводитися і температура реакційної суміші, а отже, і швидкість реакції, стрімко зростає. Це ще більше пришвидшує тепловиділення і т. ін. Одночасно зростає швидкість тепловіддачі, але значно повільніше, оскільки швидкість тепловиділення (швидкість реакції) зростає експоненціально відповідно до рівняння Арреніуса, тоді як тепловіддача – прямолінійно. Тобто, тепловий спалах виникає в результаті прогресуючого розігрівання реакційної суміші як наслідок яскраво вираженої екзотермічності реакції при недостатньо інтенсивному тепловідведенні.

Нехай перебігає екзотермічна реакція в газовій фазі з тепловим ефектом  $\Delta H$ .



Тоді швидкість виділення теплоти  $Q_1$ , згідно з ТАЗ:

$$Q_1 = -\Delta H \cdot z_0 [A][B] e^{-\frac{E}{RT}}. \quad (6.16)$$

Якщо  $x_A$  та  $x_B = 1 - x_A$  мольні частки реагуючих газоподібних речовин, то можна виразити концентрації через загальний тиск:

$$[A] = x_A \frac{P}{RT}; [B] = (1 - x_A) \frac{P}{RT}.$$

Тоді швидкість виділення теплоти буде становить:

$$Q_1 = \frac{-\Delta H \cdot z_0}{(RT)^2} x_A (1 - x_A) P^2 e^{-\frac{E}{RT}} = D \cdot x_A (1 - x_A) P^2 e^{-\frac{E}{RT}},$$

$$\text{де } D = \frac{-\Delta H \cdot z_0}{(RT)^2}$$

Швидкість відведення тепла має лінійну залежність від температури:

$$Q_2 = \chi(T_0 - T),$$

де  $\chi$  - коефіцієнт теплопереносу,  $T_0$  – температура зовнішньої стінки реактору.

Таким чином загальна швидкість виділення тепла, яке призводить до саморозігрівання реакційного середовища становить:

$$Q = Q_1 - Q_2 = D \cdot x_A(1 - x_A)P^2 e^{-\frac{E}{RT}} - \chi(T_0 - T). \quad (6.17)$$

Можна розглянути три варіанти перебігу такого процесу.

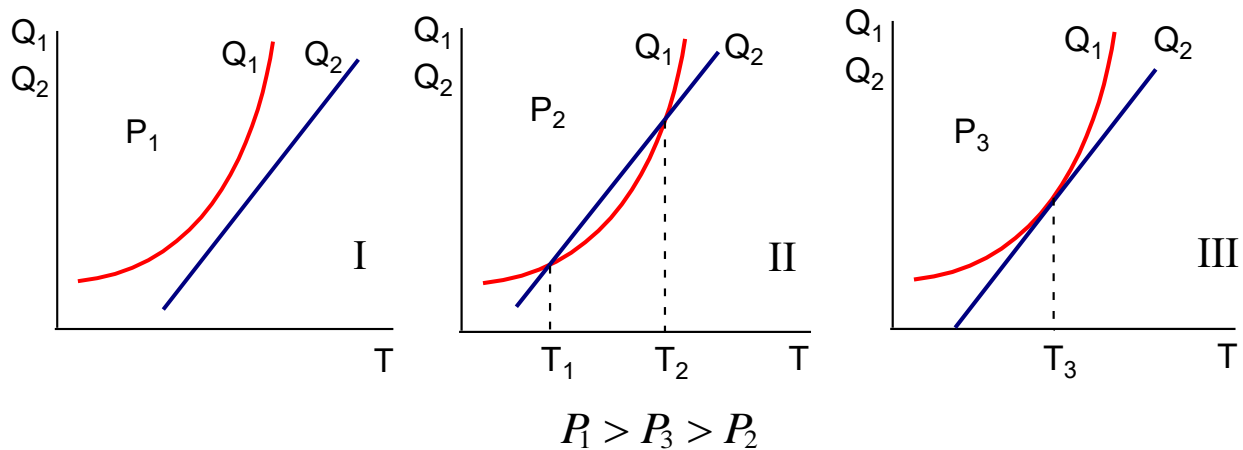


Рис. 6.4. Залежності швидкостей виділення тепла та тепловідведення від температури реакційної суміші.

I. Якщо  $Q_1 > Q_2$  у всьому інтервалі температур – суміш розігривається і відбувається тепловий спалах.

II. Реакційна суміш розігривається до температури  $T_1$ , далі реакція перебігає в стаціонарному режимі. Якщо підняти температуру суміші вище  $T_2$ , то  $Q_1$  знову буде більше  $Q_2$  і почнеться мимовільне розігрів, який може закінчитися займанням або вибухом.

III. Граничний випадок. Самозапалювання можливе при  $P \geq P_3$ . Температура  $T_3$  називається температурою займання реакційної суміші.

## 7. ОСОБЛИВОСТІ ФОТОХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ.

1727 року німецький лікар Йоганн Шульц довів, що саме світло, а не тепло, змушує солі срібла темніти. У 1826 французький природознавець і винахідник Жозеф-Нісефор Ньепс отримав перше стійке фотографічне зображення, що зберіглося. Французький художник, хімік та винахідник Луї Жак Дагер продовжив роботи з удосконалення фотографічного процесу, почав активно використовувати солі срібла і в 1835 році виявив, що негатив набагато швидше проявляється під впливом ртутних парів. Зображення, отримані за методикою Дагера стали називатися дагеротипами. У 1873 році німецький фотограф Герман Фогель відкрив явище фотосенсибілізації. Треба зазначити, що ті часи для фотографії використовували фотоемульсії на основі галогенідів срібла, які були чутливі до синіх, фіолетових та ультрафіолетових складових спектру світла, лише злегка чутливі до зеленого і практично нечутливі до решти спектру. Відкриття Фогеля дозволило додати чутливості до зеленого, жовтого, помаранчевого і навіть червоного спектру, що дало можливість також істотно підвищити світлочутливість фотоматеріалів в цілому. Наведений короткий екскурс є передісторією виникнення фотографії та самостійного розділу науки - **фотохімії**.

*Фотохімія* вивчає властивості і хімічні перетворення атомів і молекул у стані електронного збудження, до якого вони переходять у результаті впливу електромагнітного випромінювання.

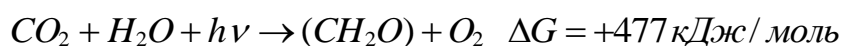
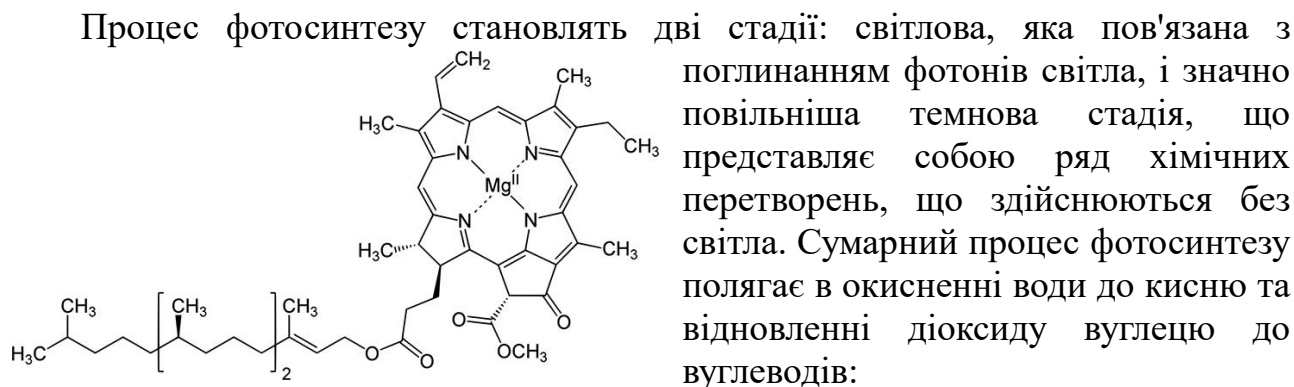
Фотохімічні (тобто спричинені дією світла) перетворення можна розглядати в загальному контексті взаємодії світла з речовиною. Коли потік квантів від джерела електромагнітного випромінювання падає на речовину, то, залежно від її природи і фазового стану, можливе відбиття світла, його заломлення, розсіювання та поглинання. З погляду хіміка, найважливішими є два останні випадки. Саме їх покладено в основу абсорбційної та раманівської спектроскопії, турбідиметрії та нефелометрії тощо. Якщо говорити про суттєві зміни речовини, з якою взаємодіє світло, то зрозуміло, що перетворення у ній може зумовити лише та частина світлового потоку, яку вона поглинула.

Фотохімічні реакції називаються *фотолізом*, вони можуть відбуватися у твердих, рідких і газоподібних тілах. Фотохімічні реакції виникають під впливом видимого світла, інфрачервоних і ультрафіолетових променів з довжиною хвилі від 100 до 1000 нм. Енергія цих квантів дорівнює від 120 до 1200 кДж/моль.

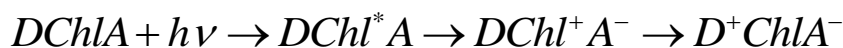
Фотохімічні реакції досить різноманітні за своїм механізмом. Вони можуть бути одностадійними (фотоізомеризація) і багатостадійними, складними процесами.

Під дією світла можуть йти процеси, що супроводжуються збільшенням енергії Гіббса і приводять до утворення продуктів у концентраціях, що набагато перевищують рівноважні, тобто термодинамічно «заборонені». До них, наприклад, відноситься фотосинтез, який є найважливішою реакцією для

живого Землі. Ця фотохімічна реакція протікає у рослинах за участю хлорофілу. Структура молекули хлорофілу наведена нижче:



Перебіг даного окисно-відновного процесу (пов'язаного з перенесенням електронів) можливе завдяки наявності в реакційному центрі хлорофілу Chl донора D та акцептора A електронів; перенесення електронів відбувається внаслідок фотозбудження молекули хлорофілу:



Заряджені частинки  $D^+$  і  $A^-$ , що виникають в даному процесі, беруть участь у подальших окисно-відновних реакціях темної стадії фотосинтезу.

Фотохімічні природні реакції протікають при нормальних температурах і тисках, на відміну від багатьох технологічних процесів, що вимагають істотних витрат енергії. Причина полягає в принципово різному механізмі фото і термічної активації.

1. При поглинанні кванта світла молекула поглинає на порядок більшу кількість енергії, ніж при зіткненні. Підсилюється обертальний рух молекул або коливання атомів і атомних груп, що приводить до порушення електронів зовнішніх оболонок атомів і появи активних часток.

2. При термічній активації тепла енергія розподіляється між усіма молекулами, тоді як поглинання світлової енергії молекулами відбувається селективно, тобто енергію здобувають тільки ті молекули, в яких різниця основного і збудженого рівня відповідає енергії 1 світлового кванта.

4. Перехід молекули з основного електронного стану в збуджений, звичайно супроводжується зміною її ядерної конфігурації. Поглинання квантів електромагнітного випромінювання з різною довжиною хвилі ( $\lambda$ ) приводить до зміни геометрії однієї і тієї ж молекули.

Фотохімічне перетворення зазвичай є багатостадійний складний процес в якому можна виділити дві головні стадії: початковий акт поглинання кванту і первинне фотохімічне перетворення (первинні процеси) і вторинну реакцію, так звані світлові і темнові стадії. Причому енергія поглинутих речовиною фотонів повинна бути достатньою для збудження електронних рівнів частинок. Іншими словами, енергія квантів повинна бути співмірною з енергією ковалентних

зв'язків. Тільки за цієї умови можливий розрив зв'язків у частинках, з яких складається речовина. При малих енергіях фотонів можуть збуджуватись тільки обертальні чи коливальні енергетичні рівні.

Кількісною характеристикою ефективності перебігу фотохімічних реакцій є загальний **квантовий вихід** ( $\gamma$ ), він показує скільки в середньому утвориться молекул продуктів реакції або зникне молекул вихідних речовин при поглинанні реакційною системою **одного кванту** світла:

$$\gamma = \frac{N_M}{N_\Phi} \quad (7.1)$$

де  $N_M$  – число частинок речовини, які зазнали змін у результаті поглинання світла (розклалися або утворились під час реакції);  $N_\Phi$  – кількість поглинутих реакційною системою квантів світла.

При цьому кількість енергії, що поглинається 1 молекулою, або енергія одного поглиненого кванта (фотона) дорівнює:

$$E_1 = h\nu = h \frac{C}{\lambda} \quad (7.2)$$

де  $\nu$  – частота опромінювання,  $\text{с}^{-1}$  або Гц;  $C$  – швидкість світла ( $3 \cdot 10^8$  м/с);  $h$  – постійна Планка ( $6,626 \cdot 10^{-34}$  Дж·с);  $\lambda$  – довжина хвилі, м.

Число квантів ( $N_\Phi$ ), що потрапило до реакційного середовища:

$$N_\Phi = \frac{E}{h\nu} = \frac{E\lambda}{hc} \quad (7.3)$$

де  $E$  – кількість променистої енергії частотою  $\nu$ , що потрапила до реактора, Дж.

Число молекул ( $N_M$ ), що прореагували при опроміненні реактора, дорівнює:

$$N_M = n \cdot N_A = \frac{g}{M} N_A \quad (7.4)$$

де  $n$  – кількість речовини що утворилася або зникла при перебігу фотохімічної реакції, моль;  $g$  – маса речовини що утворилася або зникла з молекулярною масою  $M$ ;  $N_A$  – постійна Авогадро ( $6,023 \cdot 10^{23}$  моль $^{-1}$ ).

