

Київський університет імені Тараса Шевченка

В.К. Яцимирський

ФІЗИЧНА ХІМІЯ ПРОЦЕСІВ

Київ
Видавничий центр
“Київський університет”
1999

1. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ХІМІЧНОЇ КІНЕТИКИ

При проходженні будь-якої хімічної реакції відбувається зміна з часом концентрацій речовин, що беруть у ній участь, причому концентрація реагентів зменшується, а концентрація продуктів збільшується. Це графічно зображується у вигляді *кінетичної кривої*. На рис.1 наведено кінетичні криві для реагенту (1) та продукту (2).

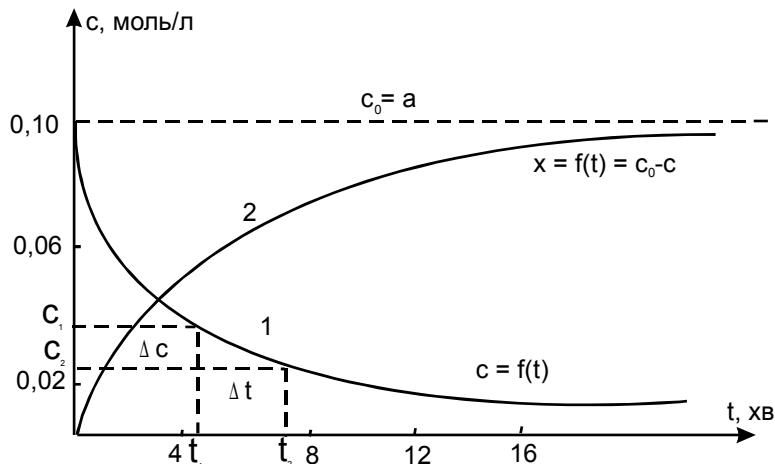


Рис. 1. Кінетичні криві для реагенту(1) та продукту (2)

Прийнято позначати початкову концентрацію реагенту $c_0 = a$, поточну реагенту - $c = a - x$, продукту - x .

Якщо взяти на кінетичній кривій 1 дві довільні точки з координатами c_1, t_1 та c_2, t_2 , то зміна концентрації $\Delta c = c_2 - c_1$ відбувається протягом часу $\Delta t = t_2 - t_1$. Відношення цих двох величин з урахуванням того, що Δc є від'ємною величиною, можна вважати середньою швидкістю \bar{r} реакції на відрізок Δt , тобто:

$$r = - \frac{\Delta c}{\Delta t} \quad (1.1)$$

Поступово зменшуючи c та t до нескінченно малих величин, приходимо до визначення *істинної швидкості* хімічної реакції:

$$r = - \frac{dc}{dt} \quad (1.2)$$

Оскільки $c = a - x$, то існує відповідне визначення швидкості через продукт хімічної реакції:

$$r = \frac{dx}{dt} \quad (1.3)$$

Зазначимо, що в рівняннях (1.1) - (1.3) швидкість реакції є додатною величиною.

Рівняння (1.2) та (1.3) є справедливими лише для гомогенних систем за сталого об'єму. Дійсно, в хімічну реакцію вступають окремі частинки (атоми, молекули тощо), тому швидкість хімічної реакції слід визначати похідною dN/dt , де N - кількість частинок. Для гомогенних систем логічно віднести швидкість dN/dt до одиниці об'єму, і тоді dN/dt є пропорційним dc/dt (якщо c вимірюється в моль/л, то у коефіцієнт пропорційності входить крім $V = \text{const}$ також число Авогадро). Для процесів на межі розділу фаз швидкість відноситься до величини поверхні розділу, тобто замість об'ємних використовуються поверхневі концентрації. Неважко пересвідчитися в тому (див. рис.1), що швидкість реакції змінюється з часом, кінетична крива для реагенту асимптотично наближається до осі абсцис. Таким чином, коли реакція завершується, її швидкість прямує до нуля. Логічно пов'язати зменшення швидкості реакції із зменшенням концентрації реагенту. Фізично і математично це зручно зобразити у вигляді степеневої залежності, тобто:

$$r = kc^n, \quad (1.4)$$

де n - порядок реакції; k - константа швидкості; r чисельно дорівнює k за $c=1$ моль/л. Константа швидкості має розмірність: $[\text{час}^{-1} \cdot \text{конц}^{1-n}]$.

Для реакцій у газовій фазі замість концентрацій можна користуватися парціальними тисками реагентів $p_i = c_i R T$, і рівняння (1.4) тоді матиме вигляд:

$$r = k p^n \quad (1.5)$$

(константа в цьому випадку має розмірність $[\text{час}^{-1} \cdot \text{тиск}^{1-n}]$).

Найбільш загальний метод визначення порядку реакції запропоновано Вант-Гоффом. Логарифмуючи рівняння (1.4), маємо:

$$\ln r = \ln k + n \ln c. \quad (1.6)$$

Таким чином, $n = \text{tg} \alpha$ на графіку, що побудовано в координатах $\ln r - \ln c$ (рис.2). Величини r знаходять з кінетичної кривої (рис.1) шляхом графічного або чисельного диференціювання.

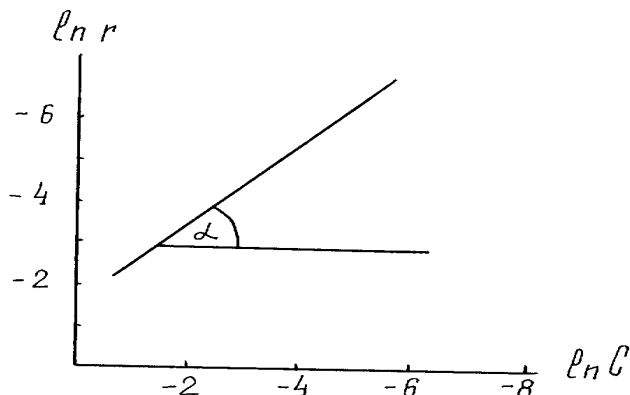


Рис. 2 . Визначення порядку реакції за Вант-Гоффом

Константу k , в принципі, можна знайти з рівняння (1.4) (або з рівняння (1.6), що еквівалентно), але більш зручний і точний метод одержання константи - це інтегрування кінетичного рівняння. За $n = 1$ маємо з рівнянь (1.2) та (1.4):

$$-\frac{dc}{dt} = kc. \quad (1.7)$$

Інтегрування дає:

$$\ln c = \ln c_0 - kt \quad (1.8)$$

або

$$c = c_0 e^{-kt}. \quad (1.9)$$

Таким чином, в координатах $\ln c - t$ для реакції 1-го порядку маємо пряму лінію (рис.3), причому $\text{tg} \alpha = k$, а відрізок на осі ординат дорівнює $\ln c_0$ (це дозволяє знайти c_0 , якщо початкова концентрація невідома, шляхом екстраполяції; відзначимо, що у нетрансформованих координатах $c - t$ проводити екстраполяцію на вісь ординат недоречно, бо це веде до значних помилок). Оскільки (1.8) - це рівняння прямої лінії, його зручно обробляти методом найменших квадратів.

Крім константи, використовують пов'язаний з нею параметр - *період напівперетворення* ($\tau_{1/2}$), тобто, час, протягом якого половина реагенту перетворюється у продукт (рис.4). За $c = c_0 / 2$ та $t = \tau_{1/2}$ з рівняння (1.8) маємо:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}. \quad (1.10)$$

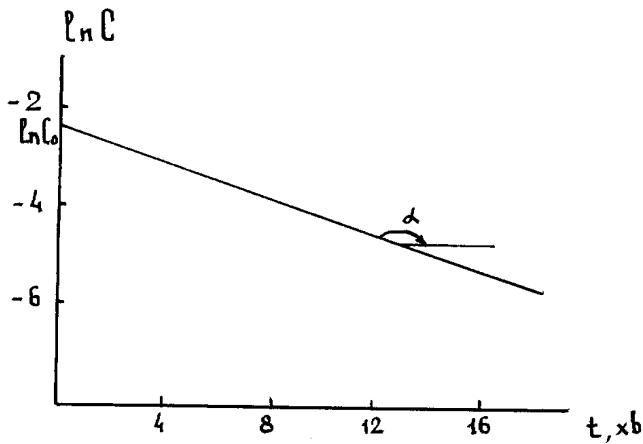


Рис. 3. Кінетична крива для реакції 1-го порядку в напівлогарифмічних координатах

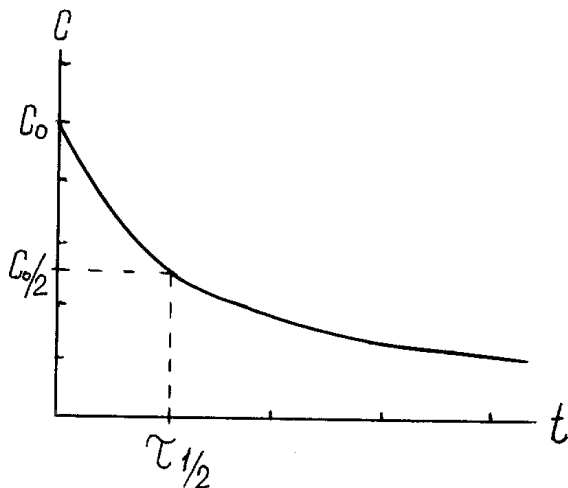


Рис.4. Визначення періоду напівперетворення $\tau_{1/2}$

З рівняння (1.10) чітко видно, що великим значенням константи, що має розмірність [час⁻¹] відповідають малі значення $\tau_{1/2}$, і навпаки. З рівняння (1.9), враховуючи, що $c_0 = a$, а $c = a - x$, неважко знайти, як змінюється з часом концентрація продукту:

$$x = a(1 - e^{-kt}). \quad (1.11)$$

На рис. 1 рівнянню (1.9) відповідає крива 1, а рівнянню (1.11) крива 2, які є дзеркальними відображеннями одна одної (відзначимо, що точка їх перетину відповідає $c = c_0/2$ та $t = \tau_{1/2}$).

Для реакції 2-го порядку кінетичне рівняння має вигляд:

$$-\frac{dc}{dt} = kc^2. \quad (1.12)$$

Його інтегрування дає:

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + kt, \quad (1.13),$$

або:

$$c = \frac{c_0}{1 + c_0kt}. \quad (1.14)$$

Відзначимо, що за $t = 0$ рівняння (1.14) та (1.9) дають $c = c_0$. Період напівперетворення для реакції 2-го порядку дорівнює:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{kc_0}. \quad (1.15)$$

Таким чином, для реакції 2-го порядку період напівперетворення залежить не лише від

константи швидкості, що в цьому випадку має розмірність $[\text{час}^{-1} \cdot \text{концентрація}^{-1}]$, але й від початкової концентрації c_0 . Для реакції 2-го порядку згідно з рівнянням (1.13) кінетична крива випрямляється в координатах $1/c - t$, в цих координатах $\text{tg } \alpha = k$, а відрізок на осі ординат дорівнює $1/c_0$ (рис.5). Зазначимо, що випрямлення кінетичної кривої у відповідних координатах можна використати для визначення порядку реакції, а саме, випрямлення в координатах $\ln c - t$ доводить, що $n = 1$, а в координатах $1/c - t$, що $n = 2$.

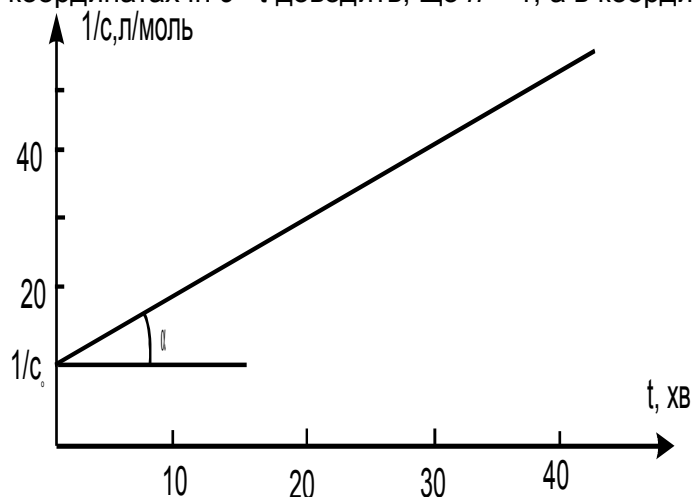


Рис. 5. Кінетична крива для реакції 2-го порядку в координатах $1/c - t$

За довільного n кінетичне рівняння:

$$-\frac{dc}{dt} = kc^n \quad (1.16)$$

можна проінтегрувати, що дає:

$$\frac{c^{1-n} - c_0^{1-n}}{n-1} = kt. \quad (1.17)$$

Неважко пересвідчитися в тому, що за $n = 2$ рівняння (1.17) переходить у рівняння (1.13).

За $c = c_0/2$ та $t = \tau_{1/2}$ з рівняння (1.17) маємо:

$$\tau_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{kc_0^{n-1}(n-1)} \quad (1.18)$$

(за $n = 2$ рівняння (1.18) переходить у рівняння (1.15)).

Рівняння (1.18) можна використати для визначення порядку реакції. Позначимо величину $2^{n-1} - 1 / k(n-1)$, як $f(n, k)$. Тоді в логарифмічній формі маємо:

$$\ln \tau_{1/2} = \ln f - (n-1) \ln c_0 \quad (1.19)$$

Для двох довільних початкових концентрацій c'_0 та c''_0 за даного n маємо:

$$\ln \frac{\tau''_{1/2}}{\tau'_{1/2}} = (n-1) \ln \frac{c'_0}{c''_0}, \quad \text{звідки}$$

$$n = \frac{\ln \frac{\tau''_{1/2}}{\tau'_{1/2}}}{\ln \frac{c'_0}{c''_0}} + 1. \quad (1.20)$$

Обчислити n за допомогою рівняння (1.20) можна і з однієї кінетичної кривої. Першу точку на рис.6 беремо за $c = c_0/2$, тобто $\tau_{1/2} = t_1$, а $c'_0 = c_0$. Другу точку візьмемо за $c = c_0/4$ (тобто половину від половини) та $t = t_2$. Для другої точки початковою концентрацією є $c_0/2$, а $\tau''_{1/2} = t_2 - t_1$. За рівнянням (1.20) знаходимо порядок реакції:

$$n = \frac{\ln\left(\frac{t_2 - t_1}{t_1}\right)}{\ln\frac{c_0}{c_0/2}} + 1 = \frac{\ln\left(\frac{t_2 - 1}{t_1}\right)}{\ln 2} + 1.$$

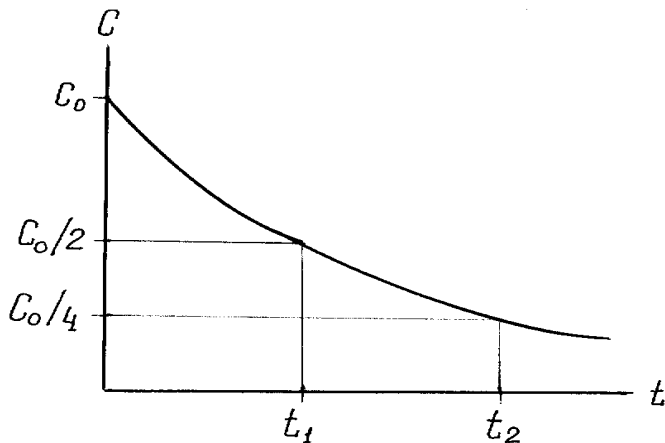


Рис. 6. Обробка кінетичної кривої для обчислення порядку реакції

Для реакції 2-го порядку, наприклад, $t_2 = 3t_1$, і

$$n = \frac{\ln(3 - 1)}{\ln 2} + 1 = 2.$$

Рівняння (1.20) є справедливим навіть для реакції 1-го порядку. Дійсно, з рівнянь (1.8) та (1.10) маємо:

$$t_2 = \tau_{1/4} = \frac{2 \ln 2}{k} = 2\tau_{1/2} = 2t_1. \text{ За } t_2 = 2t_1 \text{ маємо } n = 1.$$

Якщо в реакції бере участь не один, а декілька (А, В тощо) реагентів, то кінетичне рівняння має вигляд:

$$r = kc_A^{n_A} c_B^{n_B} \dots \quad (1.21)$$

Величини n_A , n_B тощо мають назву порядків реакції за відповідними реагентами. Загальний порядок реакції n в цьому випадку складається з порядків за окремими реагентами, тобто:

$$n = n_A + n_B + \dots \quad (1.22)$$

Наприклад, для реакції $H_2 + J_2 = 2HJ$ кінетичне рівняння має вигляд:

$$r = kc_{H_2} c_{J_2}. \quad (1.23)$$

Ця реакція загального 2-го порядку і 1-го за кожним з реагентів (H_2 та J_2). Для зворотної реакції кінетичне рівняння має вигляд:

$$r = kc_{HJ}^2. \quad (1.24)$$

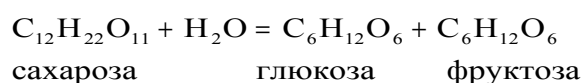
Ця реакція 2-го порядку за HJ , і загальний порядок її теж 2-й.

Для реакції $2NO + O_2 = 2NO_2$ кінетичне рівняння має такий вигляд:

$$r = kc_{NO}^2 c_{O_2}. \quad (1.25)$$

Ця реакція 3-го порядку: 1-го за киснем та 2-го за монооксидом азоту.

Щоб знайти порядок за кожним з реагентів, застосовують такий експериментальний прийом: початкові концентрації всіх реагентів, крім одного, беруться з великим надлишком, отже, практично змінюється лише концентрація того з реагентів, який присутній у невеликій кількості. Іноді ця умова виконується майже автоматично, наприклад, якщо один з реагентів є розчинником. Так, реакція інверсії сахарози відбувається за рівнянням:



Кінетичне рівняння цієї реакції: $r = kc_{\text{сах}}$ (швидкість інверсії не залежить від концентрації води, яка присутня у великому надлишку). Обґрунтуємо це положення на прикладі реакції 2-го порядку з різними початковими концентраціями реагентів (за кожним з реагентів порядок 1-й (див., наприклад, рівняння (1.23)). Позначимо початкові концентрації реагентів через a та b , а поточні, відповідно, через $a - x$ та $b - x$, де x - концентрація продукту.

