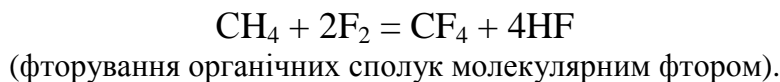


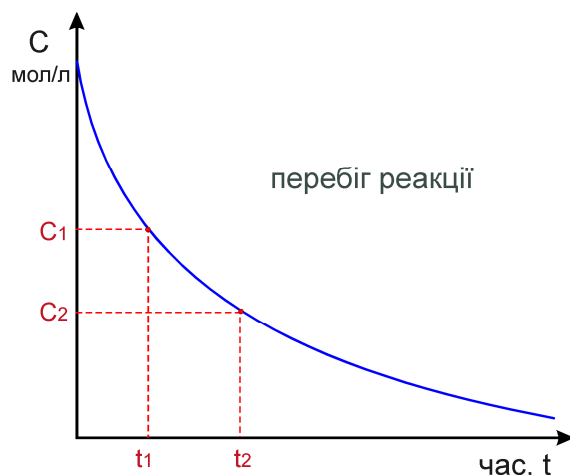
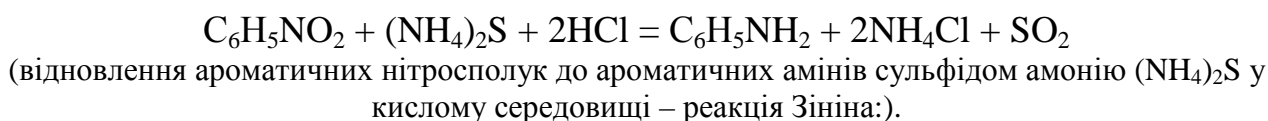
ХІМІЧНА КІНЕТИКА І КАТАЛІЗ

Швидкість хімічних реакцій

Основним поняттям хімічної кінетики є *швидкість реакції*. Відомо, що усі хімічні процеси відбуваються з різною швидкістю. Деякі реакції відбуваються миттєво:



Для проходження інших іноді необхідно кілька діб:



Швидкість гомогенної реакції, яка відбувається в замкненому об'ємі, називається фізична величина що визначається зміною концентрації реагентів або продуктів реакції за одиницю часу.

Для реакції $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$:

$$v = \pm \frac{\Delta c_i}{\Delta t_i} = -\frac{\Delta c(A)}{a\Delta t} = -\frac{\Delta c(B)}{b\Delta t} = \frac{\Delta c(C)}{c\Delta t} = \frac{\Delta c(D)}{d\Delta t}$$

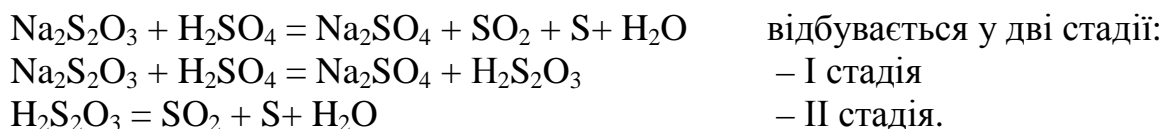
де a, b, c, d – стехіометричні коефіцієнти, $\Delta c_i = c_{i2} - c_{i1}$ – зміна концентрації компонента (A, B, C або D) за певний проміжок часу $\Delta t = t_2 - t_1$.

Необхідно відмітити, що в ході реакції концентрація реагентів зменшується ($c_{i2} < c_{i1}$) і $\Delta c_i > 0$, а концентрація продуктів – зростає ($c_{i2} > c_{i1}$) і $\Delta c_i < 0$, а оскільки значення швидкості реакції може бути лише більшим від нуля, то для дотримання цієї умови ставиться знак “±”.

Існують реакції, які відбуваються в одну стадію – *елементарні* реакції, і реакції, що відбуваються у кілька стадій – *складні*.

У випадку елементарної реакції відбувається один процес і хімічне рівняння описує її справжній механізм.

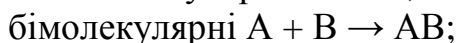
Для складних багатостадійних реакцій у хімічному рівнянні часто об'єднують кілька стадій і воно показує лише реагенти і продукти, але не відображає реального механізму проходження процесу. Реакція



Для кожної з цих стадій можна визначити швидкість. *Стадія, яка відбувається з найменшою швидкістю, визначає загальну швидкість процесу.* У наведеному прикладі найповільнішою є *II стадія*, яку називають *лімітуючою*.

Молекулярність та порядок реакції. В елементарному акті реакції можуть приймати участь одна, дві або три молекули. За цією ознакою розрізняють: одномолекулярні, двомолекулярні і тримолекулярні реакції. Для елементарних реакцій вводять поняття *молекулярність*.

Молекулярність реакції - це мінімальне число молекул, які беруть участь в елементарному хімічному процесі. За молекулярністю елементарні хімічні реакції поділяються на:



тримолекулярні $A + B + C \rightarrow ABC$; $2A + B \rightarrow A_2B$ (реакції зустрічаються надзвичайно рідко).

Якщо реакція протікає послідовно через кілька гомогенних або гетерогенних елементарних стадій, то сумарна швидкість всього процесу визначається самою повільною його частиною (*лімітуюча стадія*).

Кінетичне рівняння реакції тільки для елементарних стадій збігається з виразом *закону діючих мас*. У цих випадках молекулярної і порядок реакції збігаються, хоча і не завжди. Швидкість реакції може характеризуватися по будь-якої речовини, що бере участь в реакції, для реакції $aA + bB \rightarrow \dots$ кінетичні рівняння за речовинами *A* і *B* виглядають відповідно:

$$V_A = kC_A^a \text{ та } V_B = kC_B^b \text{ загальне кінетичне рівняння } V = kC_A^a C_B^b = kC^z$$

де $z = a + b$ – загальний *порядок* реакції.

Кінетичне рівняння у диференційованому вигляді для різних вихідних речовин: $-\frac{dC}{d\tau} = kC^z$

На відміну від молекулярності порядок реакції може бути нульовим,

У більшості випадків прості реакції — це стадії складних хімічних процесів. Розглянемо реакції, для яких молекулярність і порядок збігаються і дорівнюють одиниці, двом, трьом. Найчастіше зустрічаються реакції першого і другого порядків.

Реакції першого порядку.

Швидкість реакції першого порядку $V = -\frac{dC}{dt} = kC$. Розділяємо змінні:

$$\frac{dC}{C} = -kdt.$$

Інтегруємо при умові $c = c_0$ при $t = 0$: $\int_{c_0}^c \frac{dC}{C} = k \int_0^t dt \quad \ln \frac{C_0}{C} = -kt$.

Звідси одержуємо рівняння залежності поточної концентрації від часу:

$\ln c = -kt + \ln c_0$. Це лінійне рівняння в координатах $\ln c$ — t , значення k чисельно дорівнює тангенсу кута нахилу прямої, взятому з протилежним знаком: $k = -\operatorname{tg}\alpha$. Пряма відсікає на осі ординат відрізок, рівний $\ln c_0$.

З рівняння $\ln \frac{C_0}{C} = -kt$ одержуємо формулу для розрахунку k : $k = -\frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}$

Розмірність константи швидкості $[k] = t^{-1} (c^{-1}, \text{хв}^{-1} \text{ тощо})$.