Таким чином, знаючи енергію та частоту опромінювання, масу речовини, що утворилась можна розрахувати квантовий вихід реакції:

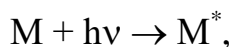
$$\gamma = \frac{h\nu}{E} \frac{gN_A}{M} \quad (7.5)$$

Квантовий вихід ( $\gamma$ ) залежить від концентрації, тиску, наявності інертних домішок, від інтенсивності світлового потоку, від енергії опромінення ( $h\nu$ ), від температури, від розмірів посудини і матеріалів стінки посудини.

## 7.1. Стадії фотохімічних процесів.

*Початковий акт поглинання кванту.*

При поглинанні світла відбувається *первинна реакція* (фотохімічна активація) і молекула переходить у збуджений стан:



де  $M^*$  - збуджений стан молекули;  $h\nu$  - квант світла.

Ця стадія характеризується квантовим виходом  $\gamma=1$ .

*Первинний фотохімічний процес.*

До первинного фотохімічного процесу часто долучають також і *початковий акт поглинання кванту* світла. Ця стадія характеризується первинним фотохімічним виходом.

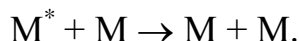
Первинні перетворення електроннозбуджених частинок не припиняються відразу ж після акту поглинання світла і їх важко розділити в часі. Подальші перетворення збудженої частинки можуть бути такими:

а) Флуоресценція, тобто швидке випускнення світла і перехід у вихідний електронний стан:



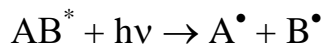
При цьому  $\nu_f \leq \nu$ , частота світла, що випускається, менше або дорівнює частоті світла, що поглинається в первинному процесі.

б) Дезактивація при співударі відповідно з однотипними частинками, частинками другої речовини, а також на стінці реактора:

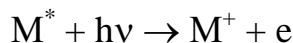


При цьому молекула віддає надлишкову енергію шляхом випромінювання або перетворення її в теплоту.

в) Пряма спонтанна дисоціація молекул на атоми або радикали чи дисоціація, індукована зіткненням:



г) Іонізація молекул або атомів з вибиванням (відділенням) електрона (фотоефект):



д) Реакція з іншими молекулами:



Чим довше у часі існує активована молекула або активована часточка, тим з більш високим квантовим виходом буде перебігати дана фотохімічна реакція.

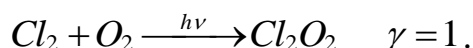
*Вторинні реакції.*

До вторинних, так званих темнових процесів (їх перебіг не потребує світла) слід віднести: рекомбінацію; неланцюгові та ланцюгові реакції

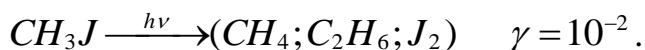
За законом фотохімічної еквівалентності, кожен поглинений фотон викликає фотохімічне збудження однієї молекули. Це означає, що теоретично первинний квантовий вихід завжди дорівнює 1. Але для всього процесу може сильно відрізнятись від 1 внаслідок розвитку вторинних процесів. Тому квантовий вихід зазвичай є основним показником класифікації фотохімічних процесів.

Згідно до Герасимова, всі фотохімічні реакції можна поділити на 4 групи:

1. З квантовим виходом рівним (близьким) одиниці ( $\gamma=1$ ):

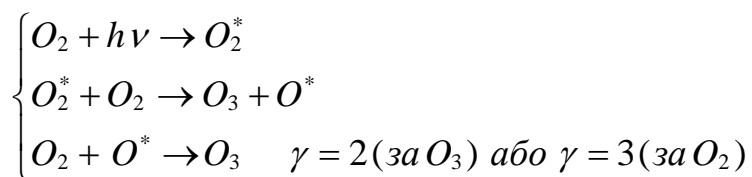
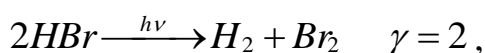


2. З квантовим виходом меншим за одиницю ( $\gamma < 1$ ). Внаслідок нестабільності активованих часточок (короткого часу існування) велика доля квантів не бере участі в утворенні продуктів реакції:

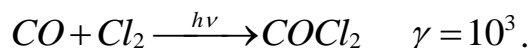
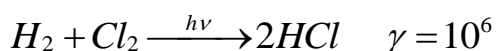


3. До процесів з  $\gamma < 1$  відносять реакції в газах при низькому тиску. При цьому відбувається зменшення утворених в первинних процесах збуджених часточок за рахунок переходу енергії в теплоту при їх дезактивації шляхом випускнення світла. При більш високих тисках така дезактивація відбувається рідше, так як в цьому випадку часточки будуть частіше стикатися одна з одною. До цієї групи також відносять багато реакцій в розчинах. В цьому випадку основною причиною зменшення квантового виходу є рекомбінація утворених при фотодисоціації активних часточок. Молекули розчинника ж полегшують цей процес відіграючи роль третьої частинки, і приймаючи надлишок енергії.

4. З квантовим виходом більшим за одиницю ( $\gamma > 1$ ):



5. З квантовим виходом значно більшим за одиницю ( $\gamma \gg 1$ ). Такі фотохімічні реакції перебігають за ланцюговим механізмом де квант світла створює первинну збуджену часточку, яка далі зароджує ланцюг (вторинна або темнова реакція):



Досить часто частинки, що поглинули квант світла і перейшли у збуджений електронний стан, не зазнають хімічних змін, проте дезактивуються,



повертаючись назад в основний стан. Серед шляхів дезактивації збуджених частинок можна виділити два головні, а саме променевою та безпроменевою дезактивацію. В останньому випадку участь збуджених частинок у фотохімічній реакції часто зводиться до перенесення енергії. Перенесення електронної енергії – це процес, в якому збуджена в результаті поглинання випромінювання частинка (донор) повертається до основного стану з одночасною передачею енергії електронного збудження частинці-акцептору. Такі процеси за участю збудженої донором частинки належать до так званих *сенсibiliзаційних процесів*, а частинку донора називають *фотосенсибилизатором*.

Інші шляхи дезактивації збуджених частинок супроводжуються випромінюванням квантів світла, тобто відбувається їхня променева дезактивація – *люмінесценція*. Прикладом променевої дезактивації є процеси *фотолюмінесценції* – випромінювання, емітоване атомами або іншими частинками в результаті переходу в основний електронний стан зі збудженого стану, в якому вони перебували внаслідок абсорбції фотонів з відповідною енергією. Після збудження частинки самочинна емісія простежується певний час ( $\geq 10^{-11}$  с), тривалість якого визначається середнім часом життя частинок у збудженому стані. Фотолюмінесценцію, яка виникає в результаті переходів між електронними станами з однаковою мультиплетністю, називають *флуоресценцією*. В цьому випадку частота випромінюваного кванта є практично такою самою як і поглинутого світла при переході частинки у збуджений стан. Термін “*флуоресценція*” походить від назви речовини, для якої це явище вперше було помічено, а саме  $\text{CaF}_2$ .

*Фосфоресценцією* називають фотолюмінесцентні процеси, коли випромінювання кванта світла відбувається в результаті переходів між електронними станами різної мультиплетності. Прямий перехід заборонений квантово-механічними правилами відбору. Тому перехід частинки з електроннозбудженого в основний стан відбувається через проміжний метастабільний стан у результаті інтеркомбінаційного розсіювання. Найчастіше це триплетний стан, час життя частинки в якому, залежно від її природи, температури та середовища, може становити до декількох секунд. Відповідно довжина хвилі випромінюваного світла у випадку фосфоресценції є більшою від хвилі поглинутого, а її тривалість значно перевищує флуоресценцію. Фосфоресценція властива речовинам у твердому стані, зокрема сильно вираженими фосфоресцентними властивостями володіють сульфіді лужноземельних елементів. Крім фотохімічного шляху, генерування частинок у збудженому стані (з можливою наступною їхньою променевою дезактивацією) може відбуватися також у результаті інших фізико-хімічних процесів. Залежно від шляхів збудження, крім фотолюмінесценції (джерело енергії збудження – світло), виділяють електролюмінесценцію (електричне поле), триболюмінесценцію (в результаті дії механічних навантажень), катодолюмінесценцію (пучок електронів) тощо. Особливої уваги заслуговує *хемілюмінесценція* – емісія світла, коли частинки у збудженому стані генеруються внаслідок проходження хімічних перетворень. Свічення внаслідок

окиснення жовтого фосфору або люмінолу, під час гниття деревини деяких порід, які містять певні форми бактерій, окиснення люциферину у світлячках тощо – це все приклади хемілюмінесценції. Хемілюмінесценція простежується у всіх агрегатних станах.

У фотохімічній, як і у звичайній кінетиці, недостатньо загальних міркувань про зміни, які відбуваються в системі. Тому їх задають певною схемою фотохімічного перетворення, згідно з якою проводять кінетичний аналіз. Кінетику фотохімічних реакцій описують звичайними диференціальними рівняннями, що виражають закон діючих мас.

Єдина відмінність від звичайних реакцій з термічним збудженням полягає в тому, що швидкість первинних фотохімічних процесів не залежить від концентрації вихідної речовини, а визначається тільки інтенсивністю світла.

## 7.2. Закони фотохімії

Загальні закономірності фотохімічних реакцій описують такими законами:

- Хімічне перетворення речовини може викликати тільки те світло, що цією речовиною поглинається (**перший закон фотохімії** Гротгуса–Дрепера, 1830 рік)
- Кількість фотохімічно перетвореної речовини пропорційна до енергії абсорбованого світла (**другий закон фотохімії** Вант-Гоффа, 1904 рік).
- Кожен поглинений квант світла в первинному акті викликає зміну тільки однієї молекули (**третій закон фотохімії** Штарка-Ейнштейна або закон фотохімічної еквівалентності, 1912 рік).

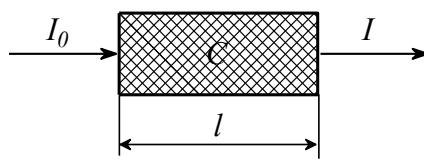
Зміною вважають не тільки збудження часточок, яке закінчується хімічним перетворенням, а й процеси збудження частинок, які належать до фізичних процесів без хімічного перетворення.

Закон Штарка-Ейнштейна означає, що частинка, поглинувши квант світла і перейшовши у збуджений електронний стан, не може поглинути другий квант, попередньо не втративши одержаної раніше надлишкової енергії.

Фотохімічні процеси відрізняються значно меншою залежністю швидкості реакції від температури. Це пояснюється тим, що за рахунок поглинання кванту світла реагуючі частинки набувають значної реакційної здатності, і температура може змінити її дуже незначно. Також фотохімічні процеси відрізняються високою селективністю.

### 7.3. Кінетика фотохімічних реакцій.

Кількість світлової енергії, яка пройшла через систему, розраховують за законом Бугера-Ламберта-Бера:



$$I = I_0 \cdot e^{-\varepsilon Cl}, \quad (7.6)$$

де  $I_0$  – інтенсивність світлового потоку, що потрапляє до реакційного середовища;  $I$  – інтенсивність світлового потоку після взаємодії з реакційним середовищем товщиною  $l$  (тобто, інтенсивність світла, що пройшла шлях  $l$ );  $\varepsilon$  – молярний коефіцієнт поглинання (коефіцієнт екстинкції);  $C$  – молярна концентрація речовини, що взаємодіє з випромінюванням.

Для кількісного опису поглинання середовищем опромінювання використовують показник оптичної густини  $A$ :

$$\lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon_{10} Cl = A \quad (7.7)$$

де  $\varepsilon_{10}$  – десятковий молярний коефіцієнт поглинання

Кількість світлової енергії, поглиненою системою в одиницю часу, за законом Бугера-Ламберта-Бера становить:

$$E = I_0 - I = I_0(1 - e^{-\varepsilon Cl}). \quad (7.8)$$

Користуючись другим законом фотохімії, запишемо кількість енергії яку поглинув 1 моль речовини:

$$E_M = N_A \cdot h\nu. \quad (7.9)$$

Кількість речовини, що вступає в фотохімічну реакцію в одиниці об'єму за одиницю часу (швидкість реакції при  $\gamma=1$ ) буде дорівнювати:

$$\mathcal{G}_0 = \frac{E}{E_M} = \frac{E}{N_A \cdot h\nu}, \quad (7.10)$$

де  $E$  – енергія, що поглинулася за одиницю часу одиницею об'єму реакційного середовища.

З урахуванням квантового виходу, швидкість реакції буде дорівнювати:

$$\mathcal{G} = \gamma \cdot \mathcal{G}_0 = \frac{\gamma}{N_A \cdot h\nu} E, \quad (7.11)$$

Запишемо базове кінетичне рівняння для фотохімічного перетворення:

$$\mathcal{G} = \frac{\gamma}{N_A \cdot h\nu} I_0 (1 - e^{-\varepsilon Cl}) \quad (7.12)$$

Проаналізуємо це рівняння в граничних умовах:

1. Тонкий шар ( $l \ll 1$ ) або низька концентрація реагуючої речовини ( $C \ll 1$ )

$$\varepsilon Cl \ll 1; \Rightarrow 1 - e^{-\varepsilon Cl} \approx \varepsilon Cl \Rightarrow \mathcal{G} = k \cdot I_0 \cdot C, \text{ де } k = \frac{\gamma}{N_A \cdot h\nu}.$$

Швидкість реакції в цьому випадку буде пропорційна концентрації реагуючої речовини та інтенсивності опромінення.