Диференціальне рівняння тоді має вигляд:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x). \quad (1.26)$$

Розділення змінних та інтегрування за початкових умов $x = 0$ за $t = 0$ дає:

$$\frac{1}{b-a} \ln \frac{(b-x)a}{(a-x)b} = kt. \quad (1.27)$$

Якщо $b \gg a$, то $b - a \cong b$ і $b - x \cong b$, що дає:

$$\frac{1}{b} \ln \frac{ba}{(a-x)b} = kt; \quad (1.28)$$

$$\ln(a-x) = \ln a - kbt. \quad (1.29)$$

Рівняння (1.29) є інтегральною формою кінетичного рівняння для реакції 1-го порядку (див. рівняння (1.8) з урахуванням того, що $c_0 = a$, а $c = a - x$), але з тією різницею, що замість константи швидкості реакції 1-го порядку [час⁻¹], тут фігурує добуток константи швидкості реакції 2-го порядку [час⁻¹ · концентрація⁻¹] на початкову концентрацію реагенту, який знаходиться у надлишку.

Цікаво простежити за тим, що відбувається з рівнянням (1.27) за $a = b$. Безпосередня підстановка $a = b$ у рівняння (1.27) дає невизначеність типу 0/0. Розкриваючи її за допомогою правила Лопітала за $b \rightarrow a$, маємо:

$$\begin{aligned} \lim_{b \rightarrow a} \frac{1}{b-a} \ln \frac{(b-x)a}{(a-x)b} &= \lim_{b \rightarrow a} \frac{\frac{d}{da} \ln \frac{(b-x)a}{(a-x)b}}{\frac{d}{da} (b-a)} = \\ &= \frac{b(a-x)[(b-x)(a-x)b - a(b-x)b]}{a(b-x)b^2(a-x)^2(-1)} = \\ &= \frac{a - (a-x)}{a(a-x)} = \frac{x}{a(a-x)} = kt \end{aligned} \quad (1.30)$$

Цьому рівнянню неважко надати вигляд рівняння (1.13), враховуючи, що $a = c_0$, $a - x = c$ та $x = c_0 - c$. Таким чином, рівняння 2-го порядку з різними реагентами, якщо виконується умова $c_A = c_B$ (для виконання цієї умови необхідно, щоб $c_A^0 = c_B^0$ та реакція відбувалась із стехіометричними коефіцієнтами 1:1), виявляється еквівалентним рівнянню 2-го порядку для одного реагенту.

Для наведених вище реакцій порядки за відповідними реагентами збігаються із стехіометричними коефіцієнтами. Тому рівняння (1.21) деякі автори називають законом діючих мас у кінетиці за аналогією з відповідним законом у термодинаміці, де в степенях фігурують саме стехіометричні коефіцієнти.

Розглянемо це питання детальніше. Усі реакції можна поділити на *прості* (або *елементарні*) та *складні*. Прості реакції відбуваються в одну стадію, за один елементарний акт, складні реакції комбінуються з елементарних стадій і поділяються на паралельні, послідовні та оборотні (див. розділ 2). Будь-яка складна реакція або відноситься до одного з названих типів, або може бути представлена, як комбінація різних типів.

Прості реакції в свою чергу поділяються на моно-, бі- та тримолекулярні. *Молекулярність* простої реакції - це кількість частинок (атомів, молекул, радикалів тощо), що беруть участь в елементарному акті реакції.

Наприклад, реакція взаємодії водню з йодом в газовій фазі відбувається шляхом зіткнення двох молекул H_2 та I_2 , після чого виникають дві молекули HI . Це є бімолекулярна реакція. Найбільш поширені моно- та бімолекулярні реакції. Тримолекулярні реакції, до яких відноситься, наприклад, реакція взаємодії оксиду азоту з молекулярним киснем, зустрічаються дуже рідко. Молекулярність вище трьох не спостерігається через практичну неможливість одночасного зіткнення чотирьох та більшої кількості частинок (імовірність такої

події практично дорівнює нулю).

Для простих реакцій молекулярність збігається із загальним порядком реакції. Тому бімолекулярні реакції (наприклад, взаємодія H_2 і J_2 та розклад HJ) описуються кінетичними рівняннями (відповідно (1.23) та (1.24.)) 2-го порядку (зазначимо, що тут мається на увазі загальний, сумарний порядок, а не порядки за кожним з реагентів). Тримолекулярні реакції (наприклад, взаємодія оксиду азоту з молекулярним киснем) відносяться до реакцій 3-го порядку (див. кінетичне рівняння (1.25)).

До мономолекулярних реакцій відносяться реакції ізомеризації, розкладу та деякі інші. Вони описуються кінетичними рівняннями реакцій 1-го порядку.

Таким чином, типові значення порядків хімічних реакцій - це 1-й та 2-й внаслідок поширеності моно- та бімолекулярних процесів.

Реакції з великими стехіометричними коефіцієнтами, наприклад, реакція синтезу аміаку $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$, не можуть проходити в одну стадію, отже, вони повинні бути складними реакціями.

Серед реакцій з малими стехіометричними коефіцієнтами також можуть бути складні. Наприклад, реакція $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ підкоряється такому кінетичному рівнянню:

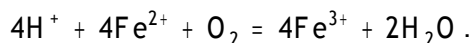
$$r = k c_{\text{H}_2} c_{\text{Cl}_2}^{0,5} \quad (1.31)$$

Наявність дробових порядків свідчить про те, що реакція є складною. Дійсно, реакція взаємодії водню з хлором є ланцюговим процесом (див. розділ 6).

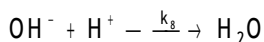
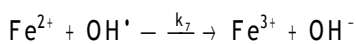
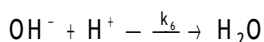
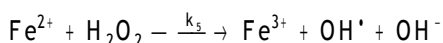
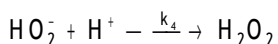
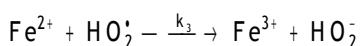
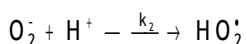
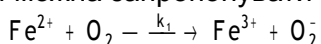
Таким чином, для складних реакцій порядок (як за відповідним реагентом, так і загальний) носить формальний характер і може бути як цілим числом, так і дробом, навіть від'ємним числом та нулем.

Одним з важливих понять хімічної кінетики є *механізм* хімічної реакції. Знайти механізм складної реакції означає розкласти цю реакцію на елементарні (з відповідними константами). Це так званий *стехіометричний механізм*. Наведемо приклад.

Розглянемо реакцію окиснення двовалентного заліза киснем до тривалентного в кислому середовищі:



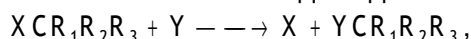
Якщо б ця реакція була простою, то в елементарному акті потрібно було б зіткнення дев'яти частинок, з яких вісім мають однаковий позитивний заряд, тобто відштовхуються одна від одної. Для цієї реакції можна запропонувати такий стехіометричний механізм:



Кожна стадія в цьому механізмі є бімолекулярною, причому на непарних стадіях відбувається перехід електрона з Fe^{2+} на нейтральну частинку, а на парних стадіях катіон H^+ реагує з відповідним аніоном.

Поняття механізм може бути застосовано і для простої реакції (відповідно до окремої стадії складної реакції). У цьому разі йдеться про *механізм елементарного акту*. Цей механізм на відміну від стехіометричного називають детальним, глибоким, інтимним.

Цікавий приклад різних варіантів детального механізму дає реакція вальденівського обернення - заміщення в оптично активних галоїдпохідних:



де $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$ - радикали; X та Y - атоми галоїдів.

Сполуки $\text{XCR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ та $\text{YCR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ мають форму тетраедрів, усі чотори замісники є різними, центральний атом вуглецю є оптично активним. За взаємодії атома Y з $\text{XCR}_1\text{R}_2\text{R}_3$

можливі три варіанти:

1) атом Y при зіткненні вибиває атом X з його місця, в цьому разі симетрія частинки зберігається і, відповідно, реагент і продукт мають однакову оптичну активність;

2) атом Y підходить до тетраедра $XC R_1 R_2 R_3$ з боку, протилежного по відношенню до X, при цьому зв'язок C-X поступово рветься, а C-Y поступово утворюється, у цьому разі тетраедр "обертається", відбувається зміна оптичної активності центрального атома вуглецю;

3) якщо зв'язок C-X є дуже полярним, то може відбуватися дисоціація на іони: $XC R_1 R_2 R_3 \rightarrow X^- + [C R_1 R_2 R_3^+]$, катіон $[C R_1 R_2 R_3^+]$ має плоску структуру. Отже, маємо ситуацію, коли імовірність приєднання Y з обох боків є однаковою і продуктом є рацемічна суміш.

Досліди довели, що найчастіше реалізується другий механізм, отже, при заміщенні відбувається обертання і, відповідно, зміна оптичної активності (за високих значеннях діелектричної сталої розчинника реалізується третій механізм). У даному разі додаткова інформація, що дозволяє обрати той чи інший механізм, - це вивчення оптичної активності продуктів реакції.

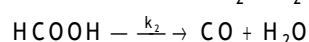
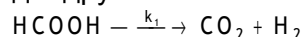
Для складної реакції спочатку вивчають її стехіометричний механізм, а потім переходять до детального аналізу механізму елементарних стадій.

Основою для вивчення механізму складної реакції є дослідження її кінетики. Вище вже зазначалося, що будь-яку складну реакцію, наприклад, ланцюговий процес, каталітичну реакцію тощо, можна скласти, як з цеглинок, з набору паралельних та послідовних стадій, враховуючи при цьому, що кожна стадія може бути оборотною.

Отже, як найбільш прості серед складних реакцій слід розглянути оборотні, паралельні та послідовні процеси.

2. КІНЕТИКА СКЛАДНИХ РЕАКЦІЙ

Складні реакції, як зазначалося вище, поділяються на *паралельні*, *послідовні* (*консекутивні*) та *оборотні*. Усі інші можуть бути представлені комбінаціями цих трьох типів складних реакцій. Прикладом паралельної реакції є розклад мурашиної кислоти, що може перебігати шляхом дегідратації або дегідровання.



Обидві ці реакції є мономолекулярними і відповідно є реакціями 1-го порядку:

$$\begin{aligned} r_1 &= k_1 c_{HCOOH} \\ r_2 &= k_2 c_{HCOOH} \end{aligned} \quad (2.1)$$

Загальна швидкість дорівнює:

$$r = r_1 + r_2 = k_1 c_{HCOOH} + k_2 c_{HCOOH} = (k_1 + k_2) c_{HCOOH} = k c_{HCOOH}.$$

Отже, дослідження кінетики дає величину k - суму констант k_1 та k_2 елементарних стадій. Визначити їх окремо можна, аналізуючи склад продуктів. Дійсно:

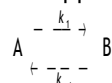
$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{k_1 c_{HCOOH}}{k_2 c_{HCOOH}} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{\frac{dx_1}{dt}}{\frac{dx_2}{dt}} = \frac{dx_1}{dx_2}.$$

Неважко пересвідчитися в тому, що за $dx_1/dx_2 = \text{const}$ $x_1 = \text{const} x_2$.

Отже,

$$\frac{x_1}{x_2} = \text{const} = \frac{k_1}{k_2}. \quad (2.2)$$

Реакції ізомеризації є простішим прикладом оборотних реакцій. Для реакції



маємо:

$$\frac{dx}{dt} = r = r_1 - r_{-1} = k_1 c_A - k_{-1} c_B = k_1(a - x) - k_{-1}(b + x), \quad (2.3)$$

де a та b - початкові концентрації реагенту та продукту.

Відповідно, початкові умови: $x = 0$ за $t = 0$.

Розглянемо спочатку за допомогою рівняння (2.3) стан рівноваги. За рівноваги $r_1 = r_{-1}$ ($r=0$) і, отже, $k_1(a - \bar{x}) = k_{-1}(\bar{x} + b)$, де $(a - \bar{x})$ та $(b + \bar{x})$ - рівноважні концентрації реагенту та продукту, відповідно. Звідки

$$\frac{\bar{x} + b}{a - \bar{x}} = \frac{k_1}{k_{-1}}. \quad (2.4)$$

Але дріб $\frac{\bar{x} + b}{a - \bar{x}}$ є не що інше, як константа рівноваги оборотної реакції, отже, маємо:

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = K. \quad (2.5)$$

Для оборотних реакцій термодинаміка накладає також обмеження на вигляд кінетичних рівнянь для прямого та зворотного процесів. Наприклад, для константи рівноваги реакції $H_2 + J_2 = 2HJ$ маємо:

$$K = \frac{c_{HJ}^2}{c_{H_2} c_{J_2}}. \quad (2.6)$$

Кінетичні рівняння тут відомі (див. рівняння (1.23) та (1.24)):

$$r_1 = k_1 c_{H_2} c_{J_2}; \quad r_{-1} = k_{-1} c_{HJ}^2.$$

Умова $r_1 = r_{-1}$ у стані рівноваги дає:

$$k_1 c_{H_2} c_{J_2} = k_{-1} c_{HJ}^2$$

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{c_{HJ}^2}{c_{H_2} c_{J_2}} = K$$

у повній відповідності до рівнянь (2.5) та (2.6).

У цьому разі порядки прямої та зворотної реакцій збігаються із стехіометричними коефіцієнтами.

Для складних оборотних реакцій порядки не збігаються із відповідними стехіометричними коефіцієнтами. Наприклад, для гетерогенно-каталітичної реакції синтезу аміаку (див. розділ 10), маємо:

$$r = k \vec{P}_{N_2} \frac{P_{H_2}^{1,5}}{P_{NH_3}}. \quad (2.7)$$

Для зворотної реакції розкладу аміаку кінетичне рівняння є таким:

$$r = k \overset{\leftarrow}{P}_{NH_3} \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{1,5}} \quad (2.8)$$

За рівноваги:

$$r = k \vec{P}_{N_2} \frac{P_{H_2}^{1,5}}{P_{NH_3}} - k \overset{\leftarrow}{P}_{NH_3} \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{1,5}},$$

$$\text{звідки } \frac{k}{k} = \frac{P_{NH_3} P_{NH_3}}{P_{H_2}^{1,5} P_{H_2}^{1,5} P_{N_2}} = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3 P_{N_2}} = K. \quad (2.9)$$

Таким чином, кінетичні рівняння прямої та зворотної реакцій, що перебігають біля стану рівноваги, повинні узгоджуватися між собою через стехіометричні коефіцієнти у виразі для константи рівноваги. У даному випадку порядок за азотом реакції синтезу аміаку і відповідний стехіометричний коефіцієнт збігаються і дорівнюють одиниці. За воднем для реакції синтезу аміаку порядок дробовий (1,5), це веде до від'ємного дробового порядку за

воднем (-1,5) у кінетичному рівнянні для реакції розкладу аміаку (1,5 - (-1,5) = 3). За аміаком маємо для синтезу від'ємний порядок $n_{\text{NH}_3} = -1$, а для розкладу, відповідно, $n_{\text{NH}_3} = 1$, отже, алгебраїчна сума порядків дає 2 згідно із стехіометричним коефіцієнтом. Якщо кінетичні рівняння для прямої та зворотної реакції є неузгодженими, то це означає, що кінетика вивчалася в умовах, що далекі від рівноваги.

Розглянемо тепер кінетику досягнення рівноважного стану на прикладі реакції $A \rightleftharpoons B$.

В.

З рівняння (2.3) маємо:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_1(a-x) - k_{-1}(b+x) = \\ &= (k_1 + k_{-1}) \left[\frac{k_1 a - k_{-1} b}{k_1 + k_{-1}} - x \right] = k_{\Sigma}(\bar{x} - x) \end{aligned} \quad (2.10)$$

де через k_{Σ} позначено суму ($k_1 + k_{-1}$), а також використано рівняння (2.4). Рівняння (2.10) є повністю тотожним кінетичному рівнянню для необоротної реакції 1-го порядку (1.7), що для продукту має вигляд:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x) \quad (2.11)$$

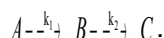
Інтегральною формою рівняння (2.11) є рівняння (1.11). Відповідно для рівняння (2.10) маємо:

$$x = \bar{x}(1 - e^{-k_{\Sigma}t}) \quad (2.12)$$

За $k_1 \gg k_{-1}$ $k_{\Sigma} \cong k_1$, а за $b = 0$ \bar{x} дорівнює $k_1 a / (k_1 + k_{-1}) \cong a$. У цьому випадку реакція є практично необоротною, і рівняння (2.12) та (1.11) збігаються.

За $k_1 = k_{-1}$ $\bar{x} = a/2$ (за $b = 0$), а $k_{\Sigma} = 2k_1$.

Розглянемо тепер послідовні (консекутивні) реакції. Візьмемо дві послідовні необоротні реакції 1-го порядку:



Для першої стадії маємо:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A, \quad \text{звідки}$$

$$c_A = c_A^0 e^{-k_1 t} \quad (2.13)$$

Це рівняння є ідентичним рівнянню (1.9) і описує перехід реагенту А в проміжну речовину В.