При зменшенні початкової концентрації реагенту вдвічі, тобто для значення $C = \frac{C_0}{2}$, одержуємо величину $t_{1/2}$ — *період напівперетворення*

(*напівреації*): $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k}$

Отже, період напівперетворення не залежить від початкової концентрації реагенту. Це відмітна ознака реакцій першого порядку.

Реакції другого порядку

Для реакцій другого порядку: $V = -\frac{dC}{dt} = kC_1C_2$

якщо $c_1 = c_2$, то $-\frac{dC}{dt} = kC^2 \quad -\frac{dC}{C^2} = kdt \quad (2.10)$

Інтегруємо для умови $c = c_0$ при $t = 0$: $-\int_{c_0}^c \frac{dC}{C^2} = k \int_0^t dt \quad (2.11)$

Звідси: $k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right)$ та $\frac{1}{C} = kt + \frac{1}{C_0}$

Константа швидкості дорівнює тангенсу кута нахилу прямої. Період напівперетворення дорівнює $t_{1/2} = \frac{1}{kC_0}$. Таким чином, період напівперетворення

обернено пропорційний початковій концентрації — це відмінна ознака реакцій другого порядку. Розмірність константи швидкості реакції другого порядку $[k] = \text{л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$.

Реакції третього порядку

Для реакцій третього порядку: $V = -\frac{dC}{dt} = kC_1C_2C_3$

При $c_1 = c_2 = c_3$, то $-\frac{dC}{dt} = kC^3 \quad -\frac{dC}{C^3} = kdt$.

Інтегруємо для умови $c = c_0$ при $t = 0$: $-\int_{c_0}^c \frac{dc}{c^3} = k \int_0^t dt$.

$$k = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2} \right) \text{ та } \frac{1}{c^2} = 2kt + \frac{1}{c_0^2}$$

Період напівперетворення розраховують за формулою: $t_{1/2} = \frac{3}{2kc_0^2}$, тобто

він обернено пропорційний квадрату початкової концентрації. Розмірність константи швидкості реакції третього порядку $[k] = \text{л}^2 \text{ - моль}^{-2}$

Вплив температури на швидкість хімічної реакції описується правилом Вант-Гоффа: збільшення температури на кожні 10°C веде до зростання швидкості реакції у 2–4 рази:

$$\frac{V_{t1}}{V_{t2}} = \gamma^{\frac{t2-t1}{10}},$$

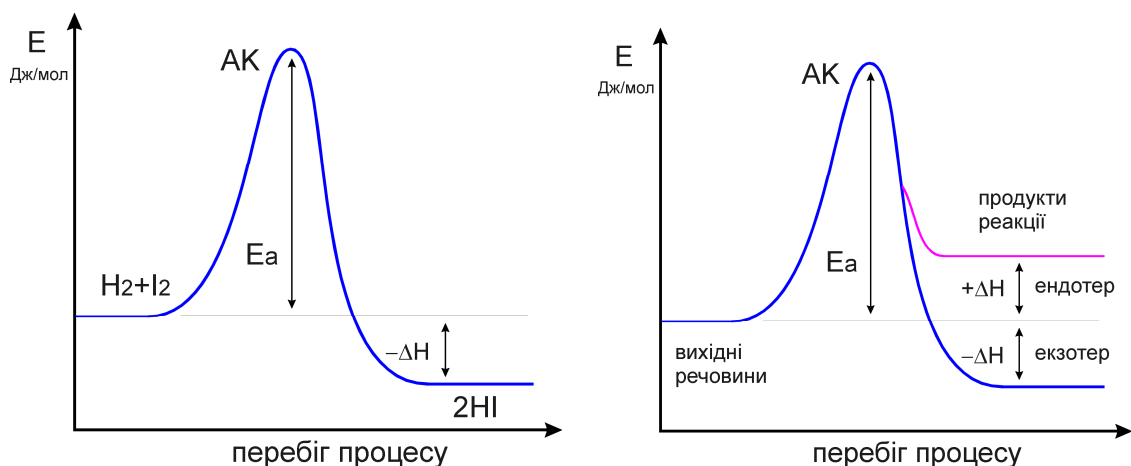
де V_{t1} , V_{t2} – швидкість реакції відповідно за температури t_1 і t_2 , γ – температурний коефіцієнт швидкості реакції (визначається експериментальною є характерною величиною для кожної реакції).

Енергія активації

Вплив температури на швидкість хімічної реакції вивчив С.Арреніус. Він запропонував *теорію активації*, згідно з якою у реакцію вступають лише активні молекули. Активні молекули мають визначену для даної реакції енергію, яка перевищує енергію інших молекул. Цей надлишок енергії називають *енергією активації* – енергія, яку необхідно надати системі, щоб перевести 1 моль молекул в активований стан (*Дж/моль*)

Між реагентами і продуктами реакції існує *проміжний стан*, який називають *активованим комплексом*. Особливістю цього стану є те, що старі зв'язки в молекулах реагенту ще не розірвались, а нові ще не повністю сформувались:





Зв'язки в активованому комплексі слабкіші, ніж у молекулах H₂ та I₂, тому хід реакції по такому шляху реакції є енергетично вигідним.

Енергія, що витрачається на активацію молекул повністю або частково компенсується енергією, що виділяється при утворенні продуктів реакції. Коли енергії виділяється більше, то процес є *екзотермічним*, коли менше – *ендотермічним*. У розглянутому прикладі енергія активації перевищує тепловий ефект реакції.

Механізми хімічних реакцій

В залежності від природи реагуючих речовин і умов їх взаємодії в елементарних актах реакцій можуть приймати участь атоми, молекули, радикали або іони.

Вільними радикалами є як осколки молекул, наприклад, •ОН (осколок від H₂O), •NH₂ (осколок від NH₃), •SH (осколок від H₂S). До вільних радикалів належать і вільні атоми.

Вільні радикали є дуже реакційноздатні, а енергія активації радикальних реакцій дуже мала (0 – 40 кДж). Утворення вільних радикалів може відбуватися в процесі розпаду речовини при нагріванні, освітленні, під дією ядерного випромінювання, від сильних механічних впливів, при електророзряді. Вільні радикали утворюються також в результаті різних хімічних перетворень.

У зв'язку з пошуками нових шляхів проведення процесів в хімічній технології розробляються методи направлено регулювання реакційної здатності речовин, тому дуже інтенсивно вивчаються процеси, які відбуваються при різних фізичних впливах на речовину.

Ланцюговими називають реакції, які протікають через ряд елементарних реакцій, що регулярно повторюються. Вони досить поширені. За таким механізмом протікають реакції горіння, галогенування, полімеризації тощо.

Ланцюгові реакції - хімічні та ядерні реакції, в яких поява активної частки (вільного радикала або атома в хімічних, нейтрона в ядерних процесах) викликає велике число (ланцюг) послідовних перетворень неактивних молекул або ядер. Вільні радикали і багато атомів, на відміну від молекул, володіють вільними ненасиченими валентностями (непарним електроном), що призводить до їх взаємодії з вихідними молекулами. При зіткненні вільного радикала (R) з

молекулою відбувається розрив однієї з валентних зв'язків останньої, і, таким чином, в результаті реакції утворюється новий вільний радикал, який, в свою чергу, реагує з іншою молекулою – відбувається ланцюгова реакція.

До ланцюговим реакціям (в хімії) відносяться процеси окислення (горіння, вибух), крекінгу, полімеризації та інші, широко застосовуються в хімічній і нафтовій промисловості.