2. Товстий реакційний шар ( $l \gg 1$ ) або велика концентрація реагуючої речовини ( $C \gg 1$ )

$$\varepsilon Cl \gg 1; \Rightarrow 1 - e^{-\varepsilon Cl} \approx 1 \Rightarrow \mathcal{G} = \frac{\gamma}{N_A \cdot h\nu} \cdot I_0$$

Швидкість реакції в цьому випадку буде залежати тільки від інтенсивності опромінення.

#### 7.4. Фотохімічна сенсibilізація.

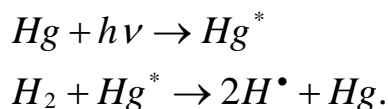
Первинні фотохімічні процеси проходять за механізмом фотохімічної сенсibilізації. Сутність цього явища полягає в тому, що іноді речовина безпосередньо не поглинає світло з даною довжиною хвилі, але може при зіткненні прийняти енергію від іншого атома, який поглинув квант світла та перейшов до активованого стану. Явище було відкрито Германом Фогелем у 1873 році.

**Сенсibilізація** - це явище непрямої активації молекули, що безпосередньо не поглинає випромінювання, іншою молекулою (часточкою), яка взаємодіє з квантом світла певної енергії і переходить до активованого стану.

Речовини, що поглинають енергію випромінювання і передають її при зіткненні перетворюється молекулам, називаються **сенсibilізаторами**.

Прикладом сенсibilізованої фотохімічної реакції може слугувати дисоціація молекул водню на атоми. Для дисоціації молекули  $H_2$  на атоми потрібно 431,2 кДж/моль. Таку кількість енергії має 1 моль фотонів з довжиною хвилі 275,9 нм. Однак при опроміненні водню дисоціації молекул не виникає, тому що світло з такою довжиною хвилі не поглинається молекулою водню.

Дисоціація молекули водню стає можливою в присутності парів ртуті:



## 8. ОСОБЛИВОСТІ ГЕТЕРОГЕННИХ ПРОЦЕСІВ

Гетерогенними називаються процеси, які відбуваються на межі поділу фаз. Такими процесами можуть бути як хімічні реакції, так і процеси, які перебігають без перетворення речовин, наприклад, фазові перетворення, розчинення, кристалізація тощо. Гетерогенні процеси надзвичайно поширені в природі і хімічній технології.

Відмінною рисою всіх гетерогенних процесів є їхня складність і багатостадійність. Швидкість процесу залежить від розмірів і стану поверхні, а також від швидкості масопереносу в об'ємі системи.

Коли реакція відбувається між речовинами, що знаходяться в різних фазах гетерогенної системи, основний постулат хімічної кінетики стає непридатним. У гетерогенних реакціях роль проміжних продуктів зазвичай грають молекули, пов'язані хімічними силами з поверхнею розділу фаз (хімічно адсорбовані на поверхні).

Гетерогенної хімічна реакція завжди складається з трьох послідовних стадій:

1. Доставка реагентів до реакційної зони, що знаходиться на поверхні розділу фаз;
2. Хімічне перетворення на поверхні;
3. Відведення продуктів реакції від поверхні в об'єм.

До цих базових стадій часто додаються додаткові:

1. Адсорбція реагентів на поверхні;
2. Десорбція продуктів реакції з поверхні;
3. Гідратація-дегідратація;
4. Дисоціація, протонізація тощо.

Універсального вираження для швидкості гетерогенних хімічних реакцій не існує, оскільки кожна із послідовних стадій може бути лімітуючою.

Внаслідок того що всі стадії гетерогенного процесу перебігають послідовно, швидкість визначальною стадією сумарного процесу є найповільніша. Якщо лімітуючою є стадія реакції на поверхні, то кажуть, що гетерогенний процес перебігає в кінетичній області. Якщо повільними є стадії доставки або відведення речовини, то гетерогенний процес перебігає в дифузійній області.

Доставка речовин к поверхні та відведення в об'єм здійснюються за механізмами конвекції та дифузії.

***Конвекція – це переміщення всього середовища в цілому.***

Рухомою силою конвекції є різниця густин середовища у поверхні та в об'ємі (градієнт густини).

Конвекція буває природною (без втручання зовні) та примусовою (енергія, яка необхідна для переміщення середовища, підводиться зовні – перемішування).

**Дифузія або молекулярна дифузія – це переміщення молекул речовини в нерухомому шарі під дією градієнта концентрації.**

Дифузія, як відомо, призводить до природного вирівнювання концентрацій у всіх точках системи. Під час перебігання гетерогенних процесів завжди відбувається зміна концентрації в поверхневому шарі порівняно з концентрацією на деякій відстані від поверхні або в об’ємі системи.

Процеси переносу реагуючих речовин називаються масопередачею або масопереносом. У процесах масопереносу розрізняють зовнішню і внутрішню масопередачу (масоперенос).

Дифузія характеризується швидкістю – це кількість речовини, що проходить через даний поперечний переріз за одиницю часу.

Закономірності процесу дифузії описуються двома законами Фіка:

**Перший закон Фіка (1855 р) – швидкість дифузії прямо пропорційна градієнту концентрації і площі поперечного перерізу.**

$$\mathcal{G}_D = \frac{dn}{dt} = DS \frac{dC}{dx}, \quad (8.1)$$

де  $\frac{dC}{dx}$  - градієнт концентрації,  $\left[ \frac{\text{моль}}{\text{м}^4} \right]$ ; S – площа поперечного перерізу,  $[\text{м}^2]$ ;

D – коефіцієнт дифузії,  $\left[ \frac{\text{м}^2}{\text{с}} \right]$ .

Треба пам’ятати, що швидкість дифузії, як і швидкість взагалі, повинна бути позитивною. Це потрібно враховувати при розрахунках, бо математично градієнт концентрації може бути як позитивним, так і негативним.

**Швидкість дифузії – це кількість речовини (в моль), яка проходить через даний поперечний переріз за одиницю часу.**

Коефіцієнт дифузії математично дорівнює швидкості дифузії через поперечний переріз площею  $1 \text{ м}^2$  при градієнті концентрації  $1 \text{ моль/м}^4$ .

Коефіцієнт дифузії визначається природою речовини, середовищем та залежить від температури. Залежність від температури визначається рівнянням, близьким до рівняння Ареніуса:

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{E_D}{RT}}, \quad (8.2)$$

де  $D_0$  – передекспоненційний множник;  $E_D$  – енергія активації дифузії,  $\left[ \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \right]$ .

Після логарифмування одержуємо лінійний вигляд залежності швидкості дифузії від температури:

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{E_D}{RT} \quad (8.3)$$

Коефіцієнт дифузії можна теоретично розрахувати за рівнянням Стокса-Енштейна:

$$D = \frac{RT}{6\pi N_A \eta r}, \quad (8.4)$$

де  $N_A$  – константа Ареніуса;  $\eta$  - в'язкість;  $r$  – ефективний радіус часточки, яка дифундує.

Енергія активації дифузії взагалі становить величину 5-20 кДж/моль. Температурний коефіцієнт дифузії зазвичай дорівнює  $\gamma_D = 1,3 - 1,4$ .

**Другий закон Фіка** – показує як змінюється концентрація речовини, що дифундує у часі для фіксованого поперечного перерізу.

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2C}{dx^2} \quad (8.5)$$

Якщо концентрація змінюється тільки з відстанню, та не змінюється у часі, то дифузія є стаціонарною:

$$\frac{dC}{dt} = 0.$$

Дифузія буває:

1. Лінійною або просторовою;
2. Безкінцевою та кінцевою;
3. Стаціонарною та нестаціонарною.

Лінійна дифузія відбувається в одному напрямку. Якщо кристал, наприклад, глюкози розташувати в центрі шару води в склянці, то розчинення буде супроводжуватися просторовою дифузією. Якщо цей кристал розташувати в тонкій трубці з водою, то дифузія буде лінійною.

Якщо фронт дифузії за час перебігання процесу досягає границь системи, то така дифузія буде кінцевою

При стаціонарному характері дифузії концентрація в кожній точці системі буде постійною, а концентрація буде змінюватися за лінійним законом вздовж напрямку дифузії:

$$C = C_0 + a \cdot x, \quad (8.6)$$

$$a = \frac{dC}{dx} = \frac{C - C_0}{\delta}, \quad (8.7)$$

де  $\delta$  - товщина дифузійного шару;  $C_0$  – концентрація, наприклад, у поверхні.

Таким чином, для стаціонарного випадку дифузії рівняння першого закону Фіка набуде наступний вигляд:

$$\mathcal{G}_D = \frac{dC}{dt} = DS \frac{C - C_0}{\delta} \text{ або } \mathcal{G}_D = \beta(C - C_0), \quad (8.8)$$

де  $\beta$  – коефіцієнт асо передачі ня ( асо передачі).

Розглянемо просту гетерогенну реакцію, яка складається із двох стадій – дифузії реагуючої речовини к поверхні, та хімічної реакції.

Швидкість хімічної реакції згідно закону діючих мас становить:

$$\mathcal{G} = kC_S, \quad (8.9)$$

швидкість стадії доставки:

$$\mathcal{G}_D = \beta(C_0 - C_S), \quad (8.10)$$

Де  $C_0$  – концентрація в об'ємі;  $C_S$  – концентрація у поверхні.

Із умов стаціонарності витікає:

$$\mathcal{G} = \mathcal{G}_D \text{ та } kC_S = \beta(C_0 - C_S) \quad (8.11)$$

$$C_S = \frac{\beta C_0}{k + \beta}. \quad (8.12)$$

Таким чином, швидкість цієї гетерогенної реакції описується наступним кінетичним рівнянням:

$$\mathcal{G} = k \frac{\beta C_0}{k + \beta}. \quad (8.13)$$

Після перетворення для полегшення аналізу отримуємо:

$$\mathcal{G} = \frac{C_0}{\frac{1}{k} + \frac{1}{\beta}}. \quad (8.14)$$

1. Якщо  $k \gg \beta$  (швидка хімічна стадія) рівняння набуває вигляд:

$$\mathcal{G} = \beta C_0, \quad (8.15)$$



швидкість реакції обумовлена повільною стадією – стадією дифузії, реакція перебігає в дифузійній області.

2. Якщо  $k \ll \beta$  (повільна хімічна стадія) рівняння набуває вигляд:

$$\mathcal{Q} = kC_O, \quad (8.16)$$

швидкість реакції обумовлена повільною стадією – стадією хімічної реакції, реакція перебігає в кінетичній області.

3. Якщо  $k \approx \beta$ , то реакція перебігає в області змішаної кінетики або змішаного контролю. При цьому константа швидкості, яку визначають із експерименту (*ефективна константа швидкості  $k^*$* ), буде включати константу хімічної стадії і коефіцієнт масоперенесення:

$$k^* = \frac{k\beta}{k + \beta}. \quad (8.17)$$

Треба зазначити, що у всіх випадках реакція має перший порядок.

### 8.1. Вплив температури на кінетику гетерогенних реакцій.

Як правило, при низьких температурах швидкість гетерогенної реакції визначають кінетичні стадії (*так звана кінетична область гетерогенного процесу; швидкість реакції в цьому випадку сильно залежить від температури і величини площі поверхні розділу фаз; порядок реакції при цьому може бути будь-яким*). При високих температурах швидкість процесу буде визначатися швидкістю дифузії (*дифузійна область гетерогенної реакції, що характеризується, як правило, першим порядком реакції і слабкою залежністю швидкості реакції від температури і площі поверхні розділу фаз*).

Для хімічної реакції залежність константи від температури швидкості описується рівнянням Арреніуса:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_X}{R} \cdot \frac{1}{T}, \quad (8.18)$$

де  $E_X$  – енергія активації хімічної реакції.

У свою чергу залежність величини коефіцієнта масопереносу від температури має вигляд:

$$\ln \beta = \ln A_D - \frac{E_D}{R} \cdot \frac{1}{T}, \quad (8.19)$$

де  $E_D$  – енергія активації дифузії.

Якщо для гетерогенної хімічної реакції отримати експериментальну величину константи швидкості (ефективну константу швидкості  $k_{ef}$ ) за різних температур

і представити отримані дані в координатах  $\ln(k_{\text{еф}}) - 1/T$ , то з високою ймовірністю отримаємо залежність із двома лінійними ділянками (рис. 8.1).

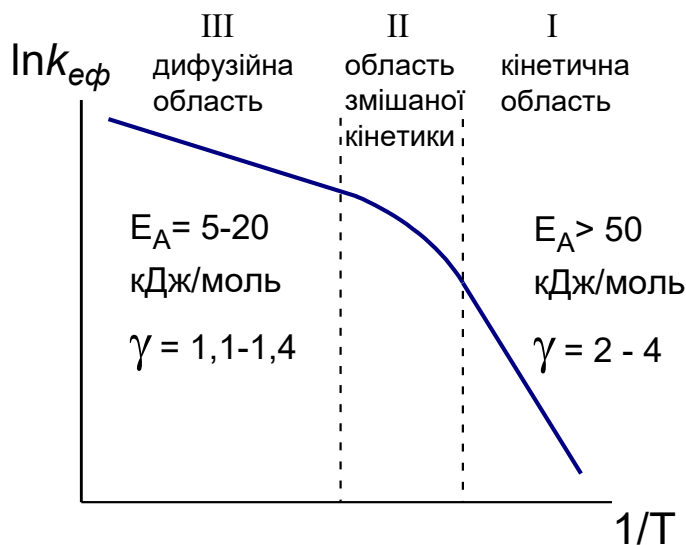


Рис. 8.1. Залежність ефективної константи швидкості гетерогенної реакції від температури в лінійних координатах рівняння Арреніусу.