Для проміжної речовини В швидкість складається із швидкості її утворення (r_1) та швидкості її витрачення (r_2), тобто:

$$\frac{dc_B}{dt} = r_1 - r_2 = k_1 c_A - k_2 c_B \quad (2.14)$$

Розглянемо спочатку ситуацію за великих значень часу, тобто, коли в основному, перебігає процес перетворення проміжної речовини В у кінцевий продукт С. Тоді:

$$\begin{aligned} \frac{dc_B}{dt} &= -k_2 c_B \text{ й інтегрування дає:} \\ c_B &= c_B^0 e^{-k_2 t}. \end{aligned} \quad (2.15)$$

Рівняння (2.15) було б справедливим за сталого значення c_B^0 , але передекспонента в (2.15) є функцією від часу. Позначимо цю змінну величину через "у". Тоді маємо:

$$\frac{dc_B}{dt} = \frac{dy}{dt} e^{-k_2 t} + y e^{-k_2 t} (-k_2) = \frac{dy}{dt} e^{-k_2 t} - k_2 c_B. \quad (2.16)$$

Порівнюючи рівняння (2.16) та (2.14) та враховуючи (2.13), маємо:

$$\begin{aligned} \frac{dy}{dt} e^{-k_2 t} &= k_1 c_A = k_1 c_A^0 e^{-k_1 t}, \quad \text{звідки} \\ \frac{dy}{dt} &= k_1 c_A^0 e^{(k_2 - k_1)t} \text{ і в інтегральній формі:} \end{aligned}$$

$$y = k_1 c_A^0 \int_0^t e^{(k_2 - k_1)t} dt = \frac{k_1 c_A^0}{k_2 - k_1} [e^{(k_2 - k_1)t} - 1]. \quad (2.17)$$

Замінюючи в (2.15) c_B^0 на y і підставляючи (2.17), остаточно маємо:

$$c_B = \frac{k_1 c_A^0}{k_2 - k_1} [e^{(k_2 - k_1)t} - 1] e^{-k_2 t} = \frac{k_1 c_A^0}{k_2 - k_1} [e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}]. \quad (2.18)$$

За $t \rightarrow 0$ та за $t \rightarrow \infty$ маємо $c \rightarrow 0$. Отже, концентрація проміжної речовини повинна проходити через максимум. Знайдемо положення максимуму з умови $dc_B/dt = 0$, що дає:

$$0 = \frac{c_A k_1}{k_2 - k_1} [-k_1 e^{-k_1 t_{\text{MAX}}} + k_2 e^{-k_2 t_{\text{MAX}}}] ;$$

$$t_{\text{MAX}} = \frac{\ln k_2 / k_1}{k_2 - k_1}. \quad (2.19)$$

Відповідно:

$$c_B^{\text{MAX}} = \frac{k_1 c_A^0}{k_2 - k_1} [e^{-k_1 t_{\text{MAX}}} - e^{-k_2 t_{\text{MAX}}}] = c_A^0 \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{\frac{k_2}{k_1 - k_2}}. \quad (2.20)$$

Проаналізуємо рівняння (2.19) та (2.20). За $k_2 \gg k_1$ $t_{\text{MAX}} \rightarrow 0$ та $c_B^{\text{MAX}} \ll c_A^0$, навпаки, за $k_2 \ll k_1$ t_{MAX} - велика величина, а $c_B^{\text{MAX}} \rightarrow c_A^0$. Таким чином, із збільшенням k_2/k_1 величина максимуму зменшується, і він зміщується до початку координат; навпаки, за малих значень k_2/k_1 максимум зміщується у бік великих часів, а його величина c_B^{MAX} наближається до c_A^0 . Це зображено на рис. 7

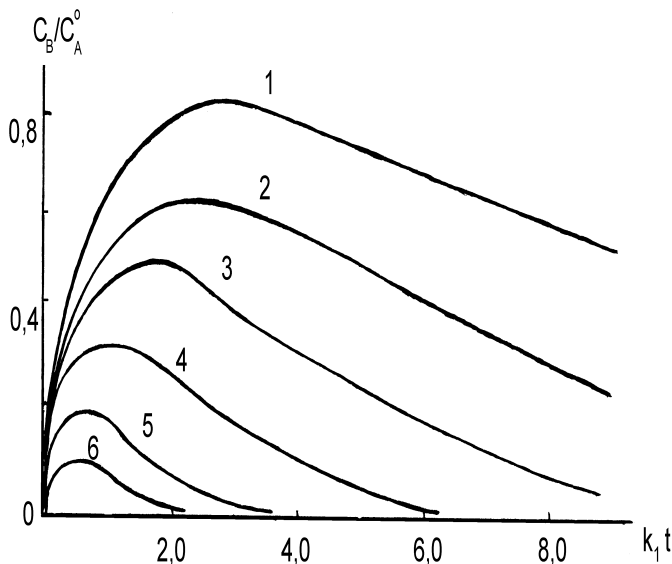


Рис. 7. Кінетичні криві накопичення проміжної речовини В за k_2/k_1 :

1 - 0,1; 2 - 0,25; 3 - 0,5; 4 - 1,0; 5 - 2,0; 6 - 5, 0

Залежність концентрації продукту С від часу можна знайти з рівняння матеріального балансу:

$$c_A + c_B + c_C = c_A^0. \quad (2.21)$$

Отже,

$$c_C = c_A^0 - c_A - c_B = c_A^0 - c_A^0 e^{-k_1 t} - c_A^0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} [e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}] =$$

$$= c_A^0 \left[1 + \frac{k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} \right]. \quad (2.22)$$

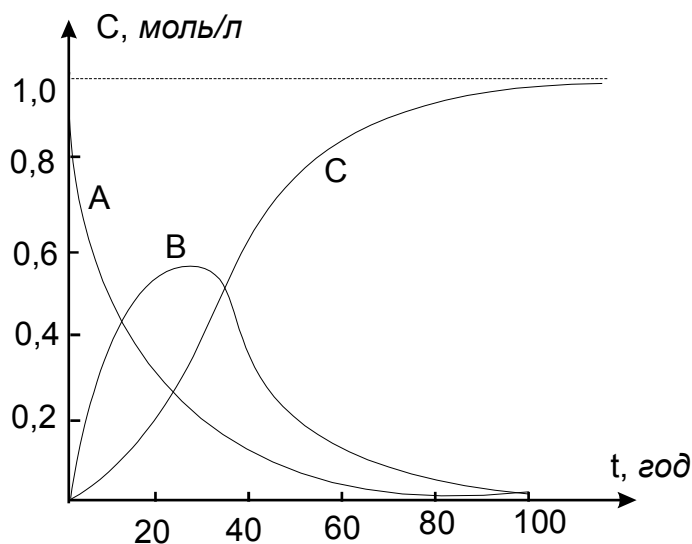


Рис. 8. Кінетичні криві для реагенту А, проміжної речовини В та продукту С

Залежність від часу концентрацій реагенту А, продукту С та проміжної речовини В наведено на рис. 8. Крива для продукту має S-подібний вигляд. Точка перегину на кривій $c_C - f(t)$ відповідає точці максимуму для кривої $c_B - f(t)$. Отже, доки не утворилася проміжна речовина, концентрація продукту c_C є дуже малою, крива для продукту не дуже відхиляється від осі абсцис - це так званий *індукційний період*. Якщо у початковий період стежити, як перебігає реакція, лише за концентрацією продукту, то до закінчення індукційного періоду реакція не виявляє себе.

Вивчення кінетики консекутивних реакцій дозволяє обґрунтувати так званий метод *стаціонарних станів* (інша назва - *стаціонарних концентрацій*). Можна вважати, що в ланцюгу послідовних стадій може встановитися стаціонарний стан, за якого кількість проміжної речовини залишається сталою (стаціонарна концентрація) або, що те ж саме, загальна швидкість утворення - розкладу проміжної речовини дорівнює нулю: $dc_B/dt = 0$.

Наприклад, для реакції: $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ умова стаціонарності:

$$\frac{dc_B}{dt} = 0 = k_1 c_A - k_2 c_B.$$

Звідки:

$$c_B^{\text{стац}} = \frac{k_1}{k_2} c_A = \frac{k_1}{k_2} c_A^0 e^{-k_1 t} \quad (2.23)$$

Зіставляючи вираз (2.23) з рівнянням (2.18) для c_B , бачимо, що вони збігаються, якщо $k_2 \gg k_1$ (за великих значень k_2 $e^{-k_2 t} \rightarrow 0$). Вище зазначалося, що за $k_2 \gg k_1$ c_B^{max} є малою величиною, і максимум досягається швидко ($t_{\text{max}} \rightarrow 0$). Після проходження максимуму концентрація проміжної речовини В поступово зменшується, і тільки тоді стає можливим, щоб відношення $c_B/c_A \approx \text{const}$, бо до досягнення максимуму c_B збільшується, а c_A завжди тільки зменшується. Зазначимо, що за $t_{\text{max}} \rightarrow 0$ індукційного періоду практично немає.

Швидкість утворення продукту С за $k_2 \gg k_1$ у стаціонарному стані дорівнює:

$$\frac{dc_C}{dt} = k_2 c_B^{\text{стац}} = k_2 \frac{k_1}{k_2} c_A = k_1 c_A. \quad (2.24)$$

Тобто ця швидкість дорівнює швидкості 1-ї стадії. Ця стадія має назву *лімітуючої*. Підкреслимо, що лімітуюча стадія - це стадія з мінімальним значенням константи швидкості.

Розглянемо тепер випадок $k_2 \ll k_1$. З рівняння (2.18) маємо:

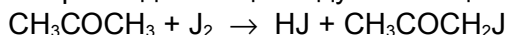
$$c_B = \frac{k_1 c_A^0}{-k_1} (-e^{-k_2 t}) = c_A^0 e^{-k_2 t} \quad (2.25)$$

З іншого боку, за великих k_1 $c_A = c_A^0 e^{-k_1 t} \rightarrow 0$, отже, перехід А у В відбувається швидко, і лімітуючою є 2-га стадія - перетворення В на С.

Кількість проміжної речовини при цьому є великою, стаціонарний стан не

реалізується, після досягнення максимуму ($c_B^{\max} \rightarrow c_A^0$) реакція перебігає, як проста реакція перетворення В на С. Таким чином, у послідовних процесах можна виділяти лімітуючу стадію і саме її вивчати детально.

Розглянемо один конкретний приклад. Реакція йодування ацетону:



має таке кінетичне рівняння:

$$r = kc_{\text{ац}} \quad (2.26)$$

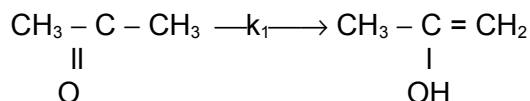
і швидкість її не залежить від концентрації йоду.

Зазначимо, що якщо б це була проста бімолекулярна реакція, то кінетичне рівняння мало б вигляд:

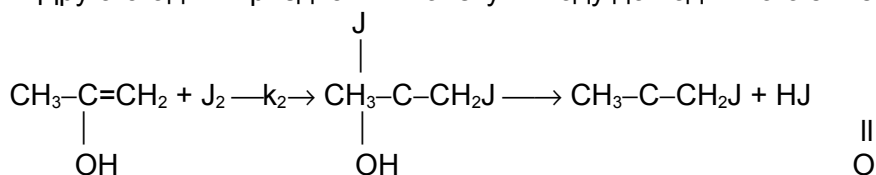
$$r = kc_{\text{ац}}c_{\text{J}_2}. \quad (2.27)$$

Отже, реакція йодування ацетону є складною. Вона перебігає у дві стадії.

Перша стадія - ізомеризація ацетону в енольну форму:



Друга стадія - приєднання молекули йоду до подвійного зв'язку і відщеплення HJ, тобто:



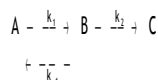
За $k_1 \ll k_2$ перша стадія є лімітуючою, і швидкість загальної реакції дорівнює швидкості першої стадії:

$$r = r_1 = k_1c_{\text{ац}}, \quad (2.28)$$

що збігається з емпіричним рівнянням (2.26).

Поняття лімітуючої стадії та застосування методу стаціонарних станів дозволяють краще розібратися в кінетиці складних реакцій. Оскільки похідні за концентраціями для стаціонарних станів дорівнюють нулю, то метод стаціонарних станів надає можливість перейти від диференціальних рівнянь до алгебраїчних. Умовою застосування цього методу є висока реакційна здатність проміжних речовин і, відповідно, мала їх стаціонарна концентрація (як вже доведено вище, для реакції $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ це відповідало $k_2 \gg k_1$).

Розглянемо тепер застосування методу стаціонарних станів до двостадійної реакції, в якій перша стадія є оборотною:



Метод стаціонарних станів дає для проміжної речовини В:

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1c_A - k_2c_B - k_{-1}c_B = 0. \quad (2.29)$$

Звідки для стаціонарної концентрації проміжної сполуки маємо:

$$c_B^{\text{стац}} = \frac{k_1c_A}{k_2 + k_{-1}}. \quad (2.30)$$

Швидкість отримання продукту С в стаціонарному стані дорівнює:

$$r = \frac{dc_C}{dt} = k_2c_B^{\text{стац}} = \frac{k_1k_2c_A}{k_2 + k_{-1}}. \quad (2.31)$$

За $k_2 \gg k_{-1}$ маємо $r = k_1c_A$, тобто лімітуючою є перша стадія, і кінетичне рівняння є повністю тотожним рівнянню (2.24) для необоротних реакцій.

За $k_2 \ll k_{-1}$ маємо:

$$r = \frac{k_1k_2c_A}{k_{-1}} = k_{\text{ef}}c_A. \quad (2.32)$$

Згідно з рівнянням (2.5) відношення констант швидкості прямої та зворотної реакції

дорівнює константі рівноваги, отже:

$$k_{ef} = k_2 K_1. \quad (2.33)$$

Таким чином, у цьому випадку лімітуючою є друга стадія, а на першій стадії встановлюється рівновага між реагентом А та проміжною сполукою В. Дійсно, згідно з рівнянням (2.30) стаціонарна концентрація В при $k_{-1} \gg k_2$ визначається константою рівноваги першої стадії, тобто:

$$c_B^{стак} = c_B^{ривн} = \frac{k_1}{k_{-1}} c_A = K_1 c_A. \quad (2.34)$$

Таким чином, $c_B^{ривн}$ є рівноважною концентрацією, точніше квазірівноважною, бо рівновага встановлюється лише на першій стадії, і c_A не є рівноважною концентрацією, а змінюється з часом, поступово перетворюючись на продукт (через проміжну сполуку).

Суворо кажучи, "стаціонарна" концентрація $c_B^{стак}$ є насправді квазістаціонарною, і частина авторів використовує саме термін "метод квазістаціонарних станів". Цей термін є більш точним, але в роботах та підручниках з кінетики хімічних реакцій частіше вживається саме термін "метод стаціонарних станів". Нагадаємо, що цей метод широко використовується при встановленні стехіометричного механізму різних реакцій.

Після встановлення стехіометричного механізму, визначення лімітуючої стадії складного процесу, отримання інформації про константи елементарних стадій необхідно вже вивчати саме елементарні реакції. Логічно починати з газів, де чітко визначені реагуючі частинки: атоми, молекули, тощо. Базою для вивчення елементарних реакцій в газоподібному стані є в першу чергу молекулярно-кінетична теорія газів.

3. МОЛЕКУЛЯРНО - КІНЕТИЧНА ТЕОРІЯ ГАЗІВ

Молекулярно-кінетична теорія газів розглядає лише поступальний рух частинок. Згідно з формулою Больцмана кількість частинок N_i , що мають енергію ϵ_i , дорівнює:

$$N_i = N_0 e^{-\epsilon_i / kT} \quad (3.1)$$

Для поступального руху спектр енергій є квазібезперервним, отже, умову нормування $\sum N_i = N$, де N - загальна кількість частинок, можна записати таким чином:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dN = N. \quad (3.2)$$

Тут dN - кількість частинок, що мають швидкості від v_x до $v_x + dv_x$ (в одновимірному випадку), тобто:

$$dN = B e^{-mv_x^2/2kT} dv_x. \quad (3.3)$$

З умови (3.2) можна знайти нормувальний множник B , який дорівнює:

$$B = N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2}. \quad (3.4)$$

Таким чином, відносна частка частинок, що мають швидкість від v_x до $v_x + dv_x$, є такою:

$$\frac{dN}{N} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-mv_x^2/2kT} dv_x. \quad (3.5)$$

Вираз (3.5) є розподіленням Максвелла - Больцмана для одновимірного поступального руху. При обчисленні B і надалі використовуються табличні інтеграли типу

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-ax^2} dx :$$

n	0	1	2	3	4	5
\int_0^{∞}	$\frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{a} \right)^{1/2}$	$\frac{1}{2a}$	$\frac{1}{4} \left(\frac{\pi}{a^3} \right)^{1/2}$	$\frac{1}{2a^2}$	$\frac{3}{8} \left(\frac{\pi}{a^5} \right)^{1/2}$	$\frac{1}{a^3}$

За парного $n \int_{-\infty}^{\infty} = 2 \int_0^{\infty}$, за непарного $n \int_{-\infty}^{\infty} = 0$.

З розподілення за швидкостями можна знайти середню швидкість. Для безперервних величин (X) теорія імовірності дає для середнього (\bar{x}) значення такий вираз:

$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{\infty} x f(x) dx, \quad (3.6)$$

де $f(x)$ - густина імовірності.

У даному виразі:

$$\frac{dN}{N} = f(v_x) dv_x. \quad (3.7)$$

Таким чином, для середнього значення швидкості \bar{v}_x маємо:

$$\bar{v}_x = \int_{-\infty}^{\infty} v_x f(v_x) dv_x = \int_{-\infty}^{\infty} (m/2\pi k T)^{1/2} v_x e^{-mv_x^2/2kT} dv_x = 0. \quad (3.8)$$

Це означає, що система, як ціле, не рухається.

Знайдемо тепер середнє значення \vec{v}_x в обраному напрямку x :

$$\vec{v}_x = \int_0^{\infty} \left(\frac{m}{2\pi k T} \right)^{1/2} v_x e^{-mv_x^2/2kT} dv_x = \left(\frac{k T}{2\pi m} \right)^{1/2}. \quad (3.9)$$

У тривимірному просторі частинка рухається незалежно вздовж будь-якої декартової осі (v_x , v_y та v_z), отже, імовірність того, що вона має швидкість від v_x до $v_x + dv_x$, від v_y до $v_y + dv_y$ та від v_z до $v_z + dv_z$, дорівнює добутку відповідних густин імовірностей для одновимірних рухів, тобто:

$$\begin{aligned} f(v) dv &= f(v_x) dv_x f(v_y) dv_y f(v_z) dv_z = \\ &= \left(\frac{m}{2\pi k T} \right)^{3/2} e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2kT} dv_x dv_y dv_z. \end{aligned} \quad (3.10)$$

Добуток $dv_x dv_y dv_z = d\tau$ - це елемент об'єму в просторі швидкостей, а $v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = v^2$, де v - радіус-вектор у тому самому просторі (рис.9).