В ядерних ланцюгових реакціях (які були так названі за аналогією з хімічними) активними частками є нейтрони, які ініціюють один з видів ядерної реакції - поділ ядер. Ланцюгова ядерна реакція є основою для ядерної енергетики і ядерної зброї.

Ланцюгом називається послідовність протікаючих один за одним елементарних актів – *циклів регенерації*. Якщо при розвитку ланцюга число активних часток залишається незмінним, то така реакція називається *нерозгалуженою*; коли ж на зміну одній активній частинці приходить велика кількість таких же частинок – це *розгалужена* реакція.

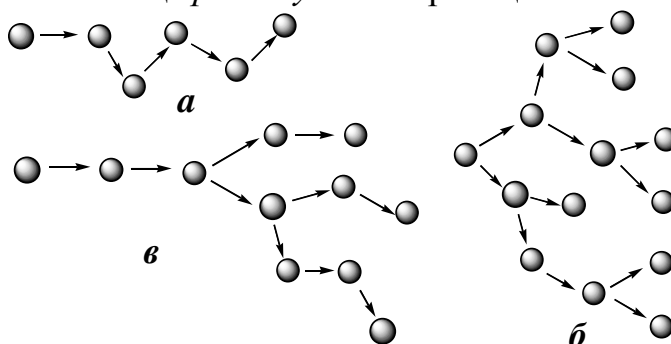


Рис. Схеми ланцюгових реакцій: а) із нерозгалуженим ланцюгом; б), в) із розгалуженим ланцюгом.

Згідно механізму *Райса-Герцфельда* для ланцюгових реакцій характерні три стадії: 1 – *зародження*; 2 – *розвиток*; 3 – *обрив ланцюга*.

Зародження ланцюга починається із утворення активної частинки, що потребує затрати енергії. Активними проміжними продуктами (індукторами) є вільні атоми чи радикали, які мають неспарені електрони й не можуть довго існувати.

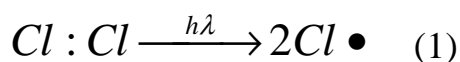
Розвиток ланцюга є періодичним повторенням стадій реакції за участю активних молекул, які називаються ланками ланцюга.

Середня кількість ланок ланцюга, утворених однією активною частинкою, називається *довжиною ланцюга*.

Обрив ланцюга відповідає зникненню активних частинок. Він має місце при зіткненні двох вільних атомів чи радикалів (рекомбінації).

Реакція хлорування метану під дією світла носить ланцюговий характер (відкрив і назвав її *реакцією металенсії* Дюма).

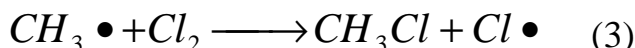
Цей процес, як і всі ланцюгові реакції, починається з ініціювання ланцюга, тобто із виробництва вільних радикалів (в даному випадку – атомів хлору), що виникають під впливом освітлення (енергія зв'язку C1–C1 243 кДж/моль):



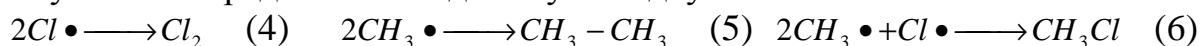
Утворений атом хлору відриває атом водню від молекули метану:



Метильний радикал, що виникає в результаті цієї реакції, взаємодіє із молекулою хлору:

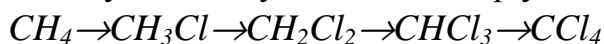


Реакції (2) і (3) – розвиток ланцюга – будуть повторюватись до того часу, доки не відбудеться «обрив ланцюга» – знищення «ведучого ланцюга» вільного радикалу із іншим радикалом. У даному випадку:



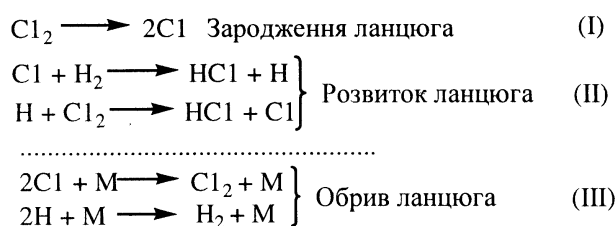
Стадії ініціювання (1), розвитку (2,3) та обриву (4–6) ланцюга характерні для всіх ланцюгових реакцій.

У метані послідовно можуть заміщуватись на хлор усі атоми гідрогену:



Взаємодія водню з хлором також являє собою типовий приклад ланцюгового процесу: $H_2 + Cl_2 = 2HCl$.

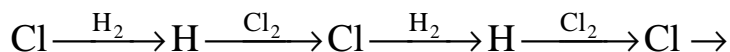
Реакція протікає по наступних стадіях:



На першій стадії, як результат термічної або фотохімічної дисоціації молекули хлору в газовій фазі, утворюються вільні атоми хлору. Ця стадія (I) називається *реакцією зародження ланцюга* або її *ініціюванням*. Звичайно, це найважчий етап ланцюгової реакції, тому що розрив молекули на атоми або радикали вимагає досить великої витрати енергії (теплота дисоціації молекули Cl_2 складає 238 кДж/моль).

Утворені на стадії ініціювання атоми або радикали вступають далі в реакції продовження ланцюга: утворений атом хлору взаємодіє з молекулами водню з утворенням хлористого водню і вільного атома гідрогену. Останній є теж дуже активним і вступає в реакцію з молекулою хлору, даючи молекулу хлористого водню й атом хлору. У результаті послідовних стадій (II) кожного циклу, крім кінцевого продукту реакції, утворюються вільні атоми гідрогену і хлору, що дає початок новому циклу, тобто відбувається *розвиток ланцюга*.

Під впливом ініціюючої реакції (I) виникає сукупність низки циклів, яку називають *ланцюгом*



Число циклів від моменту зародження ланцюга до його обриву називають *довжиною ланцюга*. На перший погляд здається, що, зародившись, ланцюг міг би розвиватися нескінченно, точніше – до повного витрачання всього хлору або

водню. У дійсності, подібні ланцюги мають кінцеву довжину, тому що завжди відбуваються процеси, що приводять до зв'язування (тобто знищення атомів Н і С1), і, як наслідок, це веде до обриву ланцюга. У даному випадку такими процесами, що обривають ланцюги, є реакції (III). Ці процеси не вимагають енергії активації, але для їхнього протікання необхідна присутність третьої частинки M у момент зіткнення ($Cl + Cl + M \rightarrow Cl_2 + M$), яка б відбирала надлишкову енергію. Такі потрібні зіткнення при низьких тисках відносно не часті; з підвищенням тиску їхнє число, а отже, і ймовірність обриву ланцюгів в об'ємі різко зростає. Набагато легше відбуваються процеси обриву на поверхні стінок посудини, де енергія, що виділяється, може бути легше передана стінці. Ефективність цього процесу значною мірою обумовлена великим числом ступенів волі твердого тіла.

Обрив ланцюгів обумовлений *рекомбінацією радикалів* або утворенням нових малоактивних частинок. Ці процеси можуть проходити як в об'ємі реакційної суміші (при високих тисках), завдяки потрібним зіткненням типу так і на стінках реактора (при низьких тисках).



Кінетика ланцюгових реакцій має своєрідні особливості, що відрізняють її від звичайних молекулярних процесів. Розвиток ланцюгів протікає в часі і тому ланцюгові процеси (особливо з розгалуженими ланцюгами), на відміну від одностадійних молекулярних реакцій, характеризуються початковим прискоренням.