В області відносно низьких температур (область I) спостерігається лінійна залежність з розрахунковим значенням ефективної активації енергії 50-200 кДж/моль. Лімітуючою стадією в області є хімічна реакція. Процес перебігає в кінетичній області.

При підвищенні температури спостерігається перехід через область II область III, де спостерігається лінійна залежність з розрахунковим значенням ефективної енергії активації 5-20 кДж/моль. Процес перебігає в області дифузійної кінетики.

Область II є областю змішаної кінетики, де швидкості хімічної стадії та стадії доставки порівняні.

## 8.2. Конвективна дифузія.

З точки зору гідродинаміки, в рідині, що рухається, яка обтікає тверде тіло, при досить великих числах Рейнольдса під дією сил тертя (в'язких сил) відбувається суттєве зменшення швидкості рідини в деякому прилеглому до поверхні тіла тонкому шарі рідини. У потоці рідини тонкий шар, що безпосередньо прилягає до твердого тіла, утримується молекулярними силами і не рухається. Швидкість руху рідини по відношенню до твердого тіла наростає від нульової біля самої поверхні до об'ємної швидкості і, яка досягається на деякій відстані від поверхні. Зону, в якій швидкість змінюється до постійного значення, називають *гідродинамічним пограничним шаром Прандтля* (у свою чергу, дифузійний прикордонний шар складається з ламінарного і турбулентного підшарів).

У приграничному шарі Прандтля за наявності у ньому градієнта концентрації масоперенесення здійснюється двома різними паралельно протікаючими шляхами – молекулярної дифузіїю і конвекцією. Сумарна швидкість процесу масоперенесення визначається швидкістю перебігу кожного елементарного процесу перенесення. Швидкість конвективного масоперенесення в граничному шарі Прандтля знижується зі зменшенням швидкості руху у ньому рідини та її роль визначенні сумарної швидкості масоперенесення теж зменшується, а роль молекулярної дифузії зростає. Починаючи з якоїсь відстані від твердої поверхні  $\delta$  перенесення речовини за механізмом молекулярної дифузії стає переважним у порівнянні з конвективним перенесенням, яке переважає у частині шару Прандтля.

Тому, що в дійсності перенесення речовини між поверхнею розділу фаз і їх внутрішніми ділянками забезпечується не лише молекулярною дифузіїю, але і конвекцією, розподіл концентрації біля поверхні розділу фаз не повинен підкорятися лінійному закону.

Для спрощення розгляду процесів масопереносу ідеалізуємо систему. Прийmemo, що швидкість руху потоку (рідини або газу) постійна до відстані від поверхні  $\delta$  (ефективна товщина дифузійного шару) де швидкість ступінчасто стає рівною нулю. У цьому шарі масоперенесення здійснюється тільки за механізмом молекулярної дифузії (рис. 8.2).

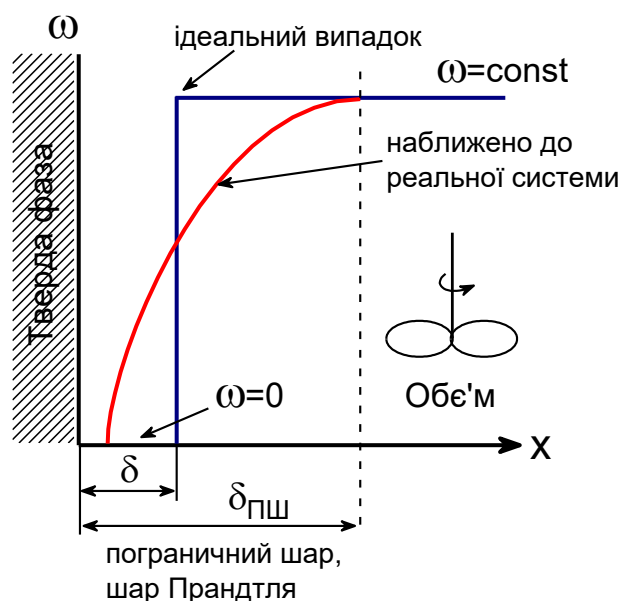


Рис. 8.2. Залежність швидкості руху потоку з відстанню від нерухомої поверхні при примусовій конвекції. Випадок реальної і спрощеної (ідеальної) системи.

Не дивлячись на те, що рівняння, яке визначають товщину дифузійного шару, часто виконується, визначена з його допомогою величина  $\delta$  не відповідає дійсному приповерхневому шару і може бути названа лише ефективною товщиною дифузійного шару. Вона рівна товщині уявного дифузійного шару, який забезпечував би постачання речовин до поверхні розділу фаз лише шляхом молекулярної дифузії. Ефективна товщина дифузійного шару залежить

від характеру руху фаз, що перемішуються (відсутність чи наявність завихрень, швидкості перемішування) і від властивостей речовин.

Розглянемо приклади концентраційних профілів (залежність концентрації  $i$ -го компонента з відстанню від нерухомої поверхні) для випадку коли речовина із об'єму переноситься до поверхні та перетворюється на ній (вихідна речовина) (рис. 8.3), та коли молекули речовини з'являються на поверхні внаслідок протікання хімічної реакції (продукт) або процесу розчинення (рис. 8.4).

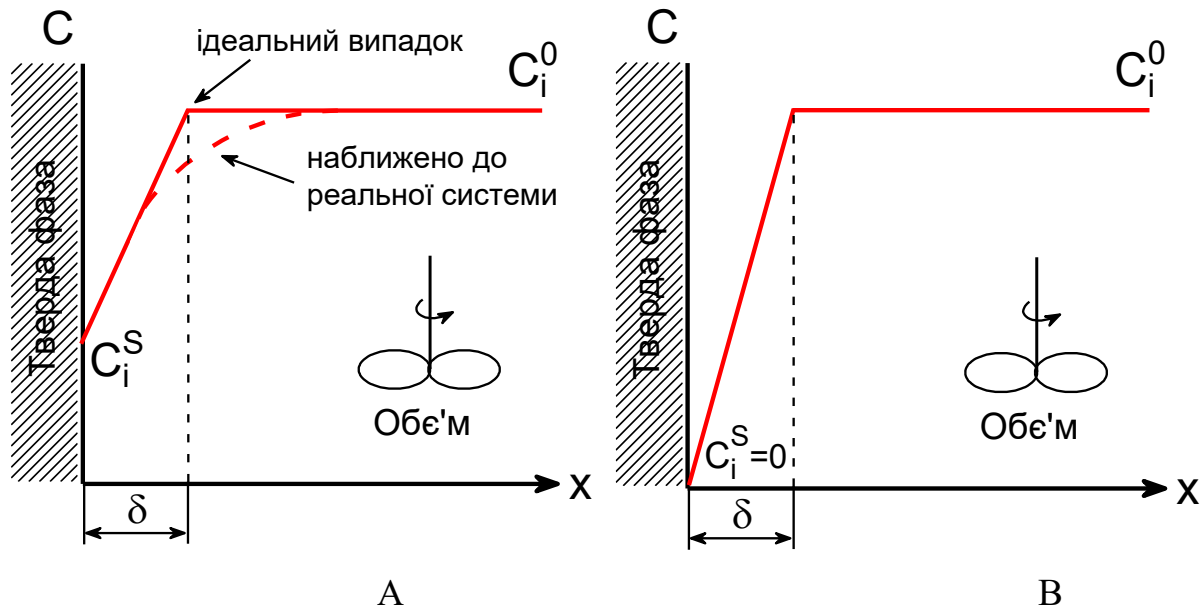


Рис. 8.3. Концентраційний профіль для вихідної речовини. А – поверхнева концентрація  $i$ -го компонента більша нуля; В – поверхнева концентрація  $i$ -го компонента дорівнює нулю – повний дифузійний контроль процесу.

На рис. 3 показано концентраційний профіль для вихідної речовини якщо її концентрація в об'ємі становить  $C_i^0$  та примусова конвекція здійснюється за допомогою мішалки або примусового потоку. В цьому випадку до пограничного шару масоперенесення буде здійснюватися завдяки конвекції, а в пограничному шарі товщиною  $\delta$  завдяки стаціонарній дифузії.

Якщо швидкість гетерогенної реакції незначна (реакція протікає в зоні дифузійного або змішаного контролю) поверхнева концентрація вихідної речовини буде відрізняється від нуля ( $C_i^S > 0$ ), то швидкість дифузії буде становити:

$$g_D = DS \frac{C_i^0 - C_i^S}{\delta} \quad (8.20)$$

Таким чином, швидкість масопідведення буде визначатися товщиною пограничного шару та різницею концентрацій в об'ємі та у поверхні. Змінюючи інтенсивність перемішування можна збільшити швидкість дифузії завдяки зменшенню товщини дифузійного шару  $\delta$ . Менш суттєво підвищити швидкість дифузії можна також за рахунок підвищення температури.

Якщо швидкість хімічної реакції більша за швидкість доставки (дифузійний контроль процесу) поверхнева концентрація буде близькою до нуля. В цьому випадку швидкість реакції буде визначатися швидкістю дифузії, яка буде залежати від об'ємної концентрації та інтенсивності примусової конвекції:

$$\mathcal{G} = \mathcal{G}_D = DS \frac{C_i^0}{\delta} . \quad (8.21)$$

Якщо молекули речовини з'являються на поверхні внаслідок протікання хімічної реакції як її продукт або при розчиненні, то буде відбуватися масовідведення в об'єм (рис. 8.4А). Поверхнева концентрація буде максимальна ( $C_i^S$ ), а об'ємна концентрація може бути близькою до нуля в початковий момент часу ( $t=0, C_i^0=0$ ) та далі збільшуватися у часі (рис. 8.4В).

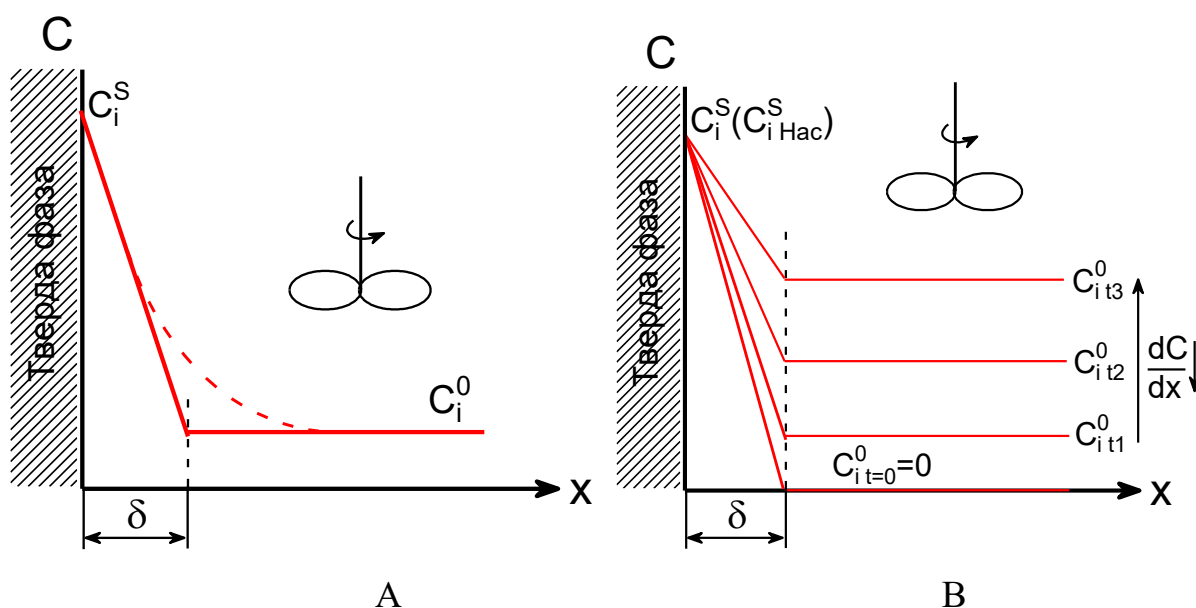


Рис. 8.4. Концентраційний профіль для продукту реакції або речовини, що розчиняється. А – для моменту часу коли поверхнева концентрація  $C_i^S$ , а об'ємна  $C_i^0$ ; В – поверхнева концентрація і-го компонента  $C_i^S$ , а об'ємна змінюється у часі від  $C_i^0=0$  для  $t=0$  до  $C_i^0_{t3}$  для  $t=t_3$ .

В цьому випадку в пограничному шарі товщиною  $\delta$  масоперенесення здійснюватися за механізмом стаціонарної дифузії, а в об'ємі завдяки конвекції.

Швидкість масоперенесення буде становити:

$$\mathcal{G}_D = DS \frac{C_i^S - C_i^0}{\delta} . \quad (8.22)$$

В початковий момент часу швидкість масовідведення буде максимальною:

$$\mathcal{G}_D = DS \frac{C_i^S}{\delta} . \quad (8.23)$$

Якщо відбувається розчинення твердої речовини, то поверхнева концентрація буде концентрацією насиченого розчину при даній температурі ( $C_{i, \text{Нас}}^S$ ). Максимальна швидкість розчинення кристала буде в початковий момент часу. У міру підвищення об'ємної концентрації швидкість розчинення буде зменшуватися (рис. 8.4 В).