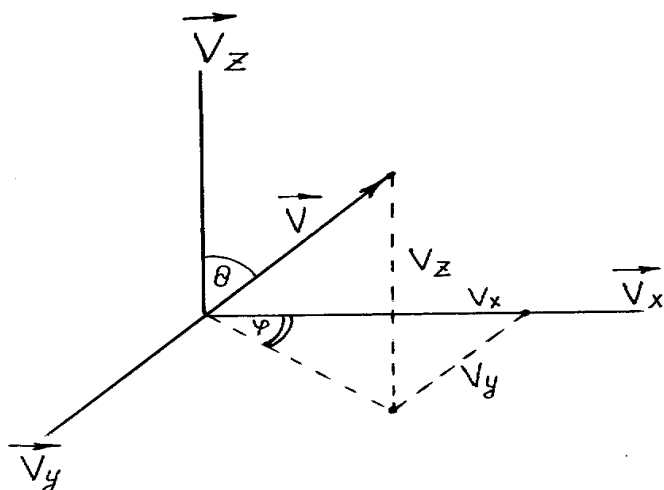


Рис. 9. Простір швидкостей

Таким чином,

$$f(v) dv = \left(\frac{m}{2\pi k T} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} d\tau. \quad (3.11)$$

Формула (3.11) показує, що для тривимірного простору раціонально користуватися сферичною системою координат. У цій системі елемент об'єму має вигляд (рис.10):

$$d\tau = (dv)(v d\theta)(v \sin \theta d\phi) = v^2 dv \sin \theta d\theta d\phi. \quad (3.12)$$

Рух частинки в просторі є довільним, тому залежність від кутів не грає ролі, і за кутами можна проінтегрувати, що дає:

$$\int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi \quad \text{та} \quad \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta = 2.$$

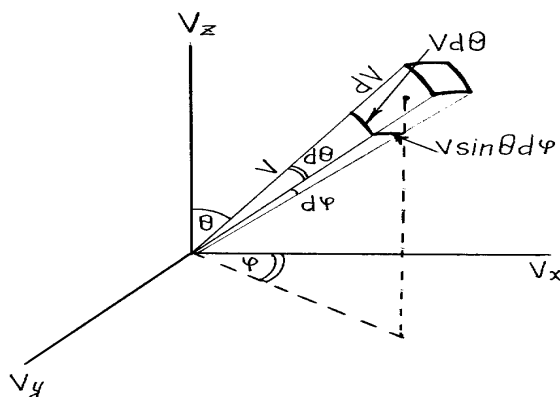


Рис. 10. Елемент об'єму в сферичних координатах в просторі швидкостей

Отже, імовірність, що швидкість частинки має абсолютну величину від v до $v + dv$, дорівнює:

$$f(v)dv = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} 4\pi v^2 dv. \quad (3.13)$$

Зазначимо, що $4\pi v^2 dv$ - це об'єм (у просторі швидкостей) кільцевого зазору, що дорівнює добутку площі сфери $4\pi v^2$ на товщину зазору dv .

Знайдемо тепер середню швидкість частинок у тривимірному просторі.

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v f(v) dv = \int_0^{\infty} v 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} v^2 dv = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} \quad (3.14)$$

Порівняння (3.14) з (3.9) показує, що $\bar{v} = 4v_x$.

Оцінимо середню швидкість молекули азоту за температури 298К. Згідно з (3.14), враховуючи, що $m = M/N$, де M - молярна маса, маємо:

$$\bar{v} = \left(\frac{8 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 298}{3,14 \cdot \frac{28 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23}}} \right)^{1/2} = 470 \text{ м/с.}$$

Крім середньої швидкості, використовують також середню квадратичну швидкість ($\bar{v}_{\text{кв}}$). Знайдемо спочатку середнє значення квадрата швидкості:

$$\overline{v^2} = \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv = \int_0^{\infty} 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^4 e^{-mv^2/2kT} dv = \frac{3kT}{m}. \quad (3.15)$$

$$\bar{v}_{\text{кв}} = (v^2)^{1/2} = \left(\frac{3kT}{m} \right)^{1/2}. \quad (3.16)$$

Відношення середньої квадратичної швидкості до середньої не дуже відрізняється від одиниці, а саме:

$$\frac{\bar{v}_{\text{кв}}}{\bar{v}} = \left(\frac{3kT/m}{8kT/\pi m} \right)^{1/2} = \left(\frac{3\pi}{8} \right)^{1/2} \cong 1.$$

У виразі для $f(v)$ (3.13) є множники, один з яких (v^2) збільшується із зростанням v , а другий ($e^{-mv^2/2kT}$) зменшується. Це веде до того, що функція $f(v)$ має максимум. Знайдемо швидкість (v_m), що відповідає цьому максимуму. Цю величину можна назвати найбільш імовірною швидкістю. v_m знаходимо з умови:

$$\frac{df(v)}{dv}\Big|_{v=v_m} = 0, \text{ звідки,}$$

$$v_m = \left(\frac{2kT}{m}\right)^{1/2}. \quad (3.17)$$

Таким чином, v_m є меншою за \bar{v} та $\bar{v}_{\text{кв}}$. На рис. 11 зображено розподілення Максвелла-Больцмана і нанесено відповідні значення швидкостей.

Характер кривої $f(v)$ суттєво залежить від температури - за низьких температур максимум є гострим і наближеним до осі ординат, із збільшенням температури розподілення $f(v)$ розмивається, як це зображено на рис. 12.

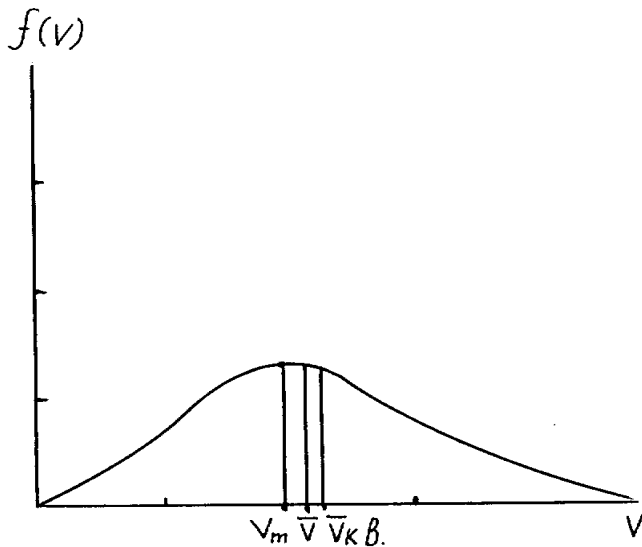


Рис. 11. Розподілення Максвелла - Больцмана для швидкостей у тривимірному просторі

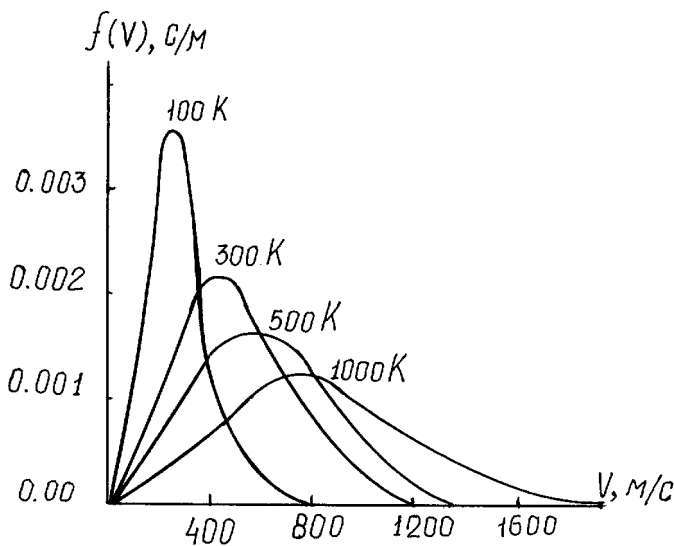


Рис. 12. Залежність $f(v)$ від температури

На відміну від розподілення $f(v)$, яке є асиметричним, розподілення $f(v_x)$ є симетричним, причому віссю симетрії є вісь ординат, відповідно максимум $f(v_x)$ припадає на середнє значення $\bar{v}_x = 0$. Відповідна крива (рис. 13) має назву кривої Гаусса.

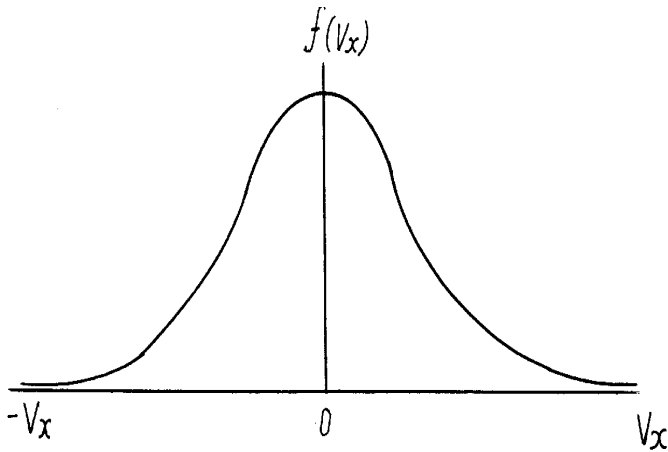


Рис. 13. Розподілення Максвелла - Больцмана для одновимірного руху

Середнє значення квадрата $\overline{v_x^2}$ не дорівнює нулю.

$$\overline{v_x^2} = \int_0^{\infty} v_x^2 f(v_x) dv_x = \int_0^{\infty} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-mv^2/2kT} v_x^2 dv_x = \frac{kT}{m}. \quad (3.18)$$

Відповідно середнє значення кінетичної енергії для одновимірного руху дорівнює:

$$\overline{\varepsilon_x} = \frac{m\overline{v_x^2}}{2} = \frac{kT}{2} \quad (3.19)$$

Оскільки напрямки в просторі є незалежними, то для $\overline{\varepsilon_z}$ та $\overline{\varepsilon_y}$ отримаємо той самий результат, тобто:

$$\overline{\varepsilon_x} = \overline{\varepsilon_y} = \overline{\varepsilon_z} = \frac{kT}{2}. \quad (3.20)$$

Формула (2.20) ілюструє закон рівномірного розподілу енергії за ступенями вільності. Для тривимірного руху:

$$\overline{\varepsilon} = \overline{\varepsilon_x} + \overline{\varepsilon_y} + \overline{\varepsilon_z} = \frac{3}{2}kT. \quad (3.21)$$

Цей результат збігається з формулою (3.15), оскільки:

$$\overline{\varepsilon} = \frac{m\overline{v^2}}{2} = \frac{m3kT}{2m} = \frac{3}{2}kT. \quad (3.22)$$

Розглянемо тепер зіткнення між частинками. Дві частинки, що рухаються назустріч одна одній, зіткнуться, якщо вони потраплять у середину циліндра з площею перерізу (рис.14):

$$\sigma = \pi R^2 = \pi (r_A + r_B)^2, \quad (3.23)$$

де r_A та r_B - радіуси частинок.

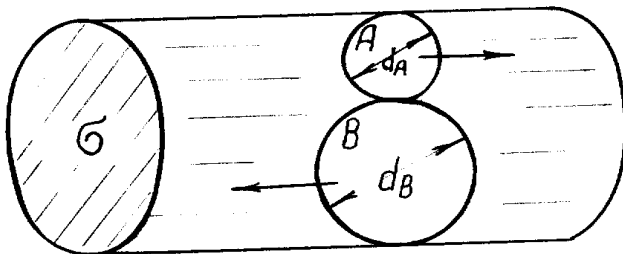


Рис.14. Зіткнення двох частинок

При цьому частинки одна відносно іншої рухаються з відносною швидкістю $\overline{v_{відн}}$. Тоді об'єм циліндра дорівнює:

$$\sigma \overline{v_{відн}} = z_0. \quad (3.24)$$

Ця величина має назву *фактор зіткнення* і відповідає імовірності зіткнення частинок

в одиниці об'єму в одиницю часу. Неважко пересвідчитися в тому, що z_0 має розмірність [об'єм·час⁻¹]. Відносна швидкість обчислюється за формулою, схожою на (3.14):

$$\bar{v}_{\text{відн}} = \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2}. \quad (3.25)$$

Але у формулі (3.25) замість маси частинки (m) фігурує так звана приведена маса (μ):

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}, \quad (3.26)$$

де m_A та m_B - маси частинок.

За $m_A \gg m_B$ $\mu = m_B$, тобто можна вважати, що частинка з великою масою m_A практично не рухається відносно частинки з дуже малою масою.

За $m_A = m_B = m$, тобто для однакових частинок, $\mu = m/2$ і

$$\bar{v}_{\text{відн}} = \sqrt{2}\bar{v}. \quad (3.27)$$

Для однакових частинок $r_A = r_B = r$, отже, площа перерізу дорівнює:

$$\sigma = \pi(2r)^2 = \pi d^2, \quad (3.28)$$

де d - діаметр частинки.

Частота зіткнень ν між частинками дорівнює добутку z_0 на кількість частинок в одиниці об'єму, тобто:

$$\nu = z_0 \frac{N}{V} = z_0 c \quad (3.29)$$

Відповідно, довжина вільного пробігу λ , тобто шлях, що проходить частинка між зіткненнями, дорівнює:

$$\lambda = \bar{v}\tau = \frac{\bar{v}}{\nu} = \frac{\bar{v}}{\bar{v}_{\text{відн}}\sigma c}, \quad (3.30)$$

де $\tau = 1/\nu$ - час між зіткненнями.

Для однакових частинок згідно з формулою (3.27) маємо:

$$\lambda = \frac{1}{c\sigma 2^{1/2}}. \quad (3.31)$$

Величина $V/N = \phi$ - це об'єм комірки, що припадає в середньому на одну частинку. Оскільки $N/V = c$, то формулі (3.31) можна надати вигляд:

$$\lambda = \frac{\phi}{\sigma 2^{1/2}}. \quad (3.32)$$

За стандартних умов (298 К, 1атм.) об'єм 1 моля ідеального газу дорівнює приблизно 25л = 0,025 м³ і, отже:

$$\phi = \frac{0,025}{6,02 \cdot 10^{23}} = 4 \cdot 10^{-26} \text{ м}^3.$$

Вважаючи $d = 5 \cdot 10^{-10}$ м, маємо $\sigma = 8 \cdot 10^{-19}$ м² і $\lambda = 3 \cdot 10^{-8}$ м. Середня відстань між частинками: $l = (\phi)^{1/3} = 3 \cdot 10^{-9}$ м. Таким чином, $\lambda \gg l$, і кожна частинка пролітає через 10 комірок, перш ніж зіткнеться з іншою.

Інформацію про молекулярно-кінетичні параметри (σ , λ) можна отримати, вивчаючи *явища переносу в газах*.

Знайдемо спочатку кількість частинок (ω), що перетинають в обраному напрямку плоску поверхню, площа якої дорівнює одиниці. Усі частинки, що мають компоненту швидкості \vec{v}_x в напрямку, перпендикулярному поверхні, досягнуть її (рис.15). Враховуючи, що концентрація частинок дорівнює c , одержимо:

$$\omega = c v_x. \quad (3.33)$$

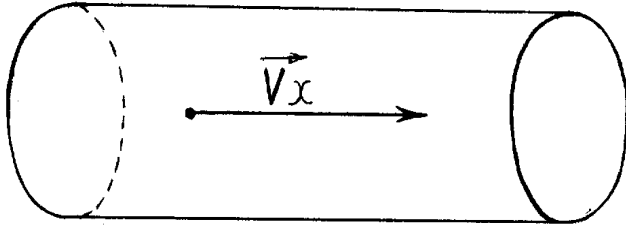


Рис.15. Зіткнення частинки з поверхнею

Поверхня може бути уявною, а може бути реальною, в останньому разі ω - це кількість зіткнень частинок із стінкою (в одиницю часу на одиницю поверхні).

З рівняння $pV = NkT$ маємо $c = N/V = p/kT$. \vec{v}_x визначимо з формули (3.9). Отже:

$$\omega = \frac{p}{kT} \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} = \frac{p}{(2\pi m kT)^{1/2}}. \quad (3.34)$$

Формула (3.34) відома як формула Кнудсена-Герца.

Явище ефузії надає можливість вимірювати масу частинок, що вилітають крізь отвір у вакуум з посудини, тиск всередині якої дорівнює p . Віднесена до одиниці поверхні ця маса g є пропорційною потоку частинок (ω), тобто:

$$g = \omega m, \quad (3.35)$$

де m - маса окремої частинки.

З формул (3.34) та (3.35) маємо:

$$p = \frac{g}{m} (2\pi m kT)^{1/2} = g \left(\frac{2\pi R T}{M} \right)^{1/2}. \quad (3.36)$$

Формула (3.36) надає можливість за даними з ефузії визначити тиск. Це так званий метод Кнудсена, він застосовується для точного вимірювання малих тисків.

Розглянемо тепер процес переносу у загальному вигляді. Позначимо через Π - потік, тобто, швидкість переносу деякої властивості (L). Потік через поверхню в обраному напрямку дорівнює:

$$\vec{\Pi} = \omega L = c v_x L, \quad (3.37)$$

де ω визначено формулою (3.33).

Сумарний потік Π_x через поверхню у двох протилежних напрямках, якщо немає ніяких градієнтів і газ є однорідним, повинен дорівнювати нулю:

$$\vec{\Pi}_x = \vec{\Pi} - \vec{\Pi} = \omega(L - \lambda \text{grad} L) - \omega(L + \lambda \text{grad} L) = \dots \quad (3.38)$$

Якщо є градієнт деякої властивості в обраному напрямку (наприклад, вздовж осі x) сумарний потік через обрану поверхню вже відрізняється від нуля.