Швидкість ланцюгових реакцій залежить від концентрації активних центрів і довжини ланцюга, а остання – від відстані місця зародження ланцюга до стінки посудини, тобто від розмірів і форми посудини: чим менший розмір посудини, тим імовірніший обрив ланцюга на його стінках (при невисоких тисках) і тим повільніше відбувається реакція. Значення мають матеріал стінок посудини, що визначає швидкість обриву ланцюгів на стінках, і тиск газової суміші: чим менше тиск, тим більша імовірність обриву ланцюга на стінці.

Фотохімічні реакції. Молекули можуть активуватися не тільки при нагріванні, а також у результаті поглинання ними світлової енергії від зовнішнього джерела. Механізм і кінетика таких реакцій вивчається в розділі фізичної хімії, названому фотохімією. Фотохімічні реакції відіграють виняткову роль у природі. Досить згадати про те, що основний процес, що приводить до нагромадження органічних речовин на Земній кулі – процес фотосинтезу в рослинах – є фотохімічною реакцією. До практично важливих фотохімічних процесів відносяться також реакції розкладання галогенідів срібла, що використовуються у фотографії.

Ф.Гротгус, а незалежно від нього Дж.Дрейпер, показали, що реакцію можуть викликати лише ті світлові промені, які поглинаються вихідними речовинами. Однак поглинання світлової енергії не завжди супроводжується хімічним перетворенням. Поглинена енергія може привести до флуоресценції або безпосередньо перетворюватися в теплоту. Хімічні реакції часто

викликаються тільки світлом, довжина хвилі якого менше деякої критичної величини (*фотохімічний поріг реакції*). Це є переконливим підтвердженням квантової теорії світла і показує, що реакцію викликає лише те світло, де квант енергії $h\nu$ більше визначеної мінімальної величини. У багатьох випадках реакцію можна викликати і світлом, яке не поглинається вихідними продуктами, додаючи до них так звані сенсibilізатори. Молекули останніх, поглинаючи світлову енергію, далі активують вихідні сполуки, що і приводить до їх взаємодії.

При вивченні фотохімічних реакцій визначають швидкість процесу і кількість радіації, поглиненої реакційною сумішшю. Воно може бути обчислене на підставі закону Ламберта–Бера, відповідно до якого

$$I = I_0 e^{-Knl}$$

де I_0 – інтенсивність світлового потоку, що надходить у середовище; I – інтенсивність потоку за шаром товщиною l ; n – кількість частинок, що поглинають світло в одиниці об'єму суміші; K – постійна величина, названа коефіцієнтом поглинання, що залежить від властивостей цих частинок і довжини хвилі світла.

Ейнштейн (1912 р.) теоретично обґрунтував закон, згідно якого кожний квант поглиненого світла викликає хімічне перетворення однієї молекули реагуючої речовини (*закон фотохімічної еквівалентності*).

Математично цей закон може бути записаний у такий спосіб. Кількість світлової енергії Q , поглиненої за одиницю часу в шарі реакційної суміші, відповідно до рівняння, дорівнює:

$$Q = I_0 - I = I_0 (1 - e^{-Knl})$$

Оскільки енергія одного кванта дорівнює $\varepsilon = h\nu$, кількість поглинених за одиницю часу квантів або, що те ж саме, кількість молекул, що прореагували, dn/dt буде дорівнювати:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{Q}{h\nu} = \frac{I_0}{h\nu} (1 - e^{-Knl})$$

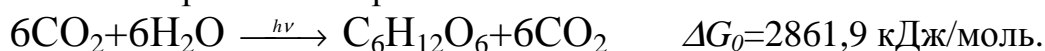
Рівняння лише в рідких випадках погоджується з експериментом, тому що фотохімічні реакції, як правило, супроводжуються побічними (темновими) процесами. Унаслідок цього кількість молекул, що фактично прореагували, звичайно не дорівнює числу поглинених квантів. Відношення цих величин називають квантовим виходом реакції γ і рівняння набуває вигляду:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{\gamma I_0}{h\nu} (1 - e^{-Knl})$$

Для неускладнених фотохімічних реакцій $\gamma = 1$. У більшості ж випадків квантовий вихід реакції значно відрізняється від одиниці. Часто $\gamma < 1$, що обумовлено дезактивацією збуджених світлом молекул у результаті теплових зіткнень або випромінювання ними кванта світла.

Фотосинтез – найбільш важливий фотобіологічний процес, оскільки за його допомогою рослини і деякі інші організми зберігають енергію сонячного

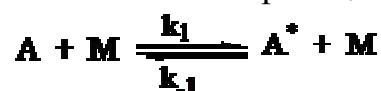
світла. Фотосинтез складається з багатьох дуже складних реакцій, сумарний результат якого виражається простою схемою:



Сумарний результат фотосинтезу полягає в зв'язуванні карбон діоксиду повітря, окисненні води до молекулярного кисню і синтезу вуглеводнів. Фотосинтез відбувається в зелених рослинах (листях) за допомогою хлорофілу. Хлорофіл поглинає найбільш інтенсивно промені в синій та червоній області спектра, але відбиває зелені, жовті і оранжеві промені. Цим і визначається характерний зелений колір рослин.

Теорія Ліндемана. У 1922 р. Ліндемана запропонував оригінальну гіпотезу про шляхи активації частинок в мономолекулярних реакціях.

У відповідності зі схемою Ліндемана перша стадія взаємодії – молекулярні зіткнення частинки А з будь-якої часткою в реакційній суміші:



Потім частина активованих частинок А переходять в продукт реакції:



Оскільки концентрація А* мала, її можна вважати стаціонарної і використовуючи метод стаціонарних станів:

$$\frac{dC_{A^*}}{dt} = k_1 C_A^2 - k_{-1} C_A C_{A^*} - k_2 C_{A^*} = 0$$

При записи цього виразу передбачалося, що $C_A = C_M$. Таким чином, C_A легко знаходяться:

$$C_{A^*} = \frac{k_1 C_A^2}{k_2 + k_{-1} C_A}$$

Таким чином, швидкість накопичення продукту:

$$W = \frac{k_2 k_1 C_A^2}{k_2 + k_{-1} C_A} = \frac{k_2 \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right) C_A^2}{\frac{k_2}{k_{-1}} + C_A} = \frac{k_{\infty} C_A}{\frac{k_2}{k_{-1}} + C_A} = k^I C_A \quad \text{де} \quad k^I = \frac{k_{\infty} C_A}{\frac{k_2}{k_{-1}} + C_A}$$

Загальний вигляд залежності $k^I = f(C_A)$ наведений на рисунку:

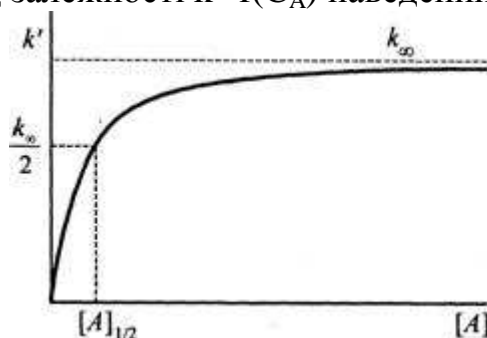


Рис. Залежність константи швидкості мономолекулярної реакції від концентрації реагує речовини.

Такі експериментальні залежності отримали неодноразове підтвердження. Однак кількісний аналіз констант швидкості в моделі Ліндемана неодноразово виявляв суттєві розбіжності теоретичних і експериментальних величин.