### 8.3. Особливості кінетики розчинення.

При вивченні закономірностей розчинення твердих речовин у рідинах було отримано емпіричне кінетичне рівняння, яке описує швидкість процесу розчинення при постійному перемішуванні, який контролюється стадією дифузії (рівняння Шукарева):

$$\mathcal{Q}_{\text{розч}} = kS(C_S - C), \quad (8.24)$$

де  $\mathcal{Q}_{\text{розч}}$  - швидкість розчинення, моль/с;  $S$  – поверхня контакту рідини і твердої фази,  $\text{м}^2$ ;  $C_S$  – концентрація насиченого розчину за даної температури, моль/м<sup>3</sup>;  $C$  – концентрація речовини, що розчиняється в об'ємі, моль/м<sup>3</sup>;  $k$  – константа, м/с.

Часом виникає складність з інтерпретацією констант в кінетичних рівняннях для процесу розчинення. Якщо в рівнянні Шукарева константа має розмірність [м/с], то вона є коефіцієнтом масоперенесення  $\beta$ :

$$k = \frac{D}{\delta}. \quad (8.25)$$

Таким чином, рівнянню Шукарева відповідає рівняння, що витікає із 1-го закону Фіка:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{DS}{\delta}(C_S - C), \quad (8.26)$$

де  $D$  – коефіцієнт дифузії речовини, що розчиняється, м<sup>2</sup>/с;

$S$  – площа поверхні речовини, що розчиняється, м<sup>2</sup>;

$\delta$  – товщина при поверхневого шару, м;

$C_S$  – концентрація насиченого розчину, моль/м<sup>3</sup>;

$C$  – концентрація речовини, що розчиняється, моль/м<sup>3</sup>.

В цьому випадку швидкість розчинення  $\frac{dn}{dt}$ , моль/с – це кількість речовини в моль, що розчиняється з поверхні площею  $S$  за одиницю часу.

Якщо швидкість розчинення виражати через зміну концентрації речовини, що розчиняється, в об'ємі розчинника за одиницю часу, то в рівнянні треба врахувати об'єм розчинника:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{DS}{V\delta}(C_S - C), \quad (8.27)$$

де  $V$  – об’єм розчинника,  $\text{м}^3$ .

В цьому випадку рівняння Шукарева буде мати наступний вигляд:

$$\mathcal{G}_{розч} = \frac{dC}{dt} = k \frac{S}{V} (C_S - C) \quad (8.28)$$

При вивченні кінетики розчинення твердої речовини ефективна константа швидкості зазвичай може бути розрахована із наступного кінетичного рівняння:

$$k_{розч} = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{C_S - C_1}{C_S - C_2}, \quad (8.29)$$

де  $C_S$  – концентрація насиченого розчину при температурі проведення процесу;  $C_1$  – концентрація речовини в об’ємі в момент часу  $t_1$ ;  $C_2$  – концентрація речовини в об’ємі в момент часу  $t_2$ .

Розмірність ефективної константи розчинення при цьому  $[k_{розч}] = \text{с}^{-1}$ , що відповідає наступному виразу:

$$k_{розч} = \frac{D}{\delta} \cdot \frac{S}{V}, \quad (8.30)$$

де  $\frac{D}{\delta}$  - коефіцієнт масоперенесення.

Звідки кінетичне рівняння для швидкості розчинення буде мати наступний вигляд:

$$\mathcal{G}_{розч} = \frac{dC}{dt} = k_{розч} (C_S - C). \quad (8.31)$$

Процес розчинення газу в рідинах у порівнянні з розчиненням твердих тіл відрізняється тим, що на межі розділу твердих фаз виникає два дифузійних шари. Один з них знаходиться біля поверхні поділу зі сторони газової фази, і другий - зі сторони рідини. Дифузійний шар, що розташований у газовій фазі, забезпечує підведення до поверхні рідини молекул одного з компонентів, що є в цій фазі. Перехід молекул компонента в глибину об’єму рідкої фази забезпечується другим дифузійним шаром, що розташований у рідині. В залежності від співвідношення швидкостей дифузії в цих шарах сумарний процес може лімітуватися в одному з шарів або визначатись обома шарами.

Дифузія біля поверхні реальних твердих тіл залежить від їх шершавості. Окрім зовнішньої дифузії, що відбувається в шарі рідини чи газу, які прилягають до твердого тіла, відбувається **внутрішня** дифузія в порах поверхні. Характер внутрішньої дифузії залежить від кількості, форми і розмірів пор. Для реакції, що перебігає в дифузійній області, в залежності від температури, перемішування і будови поверхні роль лімітуючої стадії може виконувати як зовнішня, так і внутрішня дифузії.

## 9. КАТАЛІЗ

**Каталіз - це явище істотного збільшення швидкості хімічних реакцій в присутності речовин - каталізаторів.**

Каталізатор - речовина, що змінює швидкість хімічної реакції входячи до складу активованого комплексу однієї або декількох стадій хімічного перетворення і не входить до складу кінцевих продуктів. Каталізатор вступає в проміжну хімічну взаємодію з учасниками реакції і виділяється в початковому вигляді після кожного циклу взаємодії. Таким чином, каталізатор не витрачається в результаті хімічної реакції.

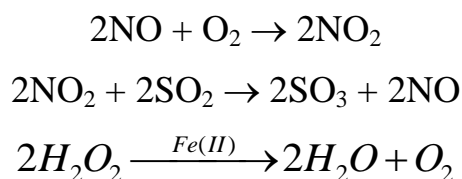
Термін «каталіз» був введений Берцеліусом в 1835 р.

Якщо речовина уповільнює хімічну реакцію, то говорять про негативний каталіз. Таке явище називають **інгібуванням**, а речовини, що його викликають - **інгібіторами**.

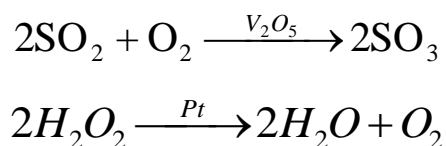
В деяких випадках каталізатором є один із продуктів реакції. Такі реакції називаються **автокаталітичними**.

Виділяють три види каталізу:

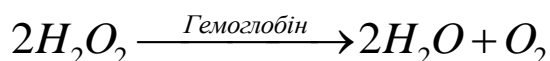
1. Гомогенний – всі реагуючі речовини і каталізатор знаходяться в одній фазі;



2. Гетерогенний – все реагують речовини і каталізатор знаходяться в різних фазах, зазвичай каталізатор знаходиться в твердому агрегатному стані;



3. Ферментативний каталіз – каталізаторами виступають речовини білкової природи, які називають ферментами або ензимами.

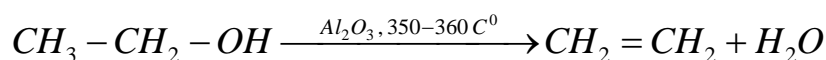
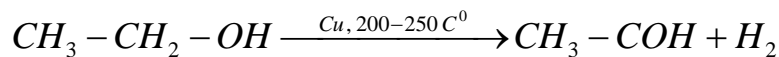


Особливості каталітичних процесів:

1. Каталізатор не впливає на величину  $\Delta G$  і  $\Delta F$ , отже, не впливає на стан рівноваги, отже, не змінює вихід продукту. Каталізатор лише прискорює досягнення стану рівноваги.

2. Дія каталізатора є специфічною – кожен каталізатор здатний прискорювати лише одну реакцію або групу реакцій.





3. Для помітної каталітичної дії зазвичай досить дуже малої кількості каталізатора. Кожна молекула каталізатора може змусити вступити в реакцію мільйони молекул реагуючих речовин в секунду.

4. Швидкість гомогенної каталітичної реакції найчастіше прямо пропорційна концентрації каталізатора.

5. Дія каталізатора сильно залежить від його фізичного стану (фольга, сітка, порошкоподібний і т.п.), від присутності сторонніх речовин. Деякі речовини, які називаються *проторами*, підсилюють дію каталізатора. Наприклад, синтез аміаку, що протікає на Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-каталізаторі, може бути промотуваним діоксидом калію.

Речовини, які знижують активність каталізатора, називають каталітичними отрутами. До них відносяться сполуки сірки, фосфору, свинцю і миш'яку, а також ртуть, оксид вуглецю і вільні галогени.

6. Суміш каталізаторів часто діє значно сильніше в порівнянні з дією окремих каталізаторів.

## 9.1. Сутність каталізу

При каталізі виникає хімічна взаємодія вихідних речовин з каталізатором і утворюються різні проміжні сполуки. Це підвищує ступінь компенсації і знижує енергію активації (теплоту активації  $\Delta H^\ddagger$ ) за рахунок енергії взаємодії реагентів з каталізатором. Також в присутності каталізатору можливе збільшення ентропії активації при утворенні активованого комплексу ( $\Delta S^\ddagger$ ).

Механізм реакції в присутності каталізатора змінюється і може бути досить складним.

Виділяють два основних механізми каталізу: *злитний* та *роздільний*.

1. При *злитному* механізмі всі вихідні речовини і каталізатор входять до складу одного активного комплексу.

Якщо розглянути реакцію, яка проходить за відсутності каталізатора за схемою:



то в присутність каталізатора *K* можна записати:



Енергетична діаграма при злитному механізмі каталізу виглядає наступним чином:

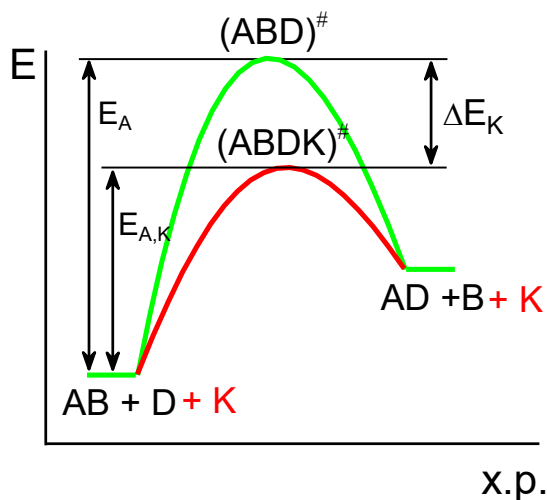


Рис. 9.1. Енергетична діаграма каталітичної реакції для злитного механізму.

Наприклад, для реакції розкладання  $\text{H}_2\text{O}_2$  в присутності каталізатору (ферменту каталази) енергія активації знижується від 72 до в середньому 6 кДж/моль. Це відповідає збільшенню швидкості реакції в  $10^{23}$  разів при практично незмінності передекспоненційного множника (A). В середньому енергія активації некаталітичних процесів дорівнює 100-300 кДж/моль; гетерогенно-каталітичних 60-80 кДж/моль, а ферментативних реакцій 30-40 кДж/моль.

2. При **роздільному** механізмі каталізу каталітична реакція перебігає у вигляді послідовних стадій, в результаті чого утворюються проміжні продукти, які представляють собою з'єднання одного або декількох вихідних речовин з каталізатором. Енергетичний профіль в ході такої реакції має кілька максимумів, які відповідають активованим комплексам, і мінімумів, що відповідають проміжним речовинам.

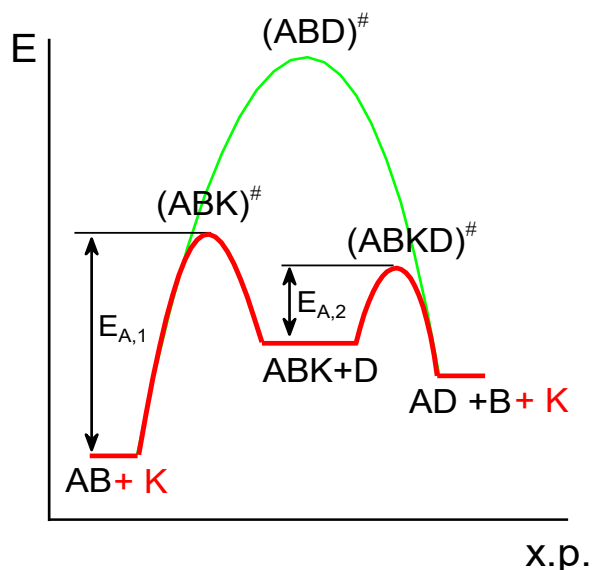


Рис. 9.2. Енергетична діаграма каталітичної реакції для роздільного механізму.

Для роздільного механізму характерно зменшення молекулярності елементарних стадій. При цьому ентропія активації велика і призводить до великих значень передекспонційного множника.

За злитим механізмом зазвичай проходять реакції при середніх температурах (до 400 К) та ферментативні каталітичні реакції. За роздільним механізмом в більшості випадків відбуваються процеси при значних температурах.

## 9.2. Каталітична активність та селективність

**Каталітична активність** ( $A$ ) – це зміна швидкості хімічної реакції в присутності каталізатору.

$$A = \mathcal{G}_K - \mathcal{G}_0(1 - \varphi), \quad (9.1)$$

де  $\mathcal{G}_K$  – швидкість реакції в присутності каталізатору;  $\mathcal{G}_0$  – швидкість некаталітичної реакції;  $\varphi$  – доля об'єму системи, що занята каталізатором.

Так як  $\mathcal{G}_K \gg \mathcal{G}_0$ , то  $A \approx \mathcal{G}_K$ .