Оберемо деяку поверхню (ABCD на рис.16), що розташована перпендикулярно напрямку змінення властивості L ($\text{grad} L$). На відстані λ в обидва боки від ABCD візьмемо ще дві поверхні. Тоді:

$$\begin{aligned} \Pi_x &= \vec{\Pi} - \vec{\Pi} = \omega(L - \lambda \text{grad} L) - \omega(L + \lambda \text{grad} L) = \dots \\ &= -2\lambda \omega \text{grad} L = -2\lambda c v_x \text{grad} L \end{aligned} \quad (3.39)$$

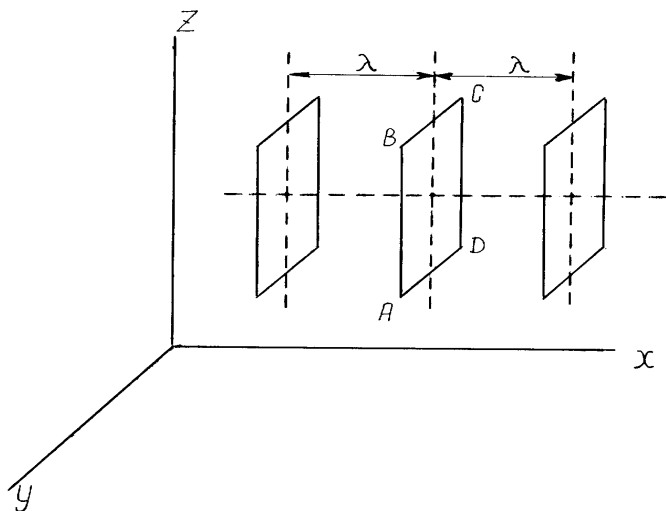


Рис. 16. Процес переносу у газах

Розглянемо тепер конкретні властивості. Нехай L - це енергія частинки (вважається, що існуюча неоднорідність суттєво не порушує розподілення Максвелла - Больцмана):

$$U = 3/2 RT = C_v T . \quad (3.40)$$

Тоді $\text{grad } L = C_v \text{ grad } T$ і

$$P = -2\lambda c \vec{v}_x C_v \text{ grad } T . \quad (3.41)$$

З іншого боку, феноменологічно для потоку теплоти маємо:

$$I = \frac{dQ}{dt} = -\chi \text{ grad } T . \quad (3.42)$$

Отже, коефіцієнт теплопровідності (χ) для ідеальних газів дорівнює:

$$\chi = 2\lambda c \vec{v}_x C_v = \frac{2^{1/2} \vec{v}_x C_v}{\sigma} . \quad (3.43)$$

з урахуванням формули (3.31) .

Коефіцієнт теплопровідності має розмірність [Дж/К·м·с].

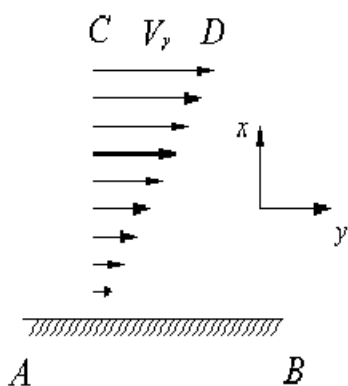


Рис.17. Внутрішнє тертя в газах

Тепер розглянемо внутрішнє тертя (в'язкість). На рис.17 зображено дві паралельні поверхні. Одна з них AB є нерухомою, друга CD рухається вздовж осі y . Шари, що межують з площиною AB, є нерухомими ($v_y = 0$), а шари, що знаходяться біля площини CD, рухаються з максимальною швидкістю вздовж осі y . Таким чином, виникає (вздовж осі x) градієнт швидкості v_y , $\text{grad } v_y = dv_y/dx$. Віднесена до одиниці площі сила зсуву, тобто тангенціальна сила, що рухає одну площу відносно іншої, дорівнює:

$$F = -\eta \text{ grad } v_y , \quad (3.44)$$

де η - внутрішнє тертя, в'язкість. Віднесена до одиниці площі сила в системі СІ вимірюється у паскалях (Па), розмірність $\text{grad } v_y = 1/c$, отже, розмірність η [Па с].

Властивість L , що розглядається тут, це імпульс (mv_y), внутрішнє тертя - це перенос імпульсу і $\text{grad } L = m \text{ grad } v_y$.

З рівняння (3.39) маємо:

$$I = -2\lambda c \vec{v}_x m \text{ grad } v_y. \quad (3.45)$$

Швидкість переносу імпульсу (потік імпульсу) - це і є сила (тут тангенціальна). Отже, порівнюючи (3.44) та (3.45), маємо:

$$\eta = 2\lambda c \vec{v}_x m = \frac{2^{1/2} \vec{v}_x m}{\sigma} \quad (3.46)$$

Нарешті розглянемо дифузію, тобто потік речовини. Згідно з першим законом Фіка:

$$\frac{dN}{dt} = -D \text{ grad } c, \quad (3.47)$$

тут D - коефіцієнт дифузії.

dN/dt - це потік частинок, що перетинають одиничну площину в одиницю часу. Розмірність dN/dt [$\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$], $\text{grad } c$ має розмірність [$\text{м}^{-3} \cdot \text{м}^{-1}$], отже, коефіцієнт дифузії має розмірність [$\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$].

З позиції молекулярної теорії відповідна властивість L , що розглядається, - це концентрація частинок c . У формулі (3.37) c вже фігурує. Отже, в даному разі потік Π - це ω , тобто потік речовини dN/dt ; формула (3.39) використовується у вигляді:

$$I = -2\lambda v_x \text{ grad } c. \quad (3.48)$$

Таким чином, для коефіцієнта дифузії маємо:

$$D = 2\lambda \vec{v}_x = \frac{v_x 2^{1/2}}{\sigma c}. \quad (3.49)$$

Наведені вище формули (3.43), (3.46) та (3.49) для коефіцієнтів теплопровідності, внутрішнього тертя та дифузії містять такий параметр, як σ , отже, вони надають можливість експериментального визначення площі перерізу. Зазначимо, що згідно з моделями кінетичної теорії газів коефіцієнти χ , η та D пов'язані один з одним. Наприклад:

$$\frac{\eta}{D} = \frac{2 v_x \lambda m c}{2 v_x \lambda} = c m = \frac{Nm}{V} = \frac{g}{V} = \rho, \quad (3.50)$$

де g - маса газу; ρ - його густина.

4. ТЕОРІЯ ЗІТКНЕНЬ

На кінетичну теорію газів безпосередньо опирається теорія зіткнень. Ця теорія хімічної кінетики стосується бімолекулярних реакцій. Можна вважати, що швидкість бімолекулярної реакції залежить від кількості зіткнень між частинками за одиницю часу в одиниці об'єму. Це число Z можна знайти, домножуючи частоту зіткнень ν між частинками на їх концентрацію c , тобто:

$$Z = \frac{1}{2} \nu c = \frac{1}{2} z_0 c^2 \quad (4.1)$$

(коефіцієнт $1/2$ дозволяє не враховувати одне і те саме зіткнення двічі для однакових частинок).

Якщо частинки різні (A та B), тоді:

$$Z = z_0 c_A c_B, \quad (4.2)$$

де c_A та c_B - концентрації частинок A та B , відповідно, тут розмірність c [об'єм $^{-1}$]. Для переходу до молярних концентрацій треба врахувати число Авогадро.

Якщо зіставити отримані рівняння (4.1) та (4.2) з відповідними рівняннями формальної

кінетики для реакцій 2-го порядку (1.12) та (1.21) (за $n_A = n_B = 1$), то можна прийти до висновку, що константа бімолекулярної реакції - це як раз і є фактор зіткнення - z_0 (3.24).

Оцінімо час перебігу бімолекулярної реакції, вважаючи, що кожне зіткнення веде до хімічного перетворення, тобто до переходу молекул реагентів у продукти. Для реакції 2-го порядку період напівперетворення виражається формулою (1.15). У даному разі

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{kc_0} = \frac{1}{z_0 c_0} = \frac{1}{v} = \frac{\lambda}{\bar{v}},$$

згідно з формулами (3.29) та (3.30). Підставляючи одержані вище оцінки для \bar{v} та λ , маємо $\tau_{1/2} = 3 \cdot 10^{-7} / 470 = 6,4 \cdot 10^{-10}$ с. Таким чином, якщо б усі зіткнення приводили до утворення продуктів, то бімолекулярні реакції закінчувалися б за надзвичайно короткий час. У дійсності, основна частка зіткнень - це так звані пружні зіткнення, після яких частинки розлітаються без внутрішніх змін.

Арреніус припустив, що в хімічну реакцію вступають лише так звані *активні частинки*, які мають енергію, достатню для подолання потенціального бар'єра. Цей бар'єр має назву *енергії активації*. Він виникає внаслідок необхідності розриву зв'язків у молекулах реагентів. Наприклад, у реакції $H_2 + J_2$ необхідно розірвати відносно міцні зв'язки H-H та J-J. Частку активних частинок N^*/N , що мають енергію, вищу за означену, можна знайти, користуючись формулою Больцмана:

$$\frac{N^*}{N} = e^{-\varepsilon/kT} = e^{-E/RT} \quad (4.3)$$

ε відноситься до одного елементарного акту, а E , відповідно, до 1 моля частинок. Вважаючи, що кількість активних зіткнень є пропорційною експоненті (4.3), маємо для константи швидкості бімолекулярної реакції:

$$k = z_0 e^{-E/RT} \quad (4.4)$$

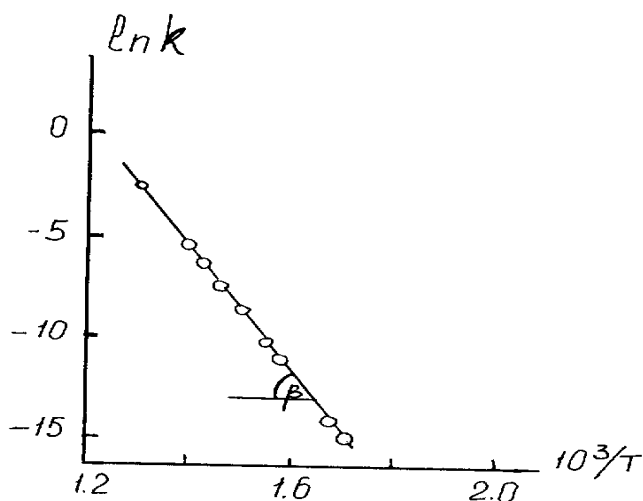


Рис. 18. Визначення енергії активації для реакції $2HJ = H_2 + J_2$

Отже, з графіка в координатах Арреніуса ($\ln k - 1/T$) можна знайти енергію активації (рис.18, $\text{tg}\beta = E/R$). Можливості теоретичного обчислення енергії активації теорія Арреніуса не дає.

Якщо рівняння Арреніуса (4.4) прологарифмувати та знайти похідну за температурою, то воно набуває вигляду:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (4.5)$$

Застосувавши диференціальну форму рівняння Арреніуса (4.5) до оборотних реакцій, згідно із співвідношенням (2.5) маємо:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_{-1}}{dT} = \frac{E_1 - E_{-1}}{RT^2} = \frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

Звідки

$$E_1 - E_{-1} = \Delta H$$

або $E_{-1} = E_1 - \Delta H = E_1 + Q$. (4.6)

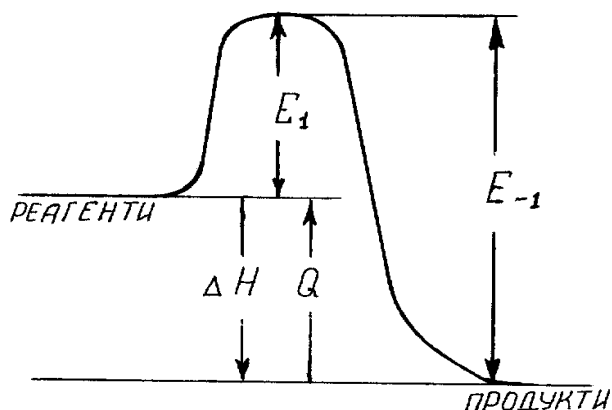


Рис. 19. Енергетичний профіль реакції

Співвідношення (4.6) схематично зображено на рис.19. У цьому разі пряма реакція є екзотермічною ($Q > 0, \Delta H < 0$), а зворотна - ендотермічною. Неважко пересвідчитися в тому, що енергетичний бар'єр ендотермічного процесу перевищує бар'єр екзотермічного процесу саме на величину теплового ефекту реакції. Навіть коли $E_{\text{екз}} = 0$, то $E_{\text{енд}} = \Delta H$ (цей випадок відповідає, наприклад, реакціям рекомбінації атомів, для зворотної реакції розкладу молекул на атоми $E_{\text{енд}} = D$ - енергії дисоціації молекули на атоми). Зазначимо, що рівняння (4.6), так само як (2.5), пов'язують кінетичні параметри (k_1, k_{-1}, E_1, E_{-1}) з термодинамічними ($K, \Delta H$).

З графіка, наведеного на рис.18, можна знайти не лише енергію активації, а також $\ln z_0$ і, таким чином, зіставити теорію зіткнень з експериментом. Необхідні для теоретичного розрахунку z_0 (3.24) величини σ можна брати з даних (χ, D, η) з явищ переносу.

Величини σ можна знаходити і безпосередньо шляхом вивчення кінетики бімолекулярних реакцій методом молекулярних пучків. Цікаві результати при застосуванні цього методу було одержано при вивченні взаємодії атомів лужних металів з молекулами галоїдоподібних, тобто для реакцій:



(Me- лужний метал, X - галоїд, Y: X, H, R, де R - органічний радикал).

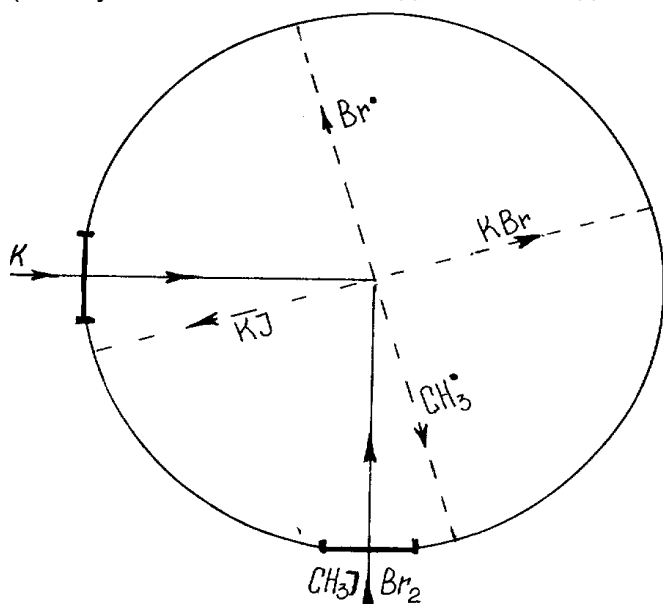


Рис. 20. Дослідження з молекулярними пучками

У відповідній камері (рис.20) пучки лужного металу та XY спрямовані під кутом 90° один до одного. Виявилось, що реакції типу $\text{Me} + \text{RX} \longrightarrow \text{MeX} + \text{R}^\cdot$, наприклад, $\text{K} + \text{CH}_3\text{J} \longrightarrow \text{KJ} + \text{CH}_3^\cdot$ відбуваються шляхом зіткнення молекул (механізм "рікошету"), причому площі перерізів зіткнень мають величину порядку 10^{-19} м^2 ($10 (\text{Å})^2$), тобто це саме та величина, що задається формулою (3.23). Це звичайна ситуація, коли перерозподіл зв'язків та електронної

густини між частинками реагентів та продуктів відбувається саме при зіткненні.

Зовсім інша картина має місце, коли Y – не органічний радикал, а галоїд, наприклад, для реакції $K + Br_2 \rightarrow KBr + Br\cdot$. У цьому разі реалізується так званий механізм "зриву". Молекули KBr при вивченні розподілення за кутами знаходяться там само, де атоми K , що не прореагували. Відповідно зберігають "свій" напрямок, що заданий реагентом KX , частинки Y . Тобто реакція відбувається таким чином, ніби атом калію, пролітаючи повз молекулу KX , "знімає" з неї один з атомів бром, інший атом бромову продовжує свій шлях, а зіткнення не відбувається. Встановлено, що в механізмі "зриву" площі перерізів зіткнення на порядок більші, ніж при "рикошеті", тобто досягають 10^{-18} м^2 (100 (Å)^2) і більше.

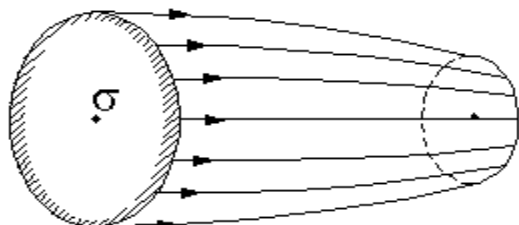


Рис.21. Площа перерізу σ для частинок, що притягуються одна до одної

Дуже великі значення σ свідчать про те, що між частинками існують далекодіючі сили притягування. Дійсно, модель для визначення σ (рис.14) побудовано для невзаємодіючих частинок, тобто за умови, що між частинками немає далекодіючих сил притягування або відштовхування (взаємодія в цьому разі зводиться лише до зіткнень, і частинки мають лише кінетичну енергію). Якщо ж між реагуючими частинками є взаємодія, то у разі відштовхування $\sigma \ll \pi(r_A + r_B)^2$, а у разі притягування $\sigma \gg \pi(r_A + r_B)^2$. Останній випадок зображено на рис.21. Траєкторії за рахунок взаємодії є скривленими, притягування спрямовує шляхи частинок один до одного (за відсутності притягування ті частинки, що знаходяться за межами циліндра $\pi(r_A + r_B)^2$, не зустрінуться). За рахунок чого ж виникає притягування, якщо атоми K та молекули Br_2 є нейтральними частинками?

Це можна пояснити за допомогою так званого "гарпунного" механізму. Атом калію, знаходячись на деякій відстані від молекули бром, закидає на неї електрон. Нестійкий молекулярний іон Br_2^- , що утворюється при цьому, швидко розпадається на атом бром та бромід-іон, катіон K^+ підтягує до себе Br^- з утворенням молекули KBr , а інший атом бромову продовжує свій шлях у просторі відповідно до встановленого явища механізму "зриву".