Теорія Хіншельвуда. Головна ідея Хіншельвуда полягала в тому, що поряд з деякою енергією, яка в результаті непружних зіткнень переходить у внутрішню коливально-обертальну ці молекули самі «активовані» за рахунок власного запасу внутрішньої енергії. Це припущення внесло істотні корективи в схему Ліндемана. Якщо в схемі Ліндемана активація протікає шляхом підвищення кінетичної енергії центрів над граничним рівнем енергії E_a , то в моделі Хіншельвуда поріг S_A^* може бути підвищений і шляхом перерозподілу власної енергії коливання.

Модель Лоткі–Вольтеррі – модель взаємодії двох типів молекул «хижак – жертва».

У математичному вигляді запропонована система має вигляд:

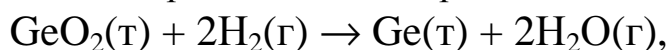
$$\frac{dx}{dt} = (\alpha - \beta y)x \quad \frac{dy}{dt} = (-\gamma + \delta x)y$$

де кількість молекул «жертв», кількість молекул «хижаків», α , β , γ , δ – коефіцієнти, які відображають взаємодію між видами.

Кінетика реакцій за участю твердих речовин у даний час є важливою проблемою хімічної кінетики. Це пов'язано з тим, що такі реакції покладено в основу численних процесів хімічної промисловості, металургії, технології отримання матеріалів електронної та напівпровідникової техніки. Більшість твердофазних реакцій відносять до класу *топохімічних*.

Топохімічною реакцією називається гетерогенна реакція, в якій бере участь хоча б одна тверда речовина і отримується хоча б один твердий продукт.

Прикладами топохімічних реакцій є відновлення диоксиду германію воднем при отриманні напівпровідникового германію



термічне розкладання карбонату кальцію



та багато інших реакцій.

Розглянемо докладніше першу реакцію.

При взаємодії твердого GeO_2 та газоподібного водню (реакція проходить при $T \sim 600^\circ\text{C}$) утворюється металічний германій. Але утворюється він не за всім об'ємом реагенту, а у вигляді окремих острівків, що називаються зародками або ядрами (рис.). Центри цих зародків розміщуються на поверхні вихідного твердого тіла у місцях дефектів. Зародки проростають в глибину кристала, спочатку незалежно один від одного, а потім – зливаючись та утворюючи загальний реакційний фронт.

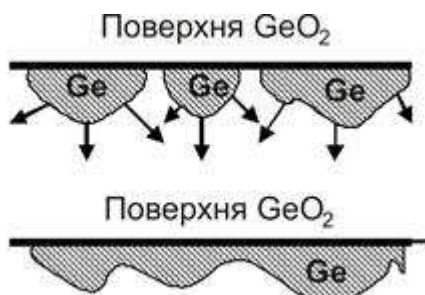


Рис. Утворення зони в топохімічній реакції

Топохімічна реакція локалізована в зоні на межі розподілу між твердим GeO_2 і твердим Ge . Швидкість топохімічної реакції визначається як кількістю зародків германію, так і швидкістю їх зростання, тобто сумарною довжиною реакційної зони у всьому зразку у кожний момент часу.

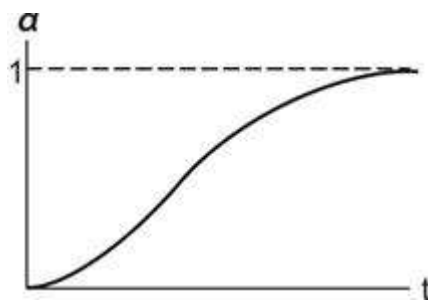
Про швидкість проходження топохімічної реакції роблять висновок із змінення ступеня перетворення α вихідної речовини:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0} = 1 - \frac{m_t}{m_0},$$

де m_0 і m_t - початкова маса вихідної речовини і її маса через час t після початку реакції. Швидкість топохімічної реакції

$$V = -\frac{dm}{dt} = m_0 \frac{d\alpha}{dt}$$

Топохімічні реакції характеризуються специфічними кінетичними закономірностями. На початку топохімічної реакції швидкість її невелика (індукційний період), потім вона зростає, проходить через максимум та знижується практично до нуля. Ступінь перетворення при цьому звичайно змінюється за S-подібною кривою (рис.). Такий характер кінетичних закономірностей можна пояснити таким чином. У міру того як утворюються зародки фази твердого продукту реакції, з'являється реакційна поверхня поділу фаз, яка зростає у часі як внаслідок зростання зародків, що є, так і внаслідок утворення нових зародків.

Рис. Залежність $\alpha=f(t)$

Відповідно до цього швидкість реакції на початку процесу мала, а потім зростає. З розвитком поверхні поділу фаз зростаючі зародки продукту починають зливатися. Внаслідок відсутності вільної поверхні утворення нових зародків практично не відбувається. Тому площа реакційної поверхні поділу твердих фаз і відповідно швидкість реакції проходять через максимум. У

подальшому злиття зародків приводить до зменшення реакційної поверхні та утворення суцільного шару твердого продукту, границя якого поступово просувається в глибину зерна вихідної твердої речовини. При цьому швидкість реакції поступово спадає до нуля.

Математичний опис топохімічних реакцій у загальному вигляді приводить до громіздких результатів із великою кількістю параметрів. Опис кінетики реакції, в якій зародки утворюються тільки на поверхні, значно спрощується у деяких граничних випадках.

1. Зародки утворюються повільно, так, що кожне зерно реагенту встигає повністю перетворитися в продукт, перш ніж на його поверхні з'явиться другий зародок. У цьому випадку

$$\alpha = 1 - e^{-kt}, \text{ де } k - \text{константа швидкості зародкоутворення.}$$

2. Зародки виникають відразу на всій поверхні й у великій кількості. Поверхня швидко покривається шаром продукту, і реакція розповсюджується вглиб за рахунок просування границі розподілу. Для сферичного зерна це еквівалентно зменшенню з постійною швидкістю V радіуса сфери, що обмежує речовину, яка не прореагувала (рис.).

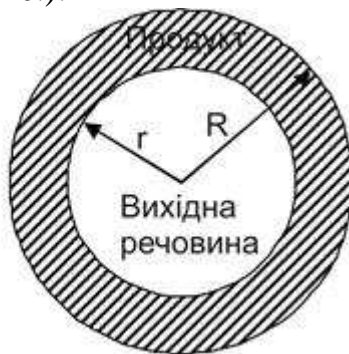


Рис. Розвиток топохімічної реакції у зерні сферичної форми

Для цього випадку

$$\alpha = 1 - r^3/R^3 \quad (1-\alpha)^{1/3} = r/R \quad (1-\alpha)^{1/3} = 1 - (Vt/R)$$

Це рівняння сфери, що стискається. Воно дозволяє визначити швидкість просування межі розподілу V , якщо реалізовані умови, для яких виведене рівняння, і якщо всі зерна вихідної речовини мають однаковий розмір R .

За сучасного рівня розвитку кінетики топохімічних реакцій часто важко визначити, якому рівнянню віддати перевагу при обговоренні експериментальних даних. Найбільш правильним, а іноді й єдиним шляхом вибору кінетичного рівняння є спеціальний аналіз моделі, яка закладена у це рівняння, та визначення її застосовності до досліджуваної реакції.

Рівняння Джонсона–Мела–Аврамі–Колмогорова (*Johnson–Mehl–Avrami–Kolmogorov equation, JMAK*) дає опис процесу фазового переходу при сталій температурі.