Питомою каталітичною активністю називають каталітичну активність, що віднесено до маси каталізатору, площі поверхні або концентрації каталізатору в разі гомогенного каталізу:

$$a = \frac{A}{g_K}; \quad a = \frac{A}{S_K}; \quad a = \frac{A}{C_K}. \quad (9.2)$$

Часто для порівняння каталітичної дії двох каталізаторів розраховують відношення констант швидкості:

$$A = \frac{k_{K1}}{k_{K2}}. \quad (9.3)$$

Для однотипних каталізаторів та близьких умов проведення процесу можна записати:

$$\frac{k_{K1}}{k_{K2}} = e^{\frac{\Delta S_1 - \Delta S_2}{R}} e^{-\frac{E_{A,K1} - E_{A,K2}}{RT}}, \quad (9.4)$$

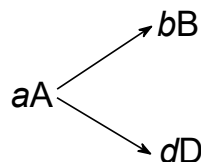
якщо  $\Delta S_1 \approx \Delta S_2$ , то

$$\frac{k_{K1}}{k_{K2}} = e^{-\frac{E_{A,K1} - E_{A,K2}}{RT}}. \quad (9.5)$$

Цим рівнянням можна користуватися, якщо на двох катализаторах механізм реакції однаковий.

**Селективністю катализатору (вибірковістю)** називається здатність катализатора прискорювати один із можливих напрямків реакції, якщо реакція може перебігати по різним напрямкам з утворенням різних продуктів.

*Диференціальна селективність* дорівнює відношенню швидкості по даному напрямку до загальної швидкості по всім напрямкам:



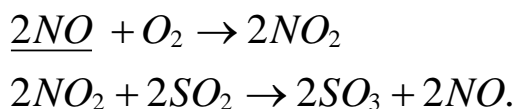
$$\sigma_B = \frac{\frac{1}{b} \frac{dC_B}{dt}}{-\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt}} = \frac{a}{b} \frac{dC_B}{(-dC_A)} \quad (9.6)$$

*Інтегральна селективність* – відношення загальної кількості продукту, що утворився до теоретично можливого.

### 9.3. Гомогенний каталіз

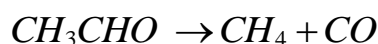
Загальне положення теорій гомогенного каталізу базується на припущенні, що при перебігу реакції утворюється нестійкий проміжний продукт катализатору з вихідної речовиною, який далі перетворюється на продукт з регенерацією катализатору.

Розглянемо реакцію окиснення діоксиду сірки  $2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$ . Якщо в реакційне середовище додати  $NO$ , то реакція буде протікати за наступною схемою:

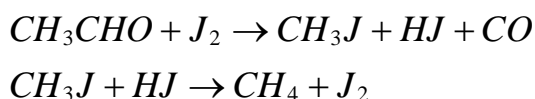


В цьому випадку  $NO$  виступає у ролі гомогенного катализатору, а  $NO_2$  це нестійкий проміжний продукт.

Наступним прикладом гомогенно-каталітичного процесу може служити реакція розкладання ацетальдегіду, енергія активації якої складає 191 кДж/моль:



У присутності парів йоду цей процес протікає в дві стадії:

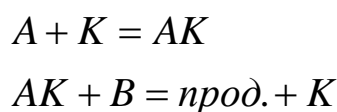


Енергія активації каталітичної реакції дорівнює 136 кДж/моль. При цьому зменшення енергії активації цієї реакції в присутності каталізатора  $J_2$  становить 55 кДж/моль. Розрахуємо величину каталітичного ефекту при 750 К:

$$\frac{k_K}{k} = \exp\left[\frac{\Delta E_K}{RT}\right] = \exp\left[\frac{55 \cdot 10^3 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}}{8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 750 \text{К}}\right] = 6768.$$

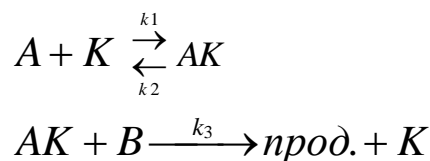
Таким чином, в присутності каталізатору при температурі 750 К, константа швидкості даної реакції збільшується приблизно в 6800 разів.

У більшості випадків гомогенно-каталітичні реакції перебігають за роздільним механізмом, в загальному вигляді який можна представити наступною кінетичною схемою:



При цьому виділяють два типи таких реакцій:

1. Початкові речовини і каталізатор знаходяться в стані рівноваги з проміжним продуктом. Такі проміжні продукти називають **речовинами Арреніуса**:



Беручи до уваги, що проміжний продукт і вихідна речовина знаходиться в рівновазі, можна записати, що  $\mathcal{G}_1 = \mathcal{G}_2$ .

Відповідно до закону діючих мас виразимо  $C_{AK}$ :

$$\begin{aligned} k_1 C_A (C_K - C_{AK}) &= k_2 C_{AK}, \\ C_{AK} &= \frac{k_1 C_A C_K}{k_2 + k_1 C_A}. \end{aligned} \quad (9.7)$$

Підставимо  $C_{AK}$  в вираз закону діючих мас для швидкості утворення продукту:

$$\mathcal{G} = k_3 C_{AK} C_B = k_3 \frac{k_1 C_A C_B C_K}{k_2 + k_1 C_A} \quad (9.8)$$

Аналіз отриманого рівняння:

а. Висока концентрація речовини А чи висока  $k_1$  ( $k_2 \ll k_1 C_A$ ):

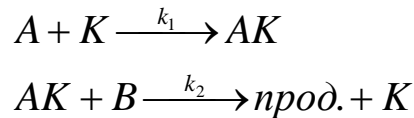
$$\mathcal{G} = k_3 \frac{k_1 C_A C_B C_K}{k_1 C_A} = k_3 C_B C_K \quad (9.9)$$

б. Велика  $k_2$  або/і низька концентрація речовини А ( $k_2 \gg k_1 C_A$ ):

$$g = \frac{k_1 k_3}{k_2} C_A C_B C_K. \quad (9.10)$$

В обох випадках *швидкість реакції прямо пропорційна концентрації каталізатора*. Порядок реакції по вихідним речовин різний і приймає значення, рівне одиниці або двом. Поза зазначених граничних випадків значення порядку реакції лежить між одиницею і двома.

2. Вихідні речовини і каталізатор не знаходяться в стані рівноваги з проміжним продуктом. Такі проміжні продукти називають *речовинами Вант-Гоффа*:



Скористаємось методом стаціонарних концентрацій Боденштейну та виразимо  $C_{AK}$ :

$$k_1 C_A (C_K - C_{AK}) = k_2 C_{AK} C_B,$$

$$C_{AK} = \frac{k_1 C_A C_K}{k_1 C_A + k_2 C_B}. \quad (9.11)$$

Підставимо  $C_{AK}$  в вираз закону діючих мас для швидкості утворення продукту:

$$g = k_2 C_{AK} C_B = \frac{k_1 k_2 C_A C_B C_K}{k_1 C_A + k_2 C_B} \quad (9.12)$$

Аналіз отриманого рівняння:

а. Висока концентрація речовини А та/або велика  $k_1$  ( $k_2 C_B \ll k_1 C_A$ ):

$$g = \frac{k_1 k_2 C_A C_B C_K}{k_1 C_A} = k_2 C_B C_K \quad (9.13)$$

б. Велика  $k_2$  або/та висока концентрація речовини В ( $k_2 C_B \gg k_1 C_A$ ):

$$g = \frac{k_1 k_2 C_A C_B C_K}{k_2 C_B} = k_1 C_A C_K. \quad (9.14)$$

Звідси впливає, що швидкість реакції у всіх випадках пропорційна концентрації каталізатора. Можливі граничні випадки, що відповідають реакції першого порядку: в першому випадку по речовині В, в другому – по речовині А.

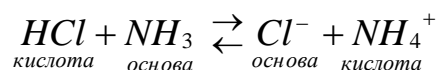
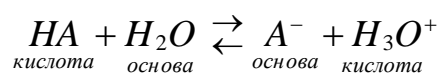
## 9.4. Кислотно-основний каталіз

Згідно Арреніусу (1884 г.), кислота - це речовина, що утворює в результаті дисоціації у водному розчині іони водню  $H^+$ ; основа - це речовина, що утворює в результаті дисоціації у водному розчині гідроксид-іони  $OH^-$ .

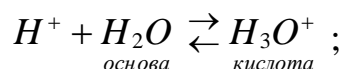
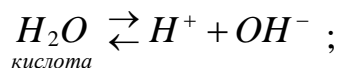
До недоліків такого підходу слід віднести обмеженість поняття кислоти, оскільки це поняття застосовується лише для водних розчинів і не розглядає реакції, що перебігають в органічних розчинниках і в газовій фазі.

Відповідно до загальної (протонної) теорії кислот і основ Бренстеду (1923 р.), кислота – це речовина, здатна віддавати протон, наприклад,  $HCl$ ,  $H_3O^+$ ,  $CH_3COOH$ ,  $NH_4^+$ ,  $H_2O$  та ін.

Під основою розуміють речовини, здатні приймати протон:  $OH^-$ ,  $NH_3$ ,  $CH_3COO^-$ ,  $H_2O$  та ін.



Протон в розчинах зазвичай зв'язується з молекулами розчинника, наприклад, для води:



$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} - \text{іоний добуток води} .$$

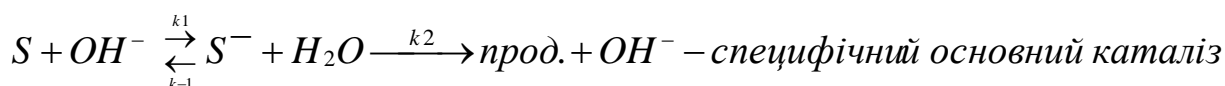
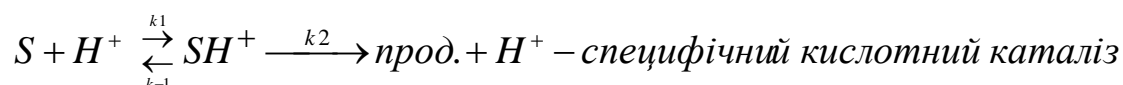
Якщо молекули розчинника не здатні приєднувати та віддавати протони, то розчинена речовина не може проявити кислотно-основних властивостей. Такий розчинник називається **апротонним**.

Речовину, здатну і віддавати і приймати протони, називається **амфіпротонним**. Прикладом є вода.

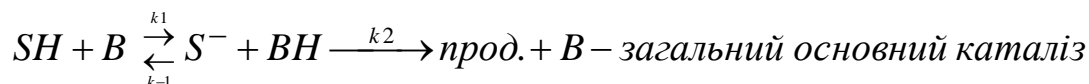
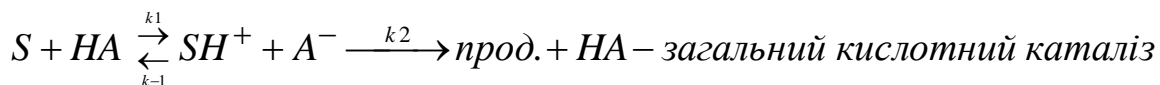
В кислотно-основному каталізі розрізняють наступні типи реакцій.

### 1. Специфічний кислотний і основний каталіз.

До цього випадку відносяться реакції, в яких активація субстрату здійснюється тільки іонами водню, до других – тільки іонами гідроксилу. Найпростіші механізми цих реакцій включають зворотну взаємодію субстрату (S) з каталітичною часткою ( $H^+$ ) і перетворення комплексу, що утворюється в продукт:



2. **Загальний кислотний і основний каталіз** – реакції з активацією субстрату будь-яким донором протонів, крім іонів водню, тобто під дією кислот Бренстеду; і реакції з активацією будь-яким акцептором протонів, крім  $\text{OH}^-$ , тобто основою Бренстеду, відповідно:



Для специфічного кислотного каталізу можна записати вираз для ефективної (експериментальної) константи швидкості:

$$k_{\text{еф}} = k_0 + kC_{\text{H}^+}, \quad (9.15)$$

де  $k_0$  – константа швидкості некаталітичного реакції, з урахуванням  $k \gg k_0$ , то можна записати:

$$k_{\text{еф}} = kC_{\text{H}^+}. \quad (9.16)$$

Прологарифмуємо (9.16):

$$\lg k_{\text{еф}} = \lg k + \lg C_{\text{H}^+}. \quad (9.17)$$

З урахуванням того що  $-\lg C_{\text{H}^+} = \text{pH}$ , запишемо:

$$\lg k_{\text{еф}} = \lg k + \text{pH}. \quad (9.18)$$

Для випадку специфічного основного каталізу ( $k_{\text{еф}} = k_0 + kC_{\text{OH}^-}$ ), отримаємо подібний вираз:

$$\lg k_{\text{еф}} = \lg k + \text{pOH}. \quad (9.19)$$

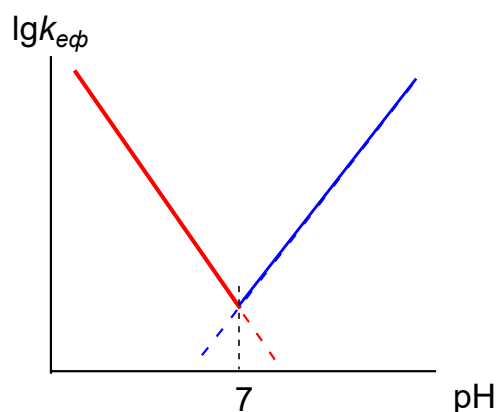


Рис. 9.3. Вплив pH водного середовища на ефективну константу швидкості специфічного кислотно-основного каталізу.

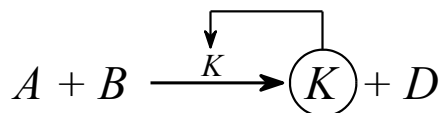
Отже, логарифм константи швидкості в специфічному кислотному каталізі лінійно зменшується, а в специфічному основному каталізі лінійно зростає з ростом pH розчину.