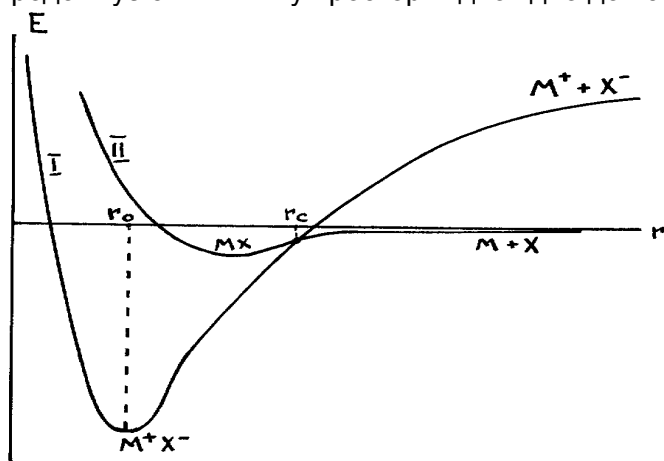


Рис.22. Потенціальні криві для іонної Me^+X^- та ковалентної MeX молекул

Розглянемо це питання докладніше. Спочатку простежимо взаємодію атома лужного

металу з атомом галоїду. На рис. 22 зображено потенціальні криві іонної Me^+X^- (I) та ковалентної MeX (II) молекул. За $r \rightarrow \infty$, тобто для ізолюваних атомів, крива I завжди розташована вище кривої II. Дійсно, величина $\Delta E = I - \varepsilon$ (I - енергія іонізації лужного металу, а ε - спорідненість до електрона галогену) більша нуля, оскільки $[I]$ більше $[\varepsilon]$ для будь-якої пари атомів. Отже, утворення двох ізолюваних іонів з двох ізолюваних атомів є процесом енергетично не вигідним. Навпаки, при зближенні іонів Me^+ та X^- між ними виникають великі кулонівські сили, а крива II для ковалентних структур має дуже неглибокий мінімум. Отже, за малих відстаней крива I розташована нижче кривої II, і утворення іонної молекули є енергетично вигідним. На деякій відстані $r_c \gg r_0$ (де r_0 - рівноважна відстань у молекулі Me^+X^-) криві I та II перетинаються. Саме ця точка визначає момент включення "гарпунного" механізму, за $r = r_c$ електрон перекидається з атома лужного металу на атом галогену. Оцінімо величину r_c . Оскільки $r_c \gg r_0$, то можна вважати, що права частина кривої I - це суто кулонівська взаємодія, тобто

$$U = - \frac{e^2(Z_{K^+} Z_{A^-})^2}{r}, \quad (4.7)$$

де r - відстань між іонами; Z_{K^+} , Z_{A^-} - заряди іонів; e - заряд електрона.

Крива II на великій відстані практично не відхиляється від осі абсцис, отже, за $r = r_c$ кулонівська взаємодія повністю компенсує ΔE :

$$[U] = [\Delta E] = [I - \varepsilon]. \quad (4.8)$$

Звідки маємо:

$$r_c = \frac{e^2(Z_{K^+} Z_{A^-})^2}{[I - \varepsilon]}. \quad (4.9)$$

Для одного і того ж самого лужного металу I - стала величина, отже, координати точки перетину визначаються спорідненістю до електрона, збільшення ε веде до збільшення r_c . Дуже велику спорідненість до електрона має молекула NO_2 (її називають за це "надгалогеном"), і, дійсно, для реакції $K + NO_2 = KNO_2$ встановлено, що σ має дуже велике значення $10^{-17} m^2 \left(1000(A^\circ)^2 \right)$.

Молекули галогенів мають великі значення спорідненості до електрона, отже, для них r_c є відносно великою величиною. При цьому "закинутий" на X_2 електрон потрапляє на антизв'язуючу молекулярну орбіталь і робить молекулярний іон X_2^- дуже нестійким.

Розрахунки показують, що за $r_c - r_0 \cong 4 \cdot 10^{-10} m$ і $\bar{v} \cong 5 \cdot 10^2 m/s$, час між переходом електрона з атома лужного металу на молекулу галогену і зіткненням іонів Me^+ і X^- дорівнює $\sim 10^{-12} s$, що на порядок більше, ніж час ($10^{-13} s$) розпаду іона X_2^- на X^- та X .

Для сполук RX , наприклад CH_3J , спорідненість до електрона - від'ємна величина, це згідно з рівнянням (4.9) дуже зменшує r_c , аж до значень r_0 . Отже, перенесення електронної густини відбувається разом із зіткненням частинок (звичайний механізм "рікошету").

Теорія зіткнень дає непогані результати при обчисленні z_0 для відносно нескладних безструктурних частинок (атоми, невеличкі молекули та радикали). Для складних молекул між $z_0^{експ}$ та $z_0^{теор}$ виникають значні розбіжності. Розглянемо реакцію димеризації бутадієну. Кінетика цієї реакції відповідає 2-му порядку:

$$r = kc_{бут}^2, \quad (4.10)$$

що є характерним для бімолекулярних реакцій.

Згідно з (3.24) та (3.25) z_0 залежить від температури, як $(T)^{1/2}$, тому для зіставлення теорії з експериментом візьмемо не z_0 , а

$$z'_0 = \frac{z_0}{T^{1/2}}. \quad (4.11)$$

На рис.23 наведено експериментальні дані в координатах $\lg(k / T^{1/2}) - 1/T$ (константа швидкості 2-го порядку, виражена в $cm^3/моль \cdot c$).

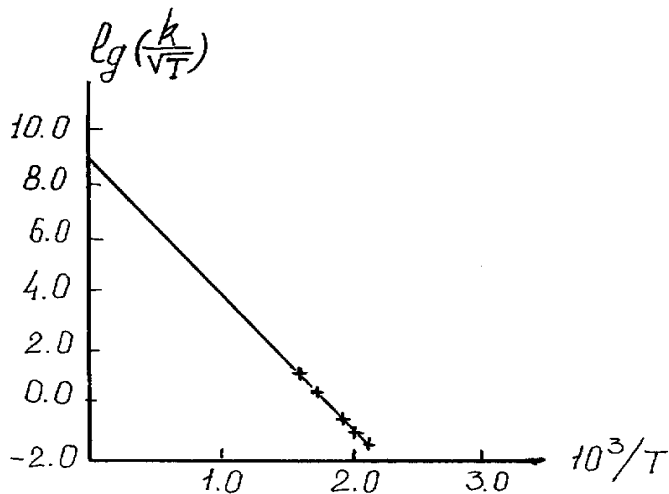


Рис.23. Залежність константи швидкості димеризації бутадієну від температури

Екстраполяція прямої на вісь ординат дає: $\lg z_0' = 8.4$, звідки маємо $(z_0')_{\text{експ}} = 2,5 \cdot 10^8 \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с} \cdot \text{K}^{1/2}$. Згідно з формулами (4.1) та (3.24) – (3.28):

$$(z_0')_{\text{теор}} = \frac{\sigma v_{\text{відп}}}{2T^{1/2}} = \frac{\pi d^2}{2T^{1/2}} \left(\frac{8KT}{\pi m/2} \right)^{1/2} = \left(\frac{4\pi K}{m} \right)^{1/2} d^2, \text{ см}^3/\text{с} \cdot \text{K}^{1/2}$$

Цей результат домножуємо на число Авогадро, щоб перейти до розмірності $(z_0')_{\text{експ}}$. Використовуючи значення $M = 54$, $d = 5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, одержимо $(z_0')_{\text{теор}} = 6,5 \cdot 10^{12} \text{ см}^3/\text{с} \cdot \text{моль} \cdot \text{K}^{1/2}$. Отже, маємо $(z_0')_{\text{експ}}/(z_0')_{\text{теор}} = 4 \cdot 10^{-5} \ll 1$.

Ця велика розбіжність виникає внаслідок того, що для складних молекул при зіткненні необхідною є відповідна орієнтація в просторі. У нашому випадку дві молекули бутадієну $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ при димеризації повинні орієнтуватися "голова до хвоста". Умовно це можна зобразити таким чином: $[\bullet \text{---} \bullet \dots \bullet \text{---} \bullet]$. Імовірність такої орієнтації є дуже малою величиною, але її можна врахувати шляхом використання так званого стеричного фактора p . У рівнянні Арреніуса (4.4) величину, що стоїть перед експонентою, позначимо k_0 і назвемо її передекспонентою, отже, це рівняння набуває вигляду:

$$k = k_0 e^{-E/RT} \quad (4.12)$$

Таким чином,

$$k_0 = p z_0, \quad (4.13)$$

де p - стеричний фактор.

Оскільки $k_0 = z_0^{\text{експ}}$, а $z_0 = z_0^{\text{теор}}$, то p дорівнює відношенню цих величин, що для реакції димеризації бутадієну становить $4 \cdot 10^{-5}$, тобто $p \ll 1$. Для усіх реакцій величина p знаходиться емпірично, як у наведеному вище прикладі для реакції димеризації бутадієну.

Теорія зіткнень не надає можливості для теоретичного обчислення стеричного фактора. Отже, для реакцій між складними молекулами теорія зіткнень не може нічого передбачити, з експерименту емпірично знаходяться як енергія активації, так і передекспонента k_0 . Теорію зіткнень можна пристосувати до тримолекулярних реакцій, але вона не годиться для мономолекулярних процесів. Отже, ця теорія поступається місцем більш універсальній *теорії перехідного стану* (інша назва - *теорія активного комплексу*).

5. ТЕОРІЯ ПЕРЕХІДНОГО СТАНУ

Теорія перехідного стану розглядає систему на вершині (рис.19) потенціального бар'єра (енергетичного профілю реакції). Сама система має назву *активного комплексу* (АК *). Швидкість реакції визначається концентрацією $c_{\text{АК}*}$ та часом τ^* існування активних комплексів, тобто:

$$r = \frac{c^{\ddagger}}{\tau^{\ddagger}} \quad (5.1)$$

Вважається, що в реакції між активними комплексами та реагентами встановлюється статистична рівновага, тобто виконується розподілення Максвелла - Больцмана між активними частинками та реагентами. Ця ситуація схожа з розглянутою в розділі 2 для квазірівноважної проміжної сполуки. Різниця полягає в тому, що активний комплекс є лабільною структурою, а проміжна сполука - метастабільним утворенням, тобто є різниця в їх реакційній стійкості та часі існування (далі буде показано, що активний комплекс існує дуже короткий час). Але з кінетичного погляду ситуація є аналогічною, і тому для визначення концентрації активного комплексу можна скористатися рівнянням (2.34).

Для довільної реакції:



маємо:

$$c_{AK}^* = K^{\bullet} c_A^{\alpha} c_B^{\beta} \quad (5.2)$$

З (5.2) та (5.1) для швидкості реакції маємо:

$$r = \frac{K^{\bullet}}{\tau^{\ddagger *}} c_A^{\alpha} c_B^{\beta} \quad (5.3)$$

З позиції формальної кінетики:

$$r = k c_A^{\alpha} c_B^{\beta} \quad (5.4)$$

Отже, константа швидкості дорівнює:

$$k = \frac{K^{\bullet}}{\tau^{\ddagger *}} \quad (5.5)$$

Константу рівноваги K^{\bullet} можна знайти статистичним методом:

$$K^{\bullet} = \frac{Q^{\ddagger}}{Q_A^{\alpha} Q_B^{\beta}} e^{-E_0/RT} \quad (5.6)$$

Величина E_0 має назву нульової енергії активації, тобто це висота потенціального бар'єра за температури 0 К.

Статистична сума Q^{\ddagger} вміщує рух вздовж координати реакції. Якщо цей рух вважати одновимірним поступальним рухом, то відповідна статистична сума є такою:

$$Q_x^{\ddagger} = \frac{(2\pi m^* k T)^{1/2}}{h} \delta, \quad (5.7)$$

де δ - довжина шляху вздовж координати реакції в перехідному стані, тобто ширина енергетичного бар'єра; m^* - маса активного комплексу.

Тоді маємо:

$$Q^{\ddagger} = Q^* Q_x^{\ddagger} \quad (5.8)$$

$$K^{\bullet} = \frac{Q^{\ddagger} Q_x^{\ddagger}}{Q_A^{\alpha} Q_B^{\beta}} e^{-E_0/RT} = K^* \frac{(2\pi m^* k T)^{1/2}}{h} \delta \quad (5.9)$$

У константі K^* та у відповідній статистичній сумі Q^* враховано, що активний комплекс має на один ступінь вільності менше, ніж звичайна частинка (цей ступінь вільності припадає на рух вздовж координати реакції). Швидкість одновимірного руху в обраному напрямку (див. формулу (3.9)) дорівнює:

$$v_x = \left(\frac{kT}{2\pi m^*} \right)^{1/2} \quad (5.10)$$

Отже :

$$\tau^{\ddagger *} = \frac{\delta}{v_x} = \delta \left(\frac{2\pi m^*}{kT} \right)^{1/2} \quad (5.11)$$

З урахуванням (5.9) та (5.11) маємо з (5.5) для константи швидкості:

$$k = \frac{K^* (2\pi m^* kT)^{1/2} \delta}{h \delta \left(\frac{2\pi m^*}{kT} \right)^{1/2}} = \frac{kT}{h} K^* . \quad (5.12)$$

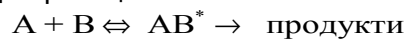
Формула (5.12) - це основне рівняння теорії перехідного стану. Воно може бути отримано також іншим шляхом. Перехід через бар'єр можна вважати одним коливанням одновимірного осцилятора з частотою (ν^*) . Тоді $\tau^* = 1/\nu^*$, а

$$Q_x^* = \frac{1}{1 - e^{-h\nu^*/kT}} = \frac{kT}{h\nu^*} \quad (\text{за } h\nu^* \ll kT) . \quad (5.13)$$

Отже $k = K^* \frac{kT}{h\nu^*} \frac{1}{\nu^*} = \frac{kT}{h} K^* .$

Величина kT/h має розмірність с^{-1} , тобто розмірність частоти. За $T = 500 \text{ K}$ ($k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$, $h = 6,6 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$) маємо $kT/h = 10^{13} \text{ с}^{-1}$. Цю величину можна вважати частотою переходу активних комплексів через потенціальний бар'єр. Відповідно зворотна величина 10^{-13} с є часом існування активного комплексу (зазначимо, що це надзвичайно мала величина).

Проаналізуємо з позиції теорії перехідного стану бімолекулярні процеси і зіставимо результати з теорією зіткнень. Для реакції:



маємо для передекспоненти:

$$k_0 = \frac{kT Q_{AB}^*}{h Q_A Q_B} . \quad (5.14)$$

Розглянемо спочатку ситуацію, коли А та В - атоми. Тоді:

$$Q_A = Q_A^{\text{пост}} = \frac{(2\pi m_A kT)^{3/2}}{h^3} ;$$

$$Q_B = Q_B^{\text{пост}} = \frac{(2\pi m_B kT)}{h^3} .$$

$$Q_{AB}^* = Q_{AB}^{\text{пост}} Q_{AB}^* \text{обер} .$$

$$Q_{AB}^* \text{пост} = \frac{[2\pi (m_A + m_B) kT]^{3/2}}{h^3} ; \quad Q_{AB}^* \text{обер} = \frac{8\pi^2 I kT}{\sigma h^2} .$$

Для поступальних сум враховано, що $m^* = m_A + m_B$; а в стандартному стані $V = 1$ (концентрація в частинках на одиницю об'єму).

Активний комплекс є гетероядерною лінійною двохатомною частинкою, отже, число симетрії $\sigma = 1$, а момент інерції $I = \mu l^2$,

де $l = r_A + r_B$, $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$ - приведена маса.

Підставляючи всі ці вирази в (5.14), маємо для передекспоненти константи швидкості бімолекулярної реакції:

$$k_0 = \frac{kT}{h} \frac{[2\pi (m_A + m_B) kT]^{3/2}}{h} \frac{8\pi^2 \mu \cdot l^2 kT}{h^2} \frac{h^3}{(2\pi m_A kT)^{3/2}} \frac{h^3}{(2\pi m_B kT)^{3/2}} = \left(\frac{8\pi \cdot kT}{\mu} \right)^{1/2} (r_A + r_B)^2 \quad (5.15)$$

Теорія зіткнень в цьому разі дає (3.24):

$$k_0 = z_0 = \pi (r_A + r_B)^2 \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} = \left(\frac{8\pi kT}{\mu} \right)^{1/2} (r_A + r_B)^2 .$$

Таким чином, для безструктурних частинок результат виявляється ідентичним. 3

позиції теорії перехідного стану при зіткненні та утворенні активного комплексу відбувається перехід шести поступальних ступенів вільності (по три від кожного атома) реагентів у три поступальних та два обертальних ступеня вільності активного комплексу. Позначаючи статистичні суми на один ступінь вільності для відповідних видів руху, як f_{tr} , f_{rot} та f_{vibr} (від translation - поступальний рух, трансляція; rotation - обертання та vibration - коливання), маємо для всіх частинок $Q_{пост} = f_{tr}^3$, для лінійних частинок $Q_{обер} = f_{rot}^2$, $Q_{кол} = f_{vibr}^{3n-5}$, а для нелінійних $Q_{обер} = f_{rot}^3$, $Q_{кол} = f_{vibr}^{3n-6}$, де n - кількість атомів у частинці. Для активних комплексів кількість коливальних ступенів вільності є меншою, ніж для звичайних частинок на одиницю (один ступінь вільності в активному комплексі витрачається на рух вздовж координати реакції), отже, для лінійних активних комплексів маємо $Q^*_{кол} = f_{vibr}^{3n-6}$, а для нелінійних $Q^*_{кол} = f_{vibr}^{3n-7}$.