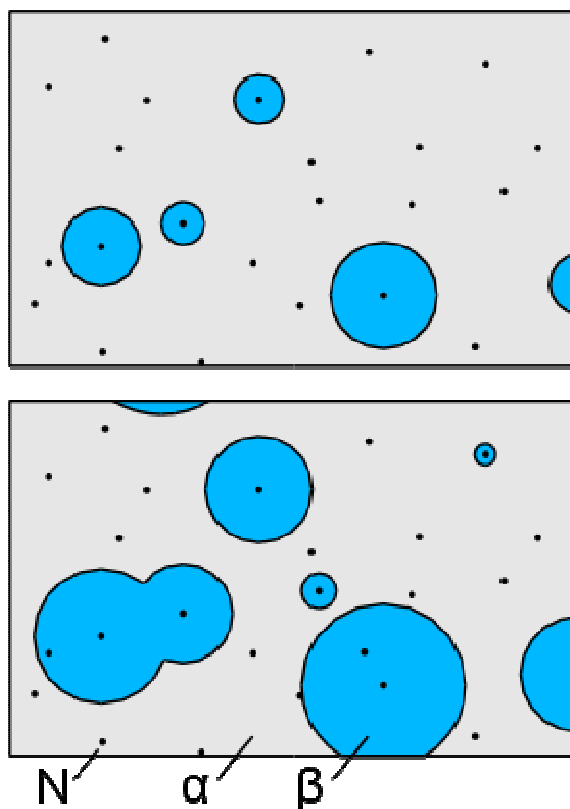


Рис. Фазові переходи при рості зачатків, які виникають випадково (довільно) в певному об'ємі.

Основні постулати

- Необмеженість обсягу системи в якій відбувається фазовий перехід. Фізично це означає, що обсяг системи багато більше обсягу утворюються зародків нової фази.
- Пуассонівський закон зародження центрів: центри нової фази виникають в середовищі випадково і рівномірно з деякою інтенсивністю $I(t)$ на одиницю об'єму несконденсованої фази в одиницю часу, залежить в загальному випадку від часу.
- Принцип геометричної подоби: кожен зародок незалежно від місця і дати «народження» росте у вигляді кристалітів певної, єдиної для всіх зародків випуклої форми і орієнтації, що зберігаються в часі.
- Єдність швидкості росту: в кожен момент часу швидкості росту однакові для всіх наявних в цей момент зародків. В силу цього R не залежить від обраного зародка і є функцією тільки поточного часу t , тобто $R = v(t)$.

Формула Колмогорова. Позначимо $q(t)$ частку в момент t несконденсованого об'єму по відношенню до загального обсягу V_0 . Тоді формула Колмогорова має вигляд

$$q(t) = \exp\left[-\int_0^t I(t')V(r(t', t))dt'\right]$$

де $V(R(t', t))$ – об'єм ізольованого зародка в момент часу t' і на момент часу t має радіус R .

Знаючи $q(t)$ легко обчислити частку сконденсованого об'єму $Q(t)$

$$Q(t) = 1 - q(t)$$

Каталіз і каталізатори

Багато реакцій відбуваються дуже повільно або не відбуваються взагалі у потрібному напрямку без наявності у реакційному середовищі невеликих кількостей певних речовин. Так, у лабораторних умовах для одержання молекулярного кисню використовують реакцію термічного розкладу бертолетової солі (калій хлорату):



Навіть при значному нагріванні (до початку плавлення) солі, процес відбувається дуже повільно, а основною реакцією є дипропорціювання KClO_3 :



Але якщо перед нагріванням до KClO_3 додати невелику кількість манган(IV) оксиду MnO_2 , швидкість реакції значно зростає, і процес іде у потрібному напрямку з утворенням калій хлориду та молекулярного кисню. Після завершення реакції весь MnO_2 залишається кількісно і якісно незміненим.

Речовини, які збільшують швидкість хімічних реакцій, беручи участь у проміжних стадіях, але не витрачаються на утворення продуктів реакції називають каталізаторами.

Зміна швидкості реакції під впливом каталізатора називається *каталізом*, а реакції, що відбуваються за участю каталізаторів – *каталітичними*.

Якщо реагенти і каталізатор перебувають в одній фазі, каталіз називають *гомогенним* (прикладом є розглянута реакція розкладу калій хлорату), а коли в різних – *гетерогенним* (синтез амоніаку NH_3 з молекулярних водню та азоту, або окиснення сульфур (IV) оксиду SO_2 киснем повітря до сульфур (VI) оксиду SO_3 у присутності V_2O_5). В останньому випадку швидкість реакції залежить і від площі стикання реагентів, оскільки реакція відбувається на поверхні каталізатора.

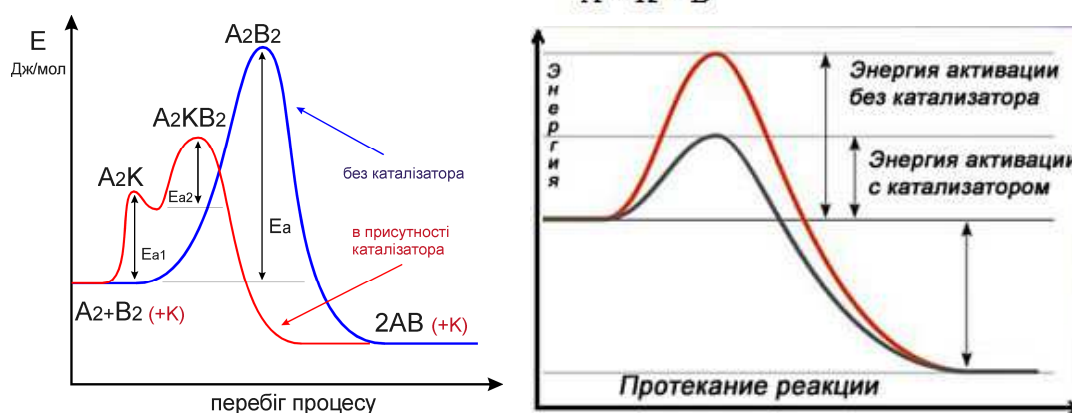
Деякі речовини можуть прискорювати одні процеси і сповільнювати інші. *Якщо в присутності даної речовини швидкість хімічної реакції зростає, то каталіз позитивний. Якщо швидкість зменшується – негативний (негативні каталізатори називають інгібіторами).* Так, реакція $\text{Fe} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2$ не відбувається в присутності уротропіну (гексаметилентетраміну), який є її інгібітором.

Механізм дії каталізаторів пояснюють зниженням енергії активації реакції шляхом утворення проміжних сполук з реагентами (активовані комплекси), для чого необхідна менша енергія. Реакція відбувається шляхом, який є енергетично вигіднішим:

а) без каталізатора: $\text{A}_2 + \text{B}_2 \leftrightarrow 2\text{AB}$ (E_a)



б) з каталізатором (у дві стадії): $\text{A}_2 + \text{K} \leftrightarrow \text{A}_2\text{K}$ (E_{a1}), $\text{A}_2\text{K} + \text{B}_2 \leftrightarrow 2\text{AB} + \text{K}$ (E_{a2})

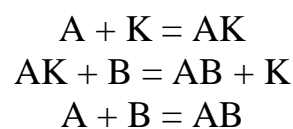
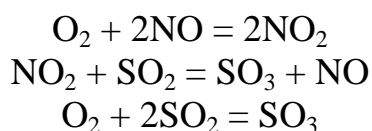


$$E_a > E_{a1} + E_{a2}$$

У результаті проходження реакції за II шляхом утворюється продукт АВ а каталізатор К виділяється у незмінному вигляді.