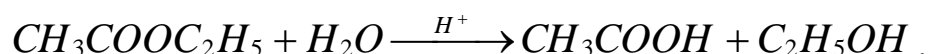
## 9.5. Автокаталітичні реакції

Реакція називається *автокаталітичною*, якщо вона прискорюється одним із продуктів реакції.

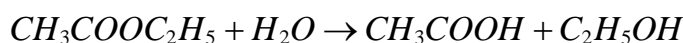
Ця група реакцій є не зовсім каталітичною, бо концентрація каталізатора змінюється у часі.



Типовим прикладом таких реакцій є реакції гідролізу складних етерів, при протіканні яких утворюється кислота, яка є каталізатором.



Якщо оцтово-етиловий етер додати до водного розчину кислоти, то реакція буде перебігати за першим порядком.



|              |         |     |     |
|--------------|---------|-----|-----|
| $t = 0(k_0)$ | $a$     | –   | –   |
| $t$          | $a - x$ | $x$ | $x$ |

В початковий момент часу (каталізатор відсутній) реакція є некаталітичної з константою швидкості  $k_0$ . Загальне кінетичне рівняння буде мати вигляд:

$$g = \frac{dx}{dt} = \underbrace{k_0(a-x)}_{\text{некаталітична}} + \underbrace{kx(a-x)}_{\text{каталітична}}$$

$$g = k \left( \frac{k_0}{k} + x \right) (a - x) \quad (9.20)$$

У 1833 році Оствальд, вивчаючи автокаталітичні реакції отримав схоже емпіричне рівняння:

$$g = k(b+x)(a-x) \quad (9.21)$$

Таким чином, емпіричній константі  $b$  в рівнянні Оствальду відповідає відношення констант некаталітичної і каталітичної реакцій.

Після інтегрування отримують кінетичне рівняння  $x=f(t)$ :

$$x = \frac{ak_0 [e^{(k_0+ka)t} - 1]}{ka + k_0 e^{(k_0+ka)t}} \quad (9.22)$$

Ця залежність має S-подібний характер з точкою перетину, яка досягається за час  $t_{nep}$ :

$$t_{nep} = \frac{\ln \frac{ak}{k_0}}{k_0 + ak} \quad (9.23)$$

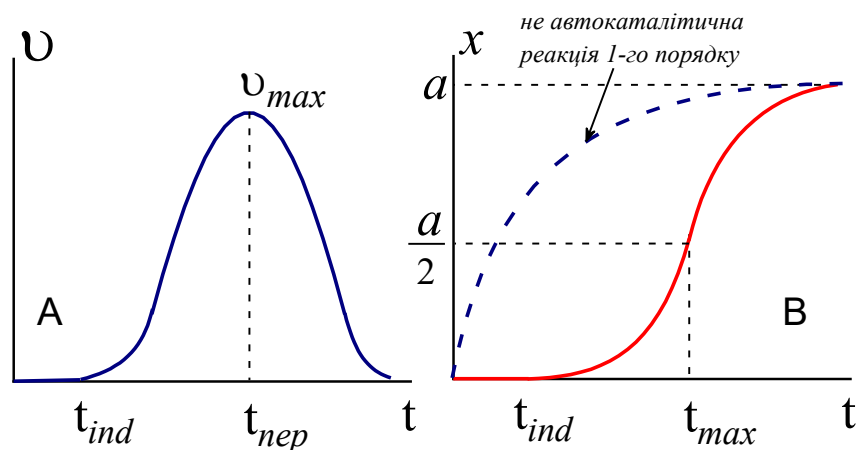


Рис. 9.4. Залежність швидкості автокаталітичної реакції (А) та концентрації продукту (В) у часі.

Залежність швидкості автокаталітичної реакції у часі проходить через максимум. В продовж часу з початку реакції після затримки (індукційний період  $t_{ind}$ ) швидкість починає зростати, досягає максимуму та починає зменшуватися до нуля. Максимальна швидкість залежить від початкової концентрації вихідної речовини в квадраті.

$$x_{nep} = \frac{a}{2} - \frac{k_0}{2k} \approx \frac{a}{2}; \quad \mathcal{G}_{max} = \frac{ka^2}{4}. \quad (9.24)$$

## 9.6. Ферментативний каталіз

**Ферменти** (від лат. fermentum – бродіння) – це каталізатори біологічного походження. Відкриття ферментів пов’язане з вивченням процесів бродіння. Тому їх ще називають **ензимами**. Вчення про природу, властивості, функції і механізм дії біологічних каталізаторів – ферментів, є важливим розділом біологічної хімії. Саме існування життя зумовлене наявністю у всіх без винятку живих організмах білків з ферментативними функціями.

Біологічні каталізатори за своєю активністю в багато разів перевершують неорганічні каталізатори. На сьогодні відомо більше двох тисяч ферментів, причому 400 ферментів виділено в кристалічній формі. Всі відомі дотепер ферменти є білковими речовинами.

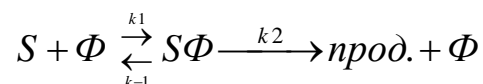
Від інших каталізаторів ферменти відрізняються тим, що насамперед мають білкову природу і для них характерні недоліки білкових речовин. Зокрема, температурний коефіцієнт швидкості більшості ферментів дорівнює двом, проте лише до температури, при якій не настане денатурація білка. Руйнування його структури зумовлює втрату ферментативної активності. Оптимальна температура каталітичної активності ферментів коливається в межах від 37 до 43 °С. При зниженні температури порівняно з оптимальною активність ферментів зменшується, а при температурі нижчій від нуля вона повністю втрачається. Однак за цих умов їхня структура не руйнується і при підвищенні температури активність повністю відновлюється. Кожний фермент

чутливий до рН середовища, зокрема їм притаманна оптимальна величина рН, при якій їхня активність максимальна. Наприклад, для пепсину область оптимальних значень рН становить 1,5–2,5, для аршінази – 9,5–10,0.

Ензими володіють значно вищими специфічністю і ефективністю прискорюючої дії. У ферментативних реакціях практично не утворюються побічні продукти, тобто селективність ферментів наближається до 100 %. Каталітична активність ферментів виявляється при нормальному тиску, температурі, близькій до кімнатної, у слабоекислому, нейтральному або слаболужному середовищі.

Характерною особливістю ферментів є набагато вища, ніж у неорганічних сполук, каталітична активність. Наприклад, швидкість розкладення  $\text{H}_2\text{O}_2$  у присутності каталази в  $10^8$  разів перевищує реакцію, каталізовану іонами  $\text{Fe}^{2+}$ . Енергія активації реакції у присутності *каталази* становить лише 8,3 кДж/моль щодо 75,2 і 50,2 кДж/моль за відсутності каталізатора і в присутності колоїдної платини відповідно. Швидкість біологічних процесів за відсутності ензимів настільки низька, що її не можна виміряти. Наприклад, при недостатці каталізатора обезводнення  $\text{CO}_2$  з подальшим вивільненням його з тканин організму у кров, а потім через легеневі пухирці у повітря відбувається неповністю. Вуглецева ангідраза – ензим, який каталізує цей процес, прискорює реакцію у  $10^7$  разів. У природі існують також ферментні отрути, наприклад, компоненти отрут змій, павуків тощо, які навіть у невеликих кількостях гальмують життєво важливі функції організму. Це відбувається шляхом виключення ферментативних процесів у результаті блокування активних центрів ензимів.

Як і в інших видах каталізу, початковою стадією дії будь-якого ферменту є утворення проміжної сполуки з молекулою субстрату (фермент-субстратний комплекс):



Дана гомогенно-каталітична ферментативна реакція складається з трьох елементарних реакцій. У перших двох взаємо-протилежних реакціях виходить проміжний комплекс  $S\Phi$ , що далі розпадається на продукти, а каталізатор – фермент ( $\Phi$ ) регенерується:

$$\frac{dC_{S\Phi}}{dt} = k_1 C_S C_\Phi - k_{-1} C_{S\Phi} - k_2 C_{S\Phi} = 0. \quad (9.25)$$

Швидкість ( $\vartheta$ ) одержання проміжного комплексу дорівнює нулю. З огляду на те, що загальна концентрація ферменту постійна і дорівнює:

$$C_\Phi^0 = C_\Phi + C_{S\Phi} \text{ та } C_\Phi = C_\Phi^0 - C_{S\Phi}$$

$$C_{S\Phi} = \frac{k_1 C_S C_\Phi^0}{(k_{-1} + k_2) + k_1 C_S}. \quad (9.26)$$

При цьому концентрація вихідної речовини ( $C_S$ ) значно більше концентрації ферменту, тому можна знехтувати кількістю речовини (S), що ввійшла до складу комплексу (SФ).

Швидкість утворення продукту становить:

$$\mathcal{G}_{\text{Прод.}} = k_2 C_{S\Phi} = \frac{k_1 k_2 C_S C_\Phi^0}{(k_{-1} + k_2) + k_1 C_S},$$

$$\mathcal{G}_{\text{Прод.}} = \frac{k_2 C_S C_\Phi^0}{K_M + C_S}, \quad (9.27)$$

де  $K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$  – константа Міхаеліса.

При досить великій концентрації вихідної речовини

$$C_S \gg K_M \text{ і } K_M + C_S \approx C_S.$$

При цьому досягається максимальна стала швидкість реакції:

$$\mathcal{G}_{\text{Прод.}} = \mathcal{G}_{\text{max}} = k_2 C_\Phi^0 = \text{const}$$

Таким чином, швидкість реакції при збільшенні концентрації вихідної речовини залежить від концентрації ферменту та прямує до деякого граничного значення.

Ферменти як найефективніші та вибірково діючі каталізатори застосовують у різних галузях народного господарства. У хімічній промисловості широко застосовують ферментні реакції окиснення, відновлення, дегідратації, декарбоксілювання. Роль ферментативних процесів у хімії і хімічній технології зростатиме тому, що вони найкраще відповідають вимогам збереження навколишнього середовища. Іншими словами, ферментативні процеси – екологічно найчистіші. Завдяки цьому перспективним є також їхнє використання в харчовій промисловості, у виготовленні кормів для тваринництва.

Особливо варто відзначити багатопланове застосування ферментів у медицині. У лікувальній практиці використовують окремі ферменти – лізоцим, гіалуронідазу, які мають властивості гідролізувати складні полісахариди. Ці ферменти підвищують проникність тканин і клітинних мембран, а отже, опірність запальним процесам. Крім того, лізоцим руйнує оболонки окремих хвороботворних бактерій і використовується для лікування деяких інфекційних захворювань. Нещодавно для розсмоктування згустків крові (тромбів), які утворюються всередині кровоносних судин, почали ефективно застосовувати ферменти фібринолізин, стрептокіназу, урокіназу. Новою перспективною галуззю медичної ензимології є використання іммобілізованих ферментів, тобто ферментів, закріплених на носіях, які захищають їх від руйнування. Як носії використовують природні високомолекулярні продукти. Іммобілізовані ферменти, зберігаючи каталітичну активність, володіють підвищеною стабільністю, пролонговано діють і виявляють нижчу антигенність. Важливу

є роль ферментів у діагностиці захворювань. Підвищення або зниження ферментів крові порівняно з нормою – важливий показник паталогічних змін в організмі. Цінність ферментативної діагностики полягає у її високій ефективності і можливості визначення відхилень на ранніх стадіях захворювання.

### 9.7. Гетерогенний каталіз

При гетерогенному каталізі реагуючі речовини і каталізатор знаходяться в різних фазах, а хімічна реакція протікає на границі розділу цих фаз. Найбільшого поширення набув каталіз з твердим каталізатором коли речовини, що реагують, перебувають в рідкому або газоподібному фазі.

Велике значення має проведення процесу у присутності гетерогенного каталізатора для екзотермічних реакцій із низькою константою рівноваги. Наприклад, реакцію синтезу аміаку проводять в присутність залізовмісних каталізаторів на базі  $Fe_3O_4$ .

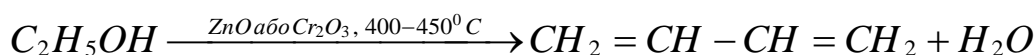
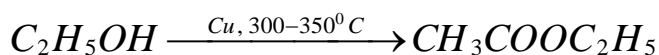
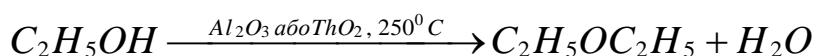
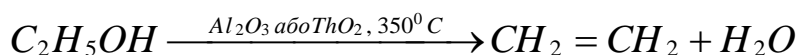
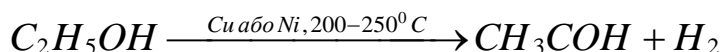


При низьких температурах без каталізатора реакція протікає з високим виходом аміаку, але з низькою швидкістю. У разі підвищення температури, швидкість реакції зростає зі зменшенням виходу продукту. Каталізатор дозволяє проводити промисловий синтез аміаку за досить низьких температур і високих виходів продукту.