Тоді при зіткненні двох атомів маємо:

$$k_0 = z_0 = \frac{KTf_{rot}^2 f_{tr}^3}{hf_{tr}^3 f_{tr}^3} = \frac{KTf_{rot}^2}{hf_{tr}^3} \quad (5.16)$$

Розглянемо тепер, який вигляд має k_0 для реакції між складними молекулами бутадієну. У цьому разі реагенти та активний комплекс мають близьку до лінійної структуру і передекспонента визначається таким чином:

$$\begin{aligned} k_0 &= \frac{KTQ_{AB}^*}{hQ_A Q_B} = \frac{KTf_{tr}^3 f_{rot}^2 f_{vibr}^{3(n_A+n_B)-6}}{h(f_{tr}^3 f_{rot}^2 f_{vibr}^{3n_A-5})(f_{tr}^3 f_{rot}^2 f_{vibr}^{3n_B-5})} = \\ &= \frac{KTf_{rot}^2 f_{vibr}^4}{hf_{tr}^3 f_{rot}^4} = z_0 p \end{aligned}$$

Отже,

$$p = \left(\frac{f_{vibr}^4}{f_{rot}^4} \right) \quad (5.17)$$

Таким чином, теорія зіткнень (з позиції теорії перехідного стану) враховує, що при зіткненні відбувається перехід поступального руху в обертальний, але не враховує, що для складних частинок відбувається також перехід обертальних ступенів вільності реагентів у коливальні ступені вільності активного комплексу.

Оцінимо величину p за допомогою формули (5.17).

За $T = 400 \text{ K}$ та $\nu = 10^{12} \text{ c}^{-1}$

$$\begin{aligned} f_{vibr} &= \frac{KT}{h\nu} = \frac{10^{13}}{10^{12}} = 10; \\ f_{rot} &= \left[\frac{8\pi lKT}{\sigma h^2} \right]^{1/2} = \frac{2\pi l}{h} (2\mu KT)^{1/2}. \end{aligned}$$

Вважаючи $l = 5 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, $\mu = 10^{-25} \text{ кг}$, $\sigma = 1$ маємо $f_{rot} = 100$. Отже, $p = 10^{-4}$, що непогано збігається з експериментальними значеннями p для реакції димеризації бутадієну.

Основному рівнянню (5.12) теорії перехідного стану крім статистичного вигляду (див. формулу (5.9)):

$$k = \frac{KT}{h} K^* = \frac{KTQ_{AK}^*}{hQ_A^\alpha Q_B^\beta} e^{-E_0/KT}, \quad (5.18)$$

можна надати так званий термодинамічний вигляд:

$$k = \frac{KT}{h} K^* = \frac{KT}{h} e^{-\Delta G^*/RT} = \frac{KT}{h} e^{\Delta S^*/RT} e^{-\Delta H^*/RT}, \quad (5.19)$$

де величини ΔG^* , ΔS^* та ΔH^* - це вільна енергія Гіббса, ентропія та ентальпія активації, відповідно.

Рівняння (5.18) та (5.19) містять залежність константи швидкості від температури. Крім того, існує ще емпіричне рівняння Арреніуса (4.12). Отже, маємо три величини E_0 , ΔH^* та $E_{експ}$. Проаналізуємо, як вони пов'язані між собою. Для цього використаємо диференціальну форму рівняння Арреніуса (4.5), що в даному разі має вигляд:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_{\text{експ}}}{RT^2} \quad (5.20)$$

У формулах (5.18) та (5.19) передекспонента має деяку залежність від температури. Запишемо це емпірично таким чином:

$$k = AT^m e^{-E_x/RT}, \quad (5.21)$$

де E_x - це E_0 або ΔH^* .

Логарифмуючи (5.21), маємо:

$$\ln k = \ln A + m \ln T - \frac{E_x}{RT}. \quad (5.22)$$

Відповідна похідна за температурою дорівнює:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{m}{T} + \frac{E_x}{RT^2} = \frac{E_x + mRT}{RT^2}. \quad (5.23)$$

Зіставляючи (5.23) та (5.20), маємо:

$$E_{\text{експ}} = E_x + mRT. \quad (5.24)$$

За $E_x = \Delta H^*$ $m = 1$, отже:

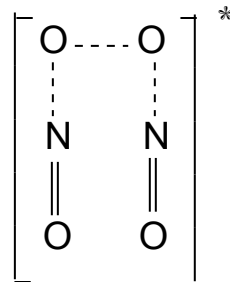
$$E_{\text{експ}} = \Delta H^* + RT. \quad (5.25)$$

Для простих бімолекулярних реакцій при обчислюванні статистичних сум видно, що $m = 1/2$, отже, у цьому разі:

$$E_{\text{експ}} = E_0 + \frac{1}{2}RT. \quad (5.26)$$

Звичайно точність вимірювання $E_{\text{експ}}$ приблизно становить саме RT , тобто з достатнім ступенем точності можна вважати $\Delta H^* \cong E_{\text{експ}}$, а також, коли m не дуже відрізняється від нуля, $E_0 \cong E_{\text{експ}}$.

Але існують випадки, коли член mRT суттєво впливає на загальну енергію активації. Ця ситуація виникає, якщо E_0 є невеликою величиною, а m суттєво відрізняється від нуля. Цей випадок реалізується у тримолекулярних реакціях, наприклад, у реакції окиснення NO, якій відповідає кінетичне рівняння (1.25). Активний комплекс для цієї реакції можна уявити таким:



Пунктиром позначено зв'язки, що рвуться або утворюються.

Теорія перехідного стану для цієї реакції дає:

$$k = \frac{KTQ_{\text{AK}}^*}{hQ_{\text{NO}}^2 Q_{\text{O}_2}} e^{-E_0/RT}. \quad (5.27)$$

За $h\nu \gg kT$ статистична сума коливального руху $Q_{\text{кол}} = \frac{1}{1 - e^{-h\nu/kT}}$ мало відрізняється від одиниці й практично не залежить від температури. Отже, оцінимо m , враховуючи залежність від температури лише поступальних ($T^{3/2}$) та обертальних ($T^{3/2}$ - нелінійні частинки, T - лінійні) сум. Це дає:

$$m = 1 + 3/2 + 3/2 - (3/2 + 1)*2 - (3/2 + 1) = -7/2.$$

Отже, згідно з рівнянням (5.24) маємо:

$$E_{\text{експ}} = E_0 - \frac{7}{2}RT. \quad (5.28)$$

За деякої температури T_m $E_0 = 7/2 RT_m$; $E_{\text{експ}} = 0$, за більш високих температур $E_{\text{експ}} < 0$. Це

наочно видно з рис.24 - у координатах Арреніуса за $T = T_m$ крива змінює нахил.

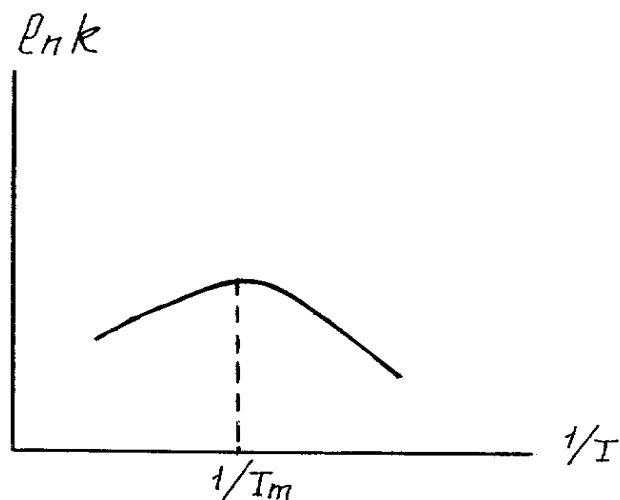


Рис.24. Залежність константи швидкості тримолекулярної реакції від температури

На відміну від теорії зіткнень, де енергія активації знаходиться емпірично, теорія перехідного стану надає можливість обчислення E_0 . На рис.25 зображено потенціальну криву для молекули АВ. Такі криві може бути обчислено квантовохімічними методами, а також із

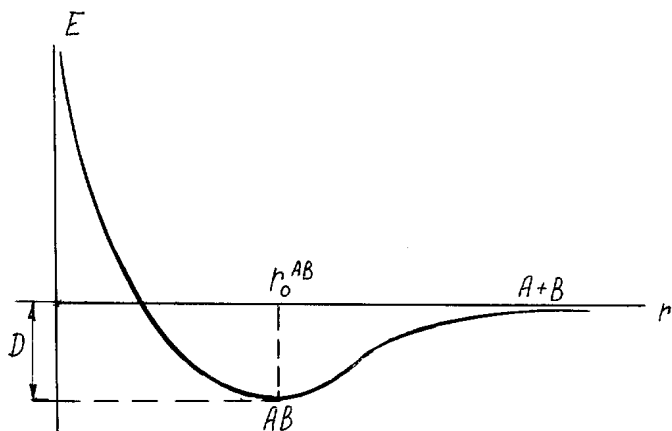


Рис.25. Потенціальна крива для двохатомної молекули

спектроскопічних даних. Неважко побачити, що для реакції розкладу молекули АВ на атоми енергія активації E_0 дорівнює D - енергії дисоціації молекули АВ. Протилежний процес рекомбінації двох атомів в молекулу перебігає з $E_0 = 0$.

Розглянемо тепер хімічну реакцію взаємодії атома А з молекулою ВС: $A + BC = AB + C$. Наприклад, реакцію обміну водню з дейтерієм: $H + D_2 = HD + D$ або реакцію атома Н з галогенами: $H + X_2 = HX + X$ тощо.

У цьому разі енергія є функцією трьох відстаней: r_{AB} , r_{BC} і r_{AC} . Для побудови поверхні потенціальної енергії треба мати чотиривимірний простір. Але в багатьох випадках, як показали квантовохімічні розрахунки, енергетично найбільш вигідно, щоб активний комплекс мав лінійну структуру [A..B..C], тоді $r_{AC} = r_{AB} + r_{BC}$ і $E = f(r_{AB}, r_{BC})$. Для зображення тривимірної потенціальної поверхні методом ізоліній треба з'єднувати точки з однаковими значеннями енергії та наносити їх на площину $r_{AB} - r_{BC}$ (рис.26).

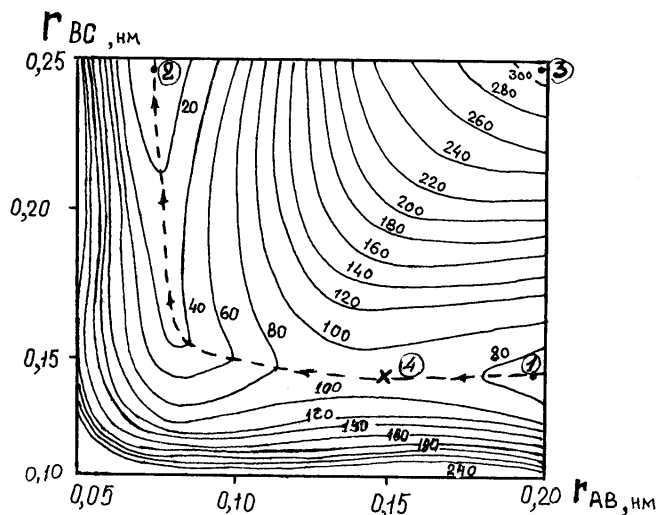


Рис.26. Поверхня потенціальної енергії реакції $A + BC = AB + C$

Початковий стан реакції відповідає точці 1 $r_{BC} = r_{BC}^0$, а r_{AB} - значна величина, що відповідає далекій відстані атома А від молекули ВС. Кінцевий стан - точка 2, тут $r_{AB} = r_{AB}^0 \ll r_{BC}$. Початковий і кінцевий стани відповідають двом мінімумам енергії, двом "ярам".

Якщо перерізати потенціальну поверхню площиною за великих значень r_{BC} у напрямку, що є паралельним r_{AB} , то одержимо криву типу зображеної на рис.25. Такого ж типу потенціальна крива виникне за великих r_{AB} , якщо розрізати потенціальну поверхню паралельно r_{BC} . Обидві криві відповідають станам ізольованих двохатомних молекул ВС та АВ, відповідно. За великих значень як r_{AB} , так і r_{BC} , обидві ці криві виходять на плато (точка 3), що відповідає ізольованим атомам (A + B + C). Перехід з точки 1 до точки 2 або у зворотному напрямку через плато відповідає такій енергії активації, що дорівнює енергії дисоціації на атоми (аналогічно розкладу молекули на атоми). Такий перехід є енергетично не вигідним. Набагато менший бар'єр виникає, якщо переходити з точки 1 до точки 2 вздовж "координати реакції" (штрихова лінія на рис.26) через точку "сідловини" 4. Точка 4 - це точка "міні-макса", тобто, це найменший з можливих максимумів. На рис.27 зображено розріз потенціальної поверхні вздовж координати реакції, який є енергетичним профілем реакції, це конкретизація схематичного рис.19. Якщо розрізати потенціальну поверхню поперек координати реакції, то в точці 4 буде найменш глибокий мінімум.

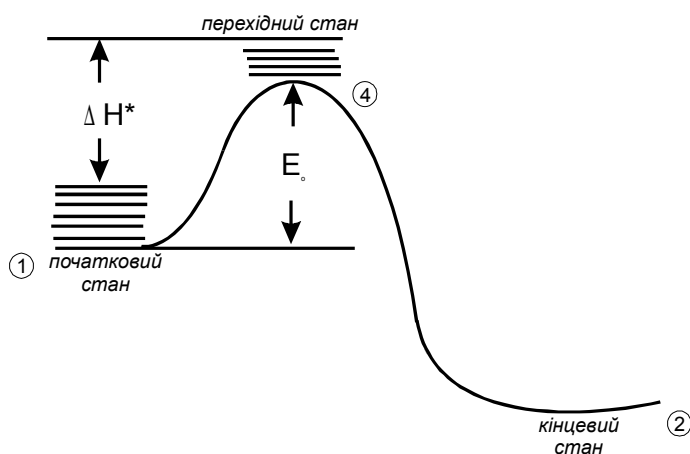


Рис.27. Розріз потенціальної поверхні вздовж координати реакції

Потенціальна поверхня, як і потенціальні криві, відповідає основному, незбудженому стану реагентів, продуктів та активного комплексу, тобто стану за температури 0 К, в якому ступені вільності, що відповідають поступальному, обертальному та коливальному видам руху, є незбудженими. За $T > 0$ К слід враховувати збудження цих станів, отже, ΔH^*

відраховується, на відміну від E_0 , не від "дна" потенціальної кривої.

Полянї, аналізуючи поверхні потенціальної енергії для реакцій типу $A + BC \rightarrow AB + C$, встановив та обґрунтував емпіричне правило, згідно з яким в ряду однотипних реакцій існує залежність між кінетичними (енергія активації) та термодинамічними (теплота реакції) параметрами:

$$\Delta E = -\alpha \Delta Q, \quad (5.29)$$

де ΔE та ΔQ - відповідні зміни енергії активації та теплоти реакції при переході від однієї однотипної реакції до іншої, α - коефіцієнт, який змінюється від одиниці до нуля, тобто $0 < \alpha < 1$. ($Q = -\Delta H$ - це теплота реакції в термохімічній шкалі, запис в термодинамічній шкалі $\Delta(\Delta H)$ - не є зручним).

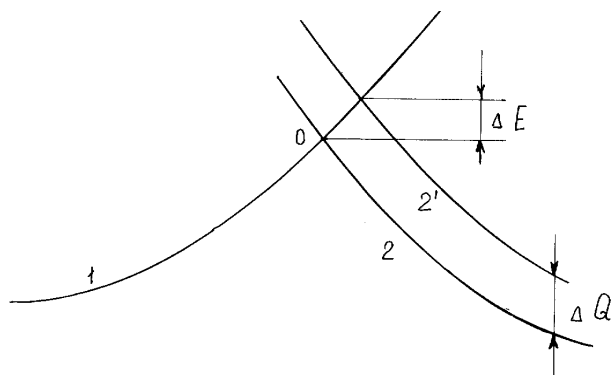


Рис.28. Графічна ілюстрація правила Полянї

На рис.28 наведено ілюстрацію правила Полянї за допомогою потенціальних кривих. При переході до іншої, але однотипної реакції крива 2 зміщується "паралельно" сама собі (крива 2'). Отже, ΔE становить лише частину від ΔQ ($\alpha < 1$). Найбільш типове значення $\alpha = 1/2$ відповідає приблизно однаковому нахилу кривих 1 та 2 у точці перетину (рис. 29, а). Якщо в точці перетину симетричності немає, то це веде або до $\alpha \cong 0$ (рис.29б), або до $\alpha \cong 1$ (рис. 29в), але такі випадки не є типовими.

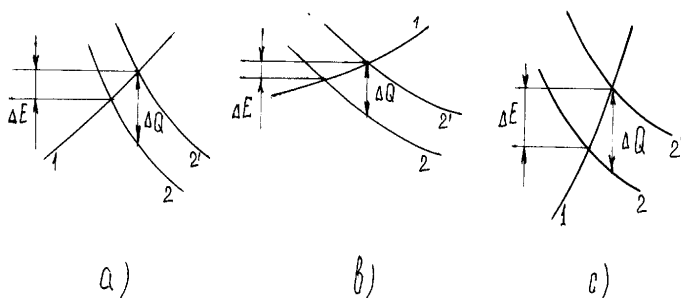


Рис.29. Перетин потенціальних кривих

Слід визначитися також більш конкретно щодо виразу "у ряду однотипних реакцій". Наприклад, при взаємодії лужних металів з галогенопохідними (див. розділ 4) $Me + XY \rightarrow MeX + Y$ можуть виникнути такі варіанти:

- 1) $Me \rightarrow Li, Na, K, Rb;$
- 2) $Y \rightarrow CH_3^{\bullet}, C_2H_5^{\bullet}, C_3H_7^{\bullet};$
- 3) $X \rightarrow F, Cl, Br, J.$

Перший випадок відповідає схемі, наведеній на рис 28, тобто крива реагенту XY залишається на місці, а криві продуктів MeX зміщуються. Другий випадок є дзеркальним відображенням першого, тобто крива для продукту MeX є сталою, а зміщуються криві реагентів XY . Перший та другий випадки - однотипні реакції, для них правило Полянї виконується. Зазначимо, що в обох випадках без зміни залишається центральний атом X

перехідного комплексу [Me..X..У].