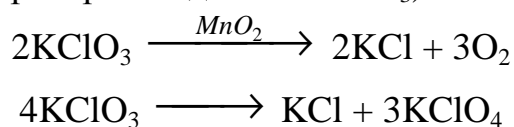
Зі схеми видно, що каталізатор однаково змінює швидкість прямої і зворотної реакції.

Прикладом гомогенного каталізу за таким механізмом є реакції, що лежать в основі виробництва сульфатної кислоти нітрозним методом. Однією із стадій процесу є окиснення сульфур (IV) оксиду SO_2 киснем повітря до сульфур (VI) оксиду SO_3 у присутності каталізатора NO (без каталізатора ця реакція практично не відбувається):



Каталізатори характеризуються специфічністю та універсальністю.

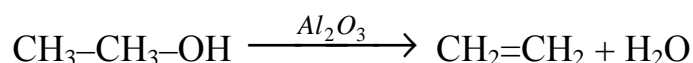
Специфічні каталізатори прискорюють лише одну реакцію, для інших неефективні (MnO_2 прискорює розклад лише KClO_3).



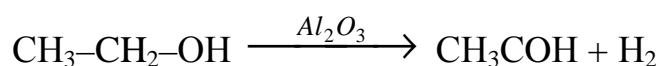
Існують каталізатори із *груповою специфічністю*. Наприклад V_2O_5 прискорює окиснення NH_3 , SO_2 ; Ni – процеси гідрування/дегідрування органічних сполук.

Універсальні каталізатори змінюють швидкість різних реакцій (Pt є каталізатором реакцій окиснення SO_2 до SO_3 і гідрування ненасичених сполук).

Каталізатори іноді змінюють не лише швидкість, а й напрям проходження реакції. Вище розглянуто різницю у напрямках розкладу $KClO_3$ без MnO_2 , та у його присутності. Іншим прикладом є каталітичний термоліз етанолу C_2H_5OH . Якщо процес проводити при 30^0C у присутності Al_2O_3 , то продуктами реакції є етан $CH_2=CH_2$ і вода H_2O :



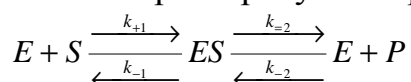
Якщо реакцію проводити при 250^0C у присутності порошку міді Cu , утворюються ацетальдегід CH_3COH і молекулярний водень H_2 :



Використання каталітичних реакцій. У хімічній промисловості понад $\frac{3}{4}$ виробництв базуються на застосуванні каталізаторів. Серед них – виробництва амоніаку, нітратної та сульфатної кислот, різноманітні органічні синтези.

Величезну роль відіграє каталіз у біологічних системах. Більшість реакцій у живих організмах є каталітичними. *Біокаталізатори* (ферменти або ензими) – це прості або складні білки. Ферменти є високоспецифічними каталізаторами – в організмі людини є понад 3000 ферментів, кожен з яких каталізує лише одну “свою” реакцію.

Модель Міхаеліса-Ментена. Повний математичний аналіз ферментативної каталітичної реакції призводить до складних рівнянь, непридатним для практичного застосування. Найбільш зручною виявилася проста модель, розроблена в 1913 р. Вона пояснює характерну гіперболічного залежність активності ферменту від концентрації субстрату (1) і дозволяє отримувати константи, які кількісно характеризують ефективність ферменту.



Модель *Міхаеліса-Ментена* виходить з того, що спочатку субстрат S утворює з ферментом E комплекс, який перетворюється в продукт P набагато швидше, ніж за відсутності ферменту. Константа швидкості $k_{кат}$ набагато вище, ніж константа некаталітичного реакції k .

$$\text{Рівняння Міхаеліса-Ментена } V_0 = \frac{d[P]}{dt} = \frac{V_{max} [S]}{K_m + [S]}$$

де V_{\max} – максимальна швидкість реакції, яка спостерігається тоді, коли фермент повністю насичений субстратом, K_m – *константа Міхаеліса* – концентрація субстрату, при якій швидкість реакції дорівнює половині максимальної.

Константа Міхаеліса-Ментен має розмірність (моль/л) і часто використовується для кількісного вираження спорідненості ферменту до субстрату (чим менша K_m , тим більша спорідненість), проте таке її трактування не завжди коректне.

Якщо розв'язати наведене рівняння для початкової швидкості реакції рівної половині максимальної $V_0=1/2V_{\max}$, то отримаємо. Отже константа Міхаеліса – це концентрація субстрату, при якій швидкість дорівнює половині максимальної. Висока спорідненість ферменту до субстрату характеризується *низькою величиною* K_m і навпаки.

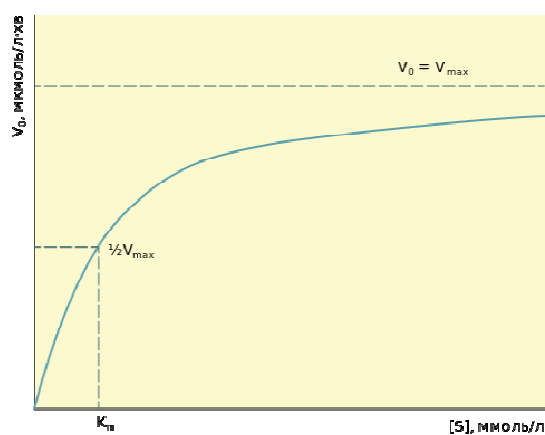


Рис. Графік залежності початкової швидкості реакції від концентрації субстрату.

За визначенням, $K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$, де – константа швидкості реакції розкладу

фермент-субстратного комплексу на фермент та вихідний субстрат, – константа швидкості реакції утворення фермент-субстратного комплексу, – константа швидкості реакції розкладу фермент-субстратного комплексу на фермент и продукт

Модель *Міхаеліса-Ментена* ґрунтується на декількох не зовсім реальних припущеннях, таких, як необоротне перетворення ES в $E+P$, досягнення рівноваги між E , S і ES , відсутність в розчині інших форм ферменту, крім E і ES . Тільки при дотриманні цих гіпотетичних умов K_m відповідає константі дисоціації комплексу, а $k_{кат}$ – константі швидкості реакції $ES \rightarrow E + P$.

Хімічна рівновага та її зміщення

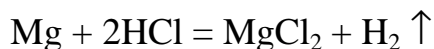
Всі хімічні реакції можна поділити на *оборотні* та *необоротні*.

Необоротні реакції відбуваються до кінця – поки не буде повністю використаний один з реагентів.

Оборотні реакції ніколи не відбуваються до кінця, тому що жоден з реагентів не витрачається повністю в ході реакції і продукти реакції за певних умов можуть перетворюватись у реагенти.

Розглянемо два приклади.

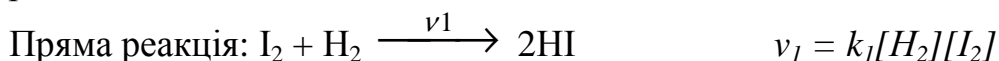
Взаємодія металічного магнію з хлоридною кислотою відбувається за схемою:



Якщо взяти достатню кількість кислоти, то реакція припиниться, коли розчиниться весь магній. Спроба провести зворотну реакцію шляхом пропускання водню H_2 через розчин магній хлориду MgCl_2 очікуваного результату не дасть. Таким чином, наведена реакція необоротна.