В основі сучасних уявлень про гетерогенний каталіз лежать положення про те, що первинною стадією каталізу є адсорбційний процес, в результаті якого молекули вихідних речовин утворюють нестійку хімічну сполуку з поверхнею каталізатора без утворення нової фази. При цьому передбачається, що молекули проміжної сполуки зв'язуються з локальними ділянками поверхні каталізатора, які називаються активними центрами. Існування активних центрів пояснюється неоднорідністю твердої поверхні, що виникає в результаті різних дефектів кристалічної решітки. Так як дефекти кристалічної решітки можуть бути самими різними, активні центри енергетично нерівноцінні між собою. Тому в гетерогенному каталізі виключно велике значення мають хімічний склад, будова і стан поверхневого шару твердого каталізатора. Зазвичай активні центри становлять лише невелику частку твердої поверхні (іноді всього 4-5%) і лише в окремих випадках кожна молекула поверхні є активним центром. У зв'язку з цим важливою характеристикою гетерогенних каталізаторів є питома поверхня – відношення площі поверхні каталізатора до його об'єму або масі. Чим більше питома поверхня і число активних центрів на одиниці поверхні, тим ефективніше каталізатор.

В залежності від умов проведення процесу та природи каталізатору, одні й ті самі вихідні речовини можуть взаємодіяти за різними механізмами, з утворенням різних продуктів. Тут має місце **селективна** дія гетерогенного

каталізатору. Наприклад, можливо провести конверсію етанолу за п'ятьма напрямками:



Механізм (сутність) гетерогенного каталізу аналогічна до гомогенного: вихідні речовини утворюють активований комплекс з активним місцем поверхні каталізатора. При це відбувається суттєвий вигравш енергії. Зазвичай зниження енергії активації в гетерогенному каталізі призводить до зростання швидкості реакцій в  $10^6-10^{16}$  разів.

На ефективність твердих каталізаторів великий вплив мають промотори і каталітичні отрути.

**Промотори** – це самі по собі каталітично не діяльні речовини, присутність яких сприяє збереженню активних центрів, їх стійкості до зміни зовнішніх умов, вони перешкоджають скороченню питомої поверхні, а також підвищують активність і селективність каталізатору.

Наприклад, для реакції  $CO + H_2O \xrightarrow{Fe} CO_2 + H_2$  застосовують залізний каталізатор модифікований хромом та торієм, для реакції  $CO + H_2 \xrightarrow{Ni} CH_4 + H_2O$  введення до нікелевого каталізатору церію приводить до значного зростання активності каталізатору.

Промотори впливають на стан поверхні каталізатору, сприяють збереженню активних місць на поверхні, змінюють розподіл активних місць поверхні за енергією.

Згідно з сучасними уявленнями, каталітичну активність має не вся поверхня гетерогенного каталізатору, а ділянки, які відрізняються енергетичною неоднорідністю (виступи, вершини, ребра кристалів, дефекти тощо). З іншого боку, високу каталітичну активність мають термодинамічно не стійкі каталізатори. При роботі таких каталізаторів їхня активність знижується за рахунок самовільного переходу до більш термодинамічно стійкої форми. Це явище називають **старінням каталізатору**.

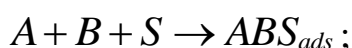
Так, каталізатор, одержаний шляхом нерівноважного термічного розкладення солей купруму з наступним відновленням воднем, має високу каталітичну активність що до реакції дегідратації спиртів. Мідний каталізатор, який одержаний електрохімічним шляхом, не має подібної каталітичної активності.

Промотори поділяють на *структуроутворюючі* та *модифікуючі*. *Структуроутворюючі промотори* стабілізують активну фазу каталізатора, перешкоджають термічній рекристалізації, старінню каталізатора. *Модифікуючі промотори* змінюють будову, хімічний та фазовий склад каталізатора.

**Каталітичні отрути** дезактивують поверхню каталізатора за рахунок незворотної адсорбції на активних центрах і виключення їх з каталітичного процесу, а також за рахунок зміни їх хімічного складу і будови, що може привести навіть до зміни напрямку реакції. К каталітичним отрутам відносяться сполуки миш'яку, ртуті, свинцю сірки.

**Стадії гетерогенного каталізу:**

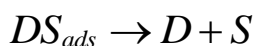
- 1) дифузія вихідних речовин із глибини потоку до поверхні каталізатора;
- 2) дифузія вихідних речовин у порах зерна каталізатора;
- 3) адсорбція вихідних речовин на активному центрі каталізатора (S):



4) власне хімічна реакція, яка проходить через утворення адсорбованого активованого комплексу з подальшим його руйнуванням та утворенням адсорбованих продуктів реакції:

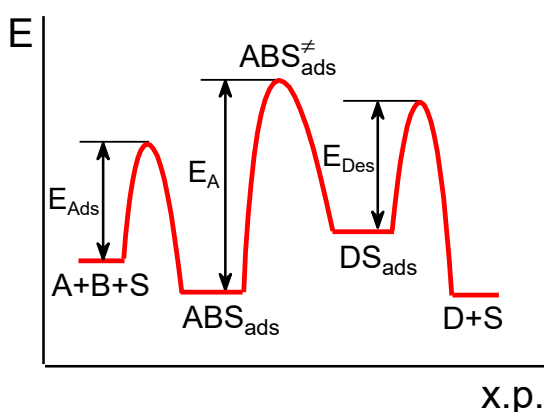


5) десорбція продуктів реакції з поверхні каталізатора та регенерація активного центру S:



- 6) дифузія продуктів реакції з внутрішньої поверхні зерна до поверхні пір;
- 7) дифузія продуктів із зовнішньої поверхні каталізатора вглиб потоку.

Ці стадії протікають послідовно одна до одної, кожна стадія має свою енергію активації, будь-яка з цих стадій може бути швидкістю визначальною. Енергетичний профіль для головних стадій схематично приведено на рисунку:



## ***Макрокінетика гетерогенного каталізу. Закон діючих поверхонь***

Реальні кінетичні закономірності каталітичного процесу визначаються як справжньою кінетикою реакції на активній поверхні, так і умовами масопереносу та теплоперенесення; їхнє вивчення становить предмет макрокінетики хімічних процесів.

Важливе значення має перенесення речовини та тепла усередині пористої частинки каталізатора. Перенесення речовини у порах здійснюється виключно шляхом молекулярної дифузії. Якщо діаметр пори значно перевищує середню довжину вільного пробігу молекули, дифузія в порах протікає так само, як в об'ємі нерухомої рідини або газу.

Розрізняють такі основні кінетичні області протікання гетерогенної каталітичної реакції:

1) зовнішньокінетична область – швидкість процесу лімітується самою хімічною реакцією, що протікає на зовнішній поверхні каталізатора;

2) адсорбційна область – швидкість реакції лімітується адсорбцією вихідних речовин на поверхні каталізатора або десорбцією продуктів реакції;

3) зовнішньодифузійна область – швидкість процесу лімітується швидкістю дифузії до зовнішньої поверхні каталізатора або швидкістю дифузії продуктів реакції з поверхні каталізатора вглиб потоку;

4) внутрішньодифузійна область – швидкість реакції лімітується дифузиею вихідних речовин від зовнішньої поверхні зерна каталізатора до його внутрішньої поверхні або дифузиею продуктів реакції у зворотному напрямку;

5) внутрішньокінетична область – швидкість процесу визначається хімічною реакцією на поверхні пор зерна, тобто на внутрішній поверхні каталізатора.

Загальна швидкість такого многостадійного процесу визначається самою повільною (лімітуючою) стадією, а її протікання може підкорятися закономірностям дифузії, адсорбції або хімічної кінетики.

Розглянемо більш детально ***зовнішньокінетичну область гетерогенного каталізу***.

Якщо при перебіганні гомогенних хімічних реакцій їхня швидкість описується законом діючих мас, то кінетика гетерогенних реакцій підкоряються **закону діючих поверхонь**.

***Закон діючих поверхонь – швидкість елементарної хімічної реакції пропорційна добутку поверхневих концентрацій вихідних речовин, взятих у ступенях рівних їх стехіометричним коефіцієнтам.***

$$\mathcal{G} = k \cdot \Theta_i^n, \quad (9.30)$$

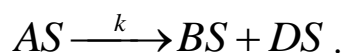
де  $k$  – константа швидкості;  $\Theta$  – ступінь заповнення поверхні реагуючою речовиною, яку можна виразити з рівняння ізотерми Ленгмюру:



$$\Theta_i = \frac{b_i P_i}{1 + \sum b_i P_i}, \quad (9.31)$$

де  $b_i$  – константа адсорбційної рівноваги;  $P_i$  – парціальний тиск газоподібних речовин.

Розглянемо гетерогенну реакцію першого порядку, яка перебігає на активному центрі каталізатору S:



Запишемо закон діючих поверхонь:

$$\mathcal{G} = k \cdot \Theta_A . \quad (9.32)$$

Ізотерма Ленгмюра для даного випадку має наступний вигляд:

$$\Theta_A = \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A + b_B P_B + b_D P_D} . \quad (9.33)$$

Підставимо до рівняння закону діючих поверхонь:

$$\mathcal{G} = k \cdot \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A + b_B P_B + b_D P_D} . \quad (9.34)$$

Це кінетичне рівняння та йому подібні, носить назву **рівнянь Ленгмюра-Хіншельвуду**.

Проаналізуємо рівняння в різних умовах проведення гетерогенної реакції:

1. При малому заповненні поверхні речовинами А, В, D коли  $1 \gg b_A P_A + b_B P_B + b_D P_D$ , рівняння перетворюється в кінетичне рівняння першого порядку по вихідній речовині А:

$$\mathcal{G} = k \cdot b_A \cdot P_A \Rightarrow \{k_{\text{еф}} = k \cdot b_A\} \Rightarrow \mathcal{G} = k_{\text{еф}} \cdot P_A .$$

2. Продукти реакції слабо адсорбуються на поверхні або в початковий момент реакції реакція має дрібний порядок ( $n_A < 1$ ) за речовиною А:

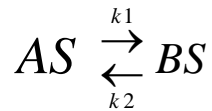
$$\mathcal{G} = k \cdot \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A} .$$

3. Якщо продукт реакції, наприклад, D має високу спорідненість с поверхнею (сильна адсорбція D):

$$\mathcal{G} = k \cdot \frac{b_A P_A}{1 + b_D P_D} \quad \text{або, якщо } 1 \ll b_D P_D \Rightarrow \mathcal{G} = k \cdot \frac{b_A P_A}{b_D P_D} ,$$

в цьому випадку реакція має перший порядок по А та від'ємний порядок по D ( $n_D \leq 1$ ), реакція гальмується продуктом.

Розглянемо ще одну гетерогенну оборотну реакцію першого порядку, яка перебігає на активному центрі каталізатору S:



Запишемо рівняння Ленгмюра-Хіншельвуда для цієї реакції. Швидкість реакції буде дорівнювати різниці швидкостей за прямим і зворотнім напрямками:

$$\begin{aligned} \mathcal{G} &= \mathcal{G}_1 - \mathcal{G}_2 = \frac{k_1 b_A P_A}{1 + b_A P_A + b_B P_B} - \frac{k_2 b_B P_B}{1 + b_A P_A + b_B P_B} \\ \mathcal{G} &= \frac{k_1 b_A P_A - k_2 b_B P_B}{1 + b_A P_A + b_B P_B} \end{aligned} \quad (9.35)$$

В рівняннях Ленгмюра-Хіншельвуда, що було одержано в двох прикладах, є добуток  $k_i b_j$  який є ефективною (яку одержують із експерименту) константою швидкості:  $k_{ef1} = k_1 b_A$ ;  $k_{ef2} = k_2 b_B$ .

Залежність від температури  $k_i$  та  $b_i$  визначаються за рівняннями Арреніуса та Вант-Гоффа:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}; \quad b = b_0 \cdot e^{-\frac{\Delta H_{Ads}}{RT}}$$

$$k_{ef} = k_0 b_0 \cdot e^{-\frac{E_A + \Delta H_{Ads}}{RT}}. \quad (9.36)$$

Енергія активації завжди позитивна  $E_A > 0$ , теплота хемосорбції негативна  $\Delta H_{Ads} < 0$ . Тут може бути два випадки:

1. якщо  $|\Delta H_{Ads}| < E_A$ , отже  $E_A - \Delta H_{Ads} > 0$ . В цьому випадку зі зростанням температури ефективна константа швидкості зростатиме;
2. якщо  $|\Delta H_{Ads}| > E_A$ , отже  $E_A - \Delta H_{Ads} < 0$ . В цьому випадку зі зростанням температури ефективна константа швидкості буде зменшуватись.

## РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Ковальчук Э.П., Решетняк О.В. Фізична хімія: Підручник. – Львів: Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2007. – 800 с.
2. Рубцов В.І. Фізична хімія: задачі та вправи: навчальний посібник / В.І. Рубцов. – Х.: ХНУ імені В.Н. Каразіна, 2012. – 416 с.
3. Гомонай В.І. Фізична та колоїдна хімія: Підручник для студентів ВНЗ. Вінниця, Нова книга, 2007.
4. Голіков Г.А. Посібник з фізичної хімії. - М.: Вищ. шк., 1988. -382 с.

5. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Фізична хімія. - М.: Вищ. шк., 1988.
6. Лебідь В.І. Фізична хімія: Підручник для студ. хім. спец. Харків, Гімназія, 2008.
7. Яцимирський В.К. Фізична хімія: Підручник для студ. вищ. Навч. закл. К.; Ірпінь: ВТФ «Перун». 2007. – 512 с.
8. Кудряшов І.В., Каретніков Г.С. Збірник прикладів і завдань із фізичної хімії. - М.: Вищ. шк., 1991. - 526 с.
9. Кисельова Є.В., Каретнікова Г.С., Кудряшов І.В. Збірник прикладів та завдань з фізичної хімії. - М.: Вищ. шк., 1983. - 456 с.