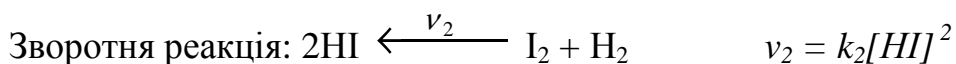
Хімічні реакції, що відбуваються винятково в одному напрямку називають необоротними.

При нагріванні парів молекулярного йоду I_2 з H_2 при 200°C відбувається реакція: $\text{I}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{HI}$



(При утворенні газової суміші із вмістом HI 80%, ця реакція припиняється).

При подальшому нагріванні цієї суміші до 350°C відбувається розклад утвореного HI :



(Коли розкладеться 80% йодоводню, реакція припиниться).

Як бачимо, кількісний склад утворених за обома реакціями газових сумішей однаковий.

Хімічні реакції, що при певних умовах можуть відбуватись у протилежних напрямках називають оборотними.

Для реакції $\text{I}_2 + \text{H}_2 = 2\text{HI}$ у початковий момент часу швидкість утворення HI (прямої реакції) v_1 буде максимальною, а швидкість v_2 реакції $2\text{HI} = \text{I}_2 + \text{H}_2$ (зворотної) буде нульовою, оскільки HI ще не утворився. З часом у реакційній системі буде зростати концентрація HI і зменшуватись кількість H_2 і I_2 , тому відповідно буде зростати швидкість v_2 і зменшуватись v_1 (рис.).

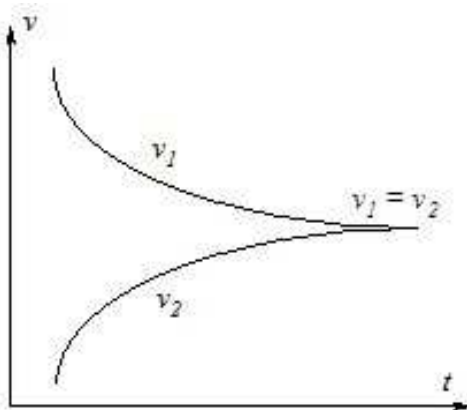


Рис. Зміна швидкості прямої (v_1) та зворотної (v_2) реакцій з плином часу (t).

Коли $v_1 = v_2$ настає момент *хімічної рівноваги*. У стані хімічної рівноваги за певний час утворюється стільки ж молекул продуктів, скільки їх розкладається до реагентів.

Стан системи, при якому швидкість прямої реакції дорівнює швидкості зворотної називають станом хімічної рівноваги.

Хімічну рівновагу називають *динамічною*, підкреслюючи цим, що у системі одночасно відбуваються пряма і зворотна реакції з однаковою швидкістю, через що зміни в реакційному середовищі непомітні.

Кількісно стан хімічної рівноваги характеризує константа хімічної рівноваги – відношення констант швидкості прямої k_1 і зворотної реакції k_2 .

У розглянутому прикладі оборотної реакції $\text{H}_2 + \text{I}_2 \leftrightarrow 2\text{HI}$,

$$v_1 = v_2, \text{ тому } k_1[\text{H}_2][\text{I}_2] = k_2[\text{HI}]^2, \quad K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \times [\text{I}_2]}$$

У загальному випадку для оборотної реакції $a\text{A} + b\text{B} + \dots \leftrightarrow p\text{P} + q\text{Q} + \dots$

$$K = \frac{[\text{P}]^p [\text{Q}]^q \dots}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b \dots}$$

Константа хімічної рівноваги залежить від температури і не залежить від концентрацій компонентів реакції.

Знаючи значення K можна говорити про повноту проходження тієї чи іншої реакції.

При $K > 1$ *рівновага зміщена вправо* і в системі переважають продукти реакції.

При $K < 1$ *рівновага зміщена вліво* і в системі переважають реагенти.

При $K = 0$ *реакція не відбувається*.

Залежність константи рівноваги від температури (правило Вант-Гоффа) може бути описана рівняннями:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p = -RT 2,303 \lg K_p$$

ізобари хімічної реакції (ізобари Вант-Гоффа):

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2},$$

де $\Delta H^0 = E_{a1} - E_{a2}$ (енергії активації прямої та оберненої реакцій)

та *ізохори хімічної реакції* (ізохори Вант-Гоффа):

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta U^0}{RT^2}.$$

та – тепловий ефект реакції, що протікає, відповідно, при постійному тиску або при постійному об'ємі. Якщо (тепловий ефект позитивний, реакція ендотермічна), то температурний коефіцієнт константи рівноваги теж позитивний, тобто з зростанням температури константа рівноваги ендотермічної реакції збільшується, рівновага зсувається вправо (що узгоджується з принципом Ле Шательє).

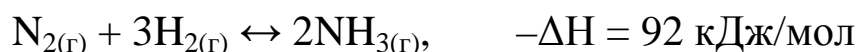
Зміщення хімічної рівноваги

При сталих зовнішніх умовах (тиск, температура, концентрації реагентів) стан рівноваги оборотної реакції може зберігатись нескінченно довго. Насправді, при зміні хоча б одного з вказаних параметрів, швидкості прямої і зворотної реакції змінюються і рівновага зміщується в бік того чи іншого процесу. Через певний час швидкості прямої і зворотної реакцій знову вирівнюються і встановиться новий стан хімічної рівноваги з іншими концентраціями компонентів системи.

Закономірності впливу зовнішніх змін на стан хімічної рівноваги в оборотних системах вивчав французький вчений Ле-Шатель'є і у 1884 р. встановив (*принципом Ле-Шатель'є*):

Якщо на систему, що перебуває у стані динамічної рівноваги подіяти ззовні, то у системі відбуватимуться процеси, які зменшують зовнішній вплив.

Розглянемо зміщення хімічної рівноваги за умов зміни концентрацій реагентів і продуктів, температури і тиску на прикладі оборотної реакції синтезу аміаку NH_3 з молекулярних водню H_2 та азоту N_2 :



Зміна концентрації реагентів у бік її збільшення веде до зростання швидкості прямої реакції утворення аміаку і зв'язування реагентів. Зменшення концентрації реагентів викликає проходження зворотної реакції. Аналогічно (але в протилежному напрямку) впливає зміна концентрації продуктів реакції.

Зміна температури. Оскільки пряма реакція є екзотермічна, то зворотна – ендотермічна.

При підвищенні температури рівновага зміщується в бік ендотермічної реакції (розклад аміаку), а при зниженні – екзотермічної (утворення NH_3).

Зміна тиску впливає на стан хімічної рівноваги реакції, що відбуваються у газовій фазі, оскільки зумовлює зміну об'єму системи і відповідно концентрації компонентів. У розглянутому прикладі пряма реакція веде до зменшення об'єму системи (з 2 об'ємів N_2 та 3 об'ємів H_2 утворюється 2 об'єми NH_3) і відповідно до зменшення тиску в реакторі, а зворотна – до збільшення об'єму і тиску.

При зростанні тиску хімічна рівновага зміщується у бік менших об'ємів, а при зменшенні – у бік більших.

Якщо реакція відбувається у газовій фазі без зміни об'єму, то зміна тиску в системі на стан хімічної рівноваги не впливає ($\text{H}_2 + \text{I}_2 \leftrightarrow 2\text{HI}$).

Як зазначалось вище, **каталізатори** однаково змінюють швидкість прямої і зворотної реакції, тому на стан хімічної рівноваги вони не впливають, а лише прискорюють момент її настання.