Якщо ж змінювати X (третій випадок), то змінюватимуться як крива 1, так і крива 2, реакції не будуть однотипними і правило Поляні в цьому випадку не виконується.

При виведенні основного рівняння (5.12) теорії перехідного стану вважалося, що кожен активний комплекс перетворюється у продукти. Це припущення не є обов'язковим, і для врахування інших можливостей в рівняння (5.12) вводиться так званий трансмісійний коефіцієнт κ :

$$k = \kappa \frac{kT}{h} K^* . \quad (5.30)$$

Для багатьох реакцій $\kappa = 1$, що відповідає обов'язковому перетворенню активного комплексу в продукти. Але є реакції, для яких $\kappa \ll 1$.

Розглянемо декілька прикладів.

Виявилось, що за низьких тисків реакція рекомбінації атомів водню $H + H \rightarrow H_2$ перебігає лише на поверхні реактора, тобто шляхом адсорбції атомів водню на поверхні з наступною рекомбінацією та десорбцією молекули H_2 . Чому ж ця реакція обирає гетерогенний шлях, якщо енергія активації при об'єднанні атомів у молекулу дорівнює нулю? Виявилось, що для цієї реакції трансмісійний коефіцієнт менший за 10^{-12} . Цей ефект виникає внаслідок того, що активний комплекс H_2^* не має можливостей позбутися зайвої енергії. При рекомбінації, наприклад, радикалів $CH_3^* + CH_3^* \rightarrow C_2H_6$ енергія, що виділяється, може перейти на збудження коливальних ступенів вільності. Процес радіаційної віддачі енергії шляхом висвічування фотона для молекули H_2 , яка не є навіть диполем, проходить повільно порівняно з часом існування (10^{-13} с) активного комплексу, і його можна не брати до уваги. Отже, реакція рекомбінації відбувається на поверхні, і тверде тіло забирає надлишок енергії. При збільшенні тиску зростає можливість потрійних зіткнень, і рекомбінація атомів водню перебігає, як тримолекулярна реакція. Третьою частинкою, що бере на себе надлишок енергії, може бути як атом водню, так і атом будь-якого інертного газу, що уведений у систему.

Другий приклад, коли $\kappa \ll 1$, це реакція розкладу геміоксиду азоту: $N_2O \rightarrow N_2 + O$, для якої $\kappa = 10^{-5}$. Це приклад так званих неадіабатичних реакцій (термін "адіабатичний" в даному разі має інше значення, ніж у термодинаміці, і базується на принципі Борна - Оппенгеймера, що дозволяє розділити рух ядер та електронів).

Пояснити, чому $\kappa \ll 1$ для неадіабатичних реакцій, можна за допомогою потенціальних поверхонь. Розглянемо утворення координати реакції, як перетин двох потенціальних кривих (цей прийом було вже застосовано вище (рис.28) при роз'ясненні правила Поляні). У точці перетину потенціальних кривих (точка 0 на рис. 30) стани, що описуються різними кривими (1 та 2), мають однакову енергію, тобто є виродженими. Але якщо хвильові функції ψ_1 та ψ_2 , що описують стани 1 та 2, взаємодіють, то виродження знімається, і виникає так звана енергія резонансу:

$$\varepsilon_p = \int \psi_1 \hat{H}_{int} \psi_2 d\tau , \quad (5.31)$$

де \hat{H}_{int} - гамільтоніан, що відповідає взаємодії. Наявність ε_p веде до розщеплення енергетичних рівнів (точки a та a') довкола точки 0, отже, відбувається плавний перехід з кривої 1 на криву 2 через точку a . Потенціальна поверхня для основного стану (її зображено на рис.26) відокремлюється від поверхні для збуджених станів (на рис.30 це крива $2'a'1'$).

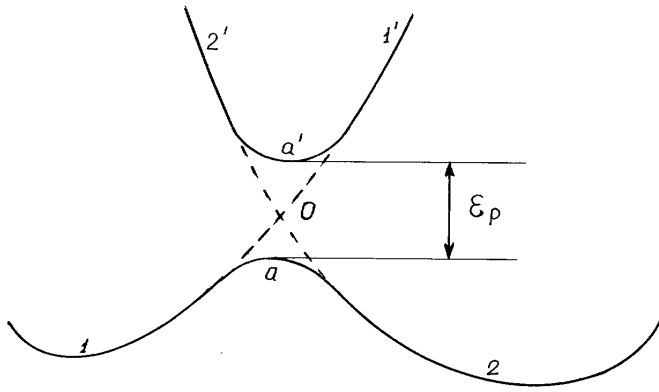


Рис.30. Взаємодія потенціальних кривих

Таким чином, якщо $\epsilon_p \gg 0$, то внаслідок відокремлення потенціальної поверхні для основного стану перехід з початкового стану 1 в кінцевий стан 2 через перехідний стан *a* відбувається поступово і в цьому випадку $\kappa = 1$, тобто усі активні комплекси перетворюються в продукти.

Для неадіабатичних процесів стани 1 та 2 не взаємодіють, отже, $\epsilon_p = 0$, і в точці 0 розщеплення не відбувається. Це ускладнює перехід з кривої 1 на криву 2. Система замість того, щоб "спуститися" в мінімум по кривій 2, продовжує рух по кривій 1', а потім, маючи дуже високу енергію, знову скочується по кривій 1' у зворотному напрямку. Тобто активний комплекс перетворюється знов у реагенти, що веде до $\kappa \ll 1$.

До неадіабатичних відносяться реакції, за яких відбувається зміна спінового стану (мультиплетності). Дійсно, молекули N_2O та N_2 мають терми $^1\Sigma$ (синглети), а в атомі кисню основний терм - 3P .

Таким чином, коли $\kappa \ll 1$, це означає, що перетворення активного комплексу в продукти не є вірогідною подією (імовірність вірогідної події дорівнює одиниці).

З цього погляду дещо парадоксальними є випадки, для яких $\kappa > 1$. За $\kappa = 1$ всі активні комплекси перетворюються у продукти. $\kappa > 1$ означає, що продукти утворюються не тільки через активний комплекс, а якимось іншим шляхом.

Цю можливість надає так званий "тунельний ефект", тобто, здатність "перетинати" бар'єр частинці, що має енергію меншу, ніж висота бар'єру. Цей ефект виникає лише для мікрочастинок, що мають хвильові властивості. До таких частинок належить електрон. В окисно-відновних реакціях, де головним є перехід електрона, подолання бар'єру за достатньо низьких температур можливе за рахунок тунельного ефекту, і тоді трансмісійний коефіцієнт може бути більшим за одиницю.

Як відзначалося вище, теорія перехідного стану пояснює елементарні реакції. З позиції цієї теорії було розглянуто бімолекулярні та тримолекулярні реакції. Мономолекулярні реакції мають свою специфіку. Виявилось, що в деяких випадках ці реакції не є елементарними процесами і їх слід вважати складними реакціями. Тому ці реакції розглядаються в наступному розділі разом з іншими складними реакціями в газовій фазі.

6. КІНЕТИКА РЕАКЦІЙ У ГАЗОВІЙ ФАЗІ

До мономолекулярних відносяться реакції ізомеризації, розкладу тощо. Звичайно це реакції 1-го порядку. Якщо мономолекулярний процес є елементарним, то застосування теорії перехідного стану дає:

$$k = \frac{\kappa T Q_{AK}^*}{h Q_A} e^{\frac{-E_0}{RT}} \quad (6.1)$$

Якщо вважати, що активний комплекс у цьому разі не дуже відрізняється за геометрією від молекули реагенту, то це дає приблизно однакові значення моменту інерції (для нелінійної молекули - моментів інерції навколо відповідних осей), отже, обертальні суми активного комплексу і реагенту є

близькими тобто, $(Q_{AK^*})_{об} \cong (Q_A)_{об}$. Оскільки маси активного комплексу і реагенту є однаковими, то це веде до тотожності поступальних сум $(Q_{AK^*})_{пост} = (Q_A)_{пост}$. Коливальні суми зв'язків, що не беруть участі у перетворенні, теж є однаковими, але, як це зазначалося у розділі 5, активний комплекс має на один ступінь коливального руху менше. Отже, після відповідного скорочення передекспонента в рівнянні (6.1) має вигляд:

$$k_0 = \frac{kT}{hf_{vibr}} = (1 - e^{-h\nu/kT}) \frac{kT}{h}, \quad (6.2)$$

де ν - частота коливань зв'язку, що рветься.

За $h\nu \ll kT$, тобто за відносно високих температур і низьких частот $e^{-h\nu/kT} \cong 1 - h\nu/kT$, і, отже:

$$k_0 = \frac{kTh\nu}{hkT} = \nu \quad (6.3)$$

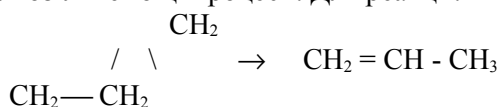
За $h\nu \gg kT$, тобто за великих частот і відносно низьких температур $e^{-h\nu/kT} \rightarrow 0$, $f_{vibr} \cong 1$, отже:

$$k_0 = \frac{kT}{h}. \quad (6.4)$$

Зазначимо, що за $h\nu = kT$ статистична сума f_{vibr} теж не дуже відрізняється від одиниці ($f_{vibr} = e/e - 1 = 1,58$.)

Отже, типове значення передекспоненти дорівнює 10^{13} c^{-1} (за $h\nu \cong kT \nu = 10^{13} \text{ c}^{-1}$). Це значення передекспоненціального множника дійсно є типовим для багатьох мономолекулярних реакцій.

Але трапляються випадки, де $k_0 \gg 10^{13} \text{ c}^{-1}$ або $k_0 \ll 10^{13} \text{ c}^{-1}$. Наприклад, для реакції ізомеризації вінілалілового ефіру у відповідний альдегід $k_0 = 10^{11} \text{ c}^{-1}$, а при ізомеризації циклопропану в пропен $k_0 = 10^{15} \text{ c}^{-1}$. Розглянемо ці процеси. Для реакції:



необхідно, щоб розірвався цикл. Отже, система в перехідному стані є більш неупорядкованою, ніж у вихідному. Це веде до збільшення ентропії, і оскільки $S_{AK^*} \gg S_A^0$, то і ентропія активації:

$$\Delta S_{AK^*} : S_{A^*} - S_A^0 \quad (6.5)$$

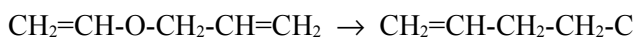
є великою додатною величиною.

Відповідно, з рівняння (5.19):

$$k_0 = e^{\Delta S^*/R} \frac{kT}{h}. \quad (6.6)$$

За $\Delta S^* \gg 0$ $k_0 \gg kT/h$. Зазначимо, що припущення подібності активного комплексу і вихідної речовини дає: $S_{AK^*} \cong S_A^0$, $\Delta S^* \cong 0$ і $k_0 \cong kT/h$, як це було наведено вище.

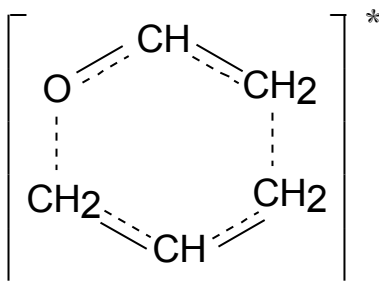
У реакції:



∥

О

необхідно перенести атом кисню з середини ланцюга на його край. Це можна зробити, згортаючи реагент у шестичленний цикл, тоді активний комплекс має таку будову:



На мові статистичних сум в обох випадках відбувається перехід між обертальними та коливальними ступенями вільності. Оскільки, як було показано, $f_{rot} \gg f_{vibr}$, то перехід від коливальних (реагент) до обертальних (АК*) ступенів вільності (ізомеризація циклопропану) веде до збільшення передекспоненти; навпаки, поява коливальних (у циклі АК*) ступенів вільності замість обертальних веде до зменшення k_0 (порівняно з kT/h).

До мономолекулярних процесів можна застосовувати теорію перехідного стану, якщо вважати ці реакції елементарними. Але виявилось, що за дуже низьких тисків змінюється кінетика мономолекулярних реакцій, і вони перебігають як реакції 2-го порядку.

Це явище пояснив Ліндемман, який для мономолекулярних реакцій запропонував таку кінетичну схему:



Першою стадією згідно з цією схемою є активація молекул А. Активація відбувається шляхом зіткнення молекул з перерозподілом енергії між ними. Далі активна частинка (А*) може подолати потенціальний бар'єр і перетворитися у продукт (стадія II) або може, зіткнувшись з іншою частинкою, віддати їй свою енергію і дезактивуватися (стадія III). Застосувавши метод стаціонарних станів до активних частинок А*, маємо:

$$\frac{dc_{A^*}}{dt} = 0 = k_a c_A^2 - k_r c_{A^*} - k_d c_A c_{A^*},$$

звідки

$$c_{A^*}^{стай} = \frac{k_a c_A^2}{k_r + k_d c_A}. \quad (6.7)$$

Швидкість отримання продукту :

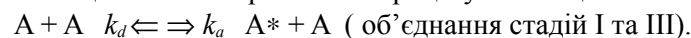
$$r = k c_{A^*}^{стай} = \frac{k_a k_r c_A^2}{k_r + k_d c_A}. \quad (6.8)$$

За високих тисків концентрація молекул А є значною і можна вважати $k_d c_A \gg k_r$, що дає:

$$r = \frac{k_a k_r c_A^2}{k_d c_A} = k_r \frac{k_a}{k_d} c_A = k c_A \quad (6.9)$$

де k - емпірична константа швидкості.

Кінетичне рівняння (6.9) відповідає 1-му порядку, це звичайний порядок для мономолекулярних реакцій за не досить низького тиску. Неважко пересвідчитися в тому, що відношення $k_a/k_d = K^*$, тобто це константа рівноваги процесу активації:



У цьому разі існує рівновага між активними частинками і реагентами, а це і є одна з важливих умов теорії перехідного стану. Рівнянню (6.9) можна, таким чином, надати вигляд:

$$k = k_r K^* \quad (6.10)$$

і воно за структурою є таке саме, як основне рівняння теорії перехідного стану (5.12).

Інша картина спостерігається за малих тисків. За $c_A \rightarrow 0$ $k_d c_A \ll k_r$ і, отже:

$$r = k_r \frac{k_a c_A^2}{k_r} = k_a c_A^2. \quad (6.11)$$

Таким чином, реакція перебігає за 2-им порядком, і швидкість загальної реакції дорівнює швидкості лімітуючої I стадії - активації, яка є бімолекулярним процесом. У цьому випадку немає рівноваги між активними та неактивними частинками, розподілення Максвелла - Больцмана не виконується, і теорію перехідного стану не може бути застосовано.

Активація молекул А може відбуватися не лише за рахунок зіткнення виключно між ними. До системи можна додати, наприклад, інертний газ. Це веде до збільшення швидкості активації молекул А, яка дорівнює:

$$r = k_a c_A^2 + k_a c_A c_I, \quad (6.12)$$

де c_I - концентрація інертного газу. Цей факт спостерігається експериментально і підтверджує схему Ліндеммана.

Далі як приклад складних реакцій розглянемо ланцюгові процеси в газовій фазі. Розгляд

почнемо з *нерозгалужених* ланцюгових реакцій. Прикладом є реакція взаємодії молекулярних хлору та водню.

Кінетичне рівняння цієї реакції наведено в розділі 1 (1.31), вона має 1-й порядок за воднем і дробовий (0,5) за хлором.

Механізм будь-якого ланцюгового процесу містить, як мінімум, три стадії:

- 1) зародження ланцюга, ініціювання;
- 2) зростання ланцюга;
- 3) обрив ланцюга.

Зародження ланцюга - це утворення активних частинок - *радикалів*. У даному разі це атоми хлору або водню. Енергія зв'язку $\epsilon(\text{H-H}) = 430 \text{ кДж/моль} \gg \epsilon(\text{Cl-Cl}) = 238 \text{ кДж/моль}$, отже, зв'язок у молекулі водню є міцнішим за зв'язок у молекулі хлору, і зародження ланцюга відбувається шляхом розриву слабкішого зв'язку Cl-Cl.

Існують різні можливості утворення атомів хлору з молекули Cl_2 .

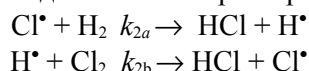
Фотохімічне ініціювання умовно можна зобразити таким чином: $\text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} 2 \text{Cl}^\bullet$. Молекула хлору має таку електронну конфігурацію: $(\sigma_z)^2(\pi_{x,y})^4(\pi_{x,y}^*)^4$. Під дією кванта світла молекула хлору переходить у такий збуджений стан: $(\sigma_z)^1(\pi_{x,y})^4(\pi_{x,y}^*)^4(\sigma_z^*)^1$, де кількість електронів на зв'язуючих орбіталях така сама, як на антизв'язуючих орбіталях, отже, молекула Cl_2 розпадається на атоми.

Хімічне ініціювання. Одна з можливих реакцій хімічного ініціювання розглядалася у розділі 4, це взаємодія атомів лужних металів з молекулами галогенів: $\text{Me}^\bullet + \text{X}_2 = \text{MeX} + \text{X}^\bullet$. Наприклад: $\text{Na}^\bullet + \text{Cl}_2 = \text{NaCl} + \text{Cl}^\bullet$. Друга можливість хімічного ініціювання - це розпад нестійких сполук, наприклад, $\text{NOCl} \rightarrow \text{NO} + \text{Cl}^\bullet$.

Термічне ініціювання. Із зростанням температури рівновага ендотермічної реакції $\text{Cl}_2 = 2\text{Cl}^\bullet$ зміщується у бік атомізації молекули Cl_2 .

Нарешті, можливе *гетерогенне ініціювання*. Позначимо символом [] активний центр на твердій поверхні, що може захоплювати атом хлору. Взаємодія цього центру з молекулою Cl_2 відбувається таким чином: $[] + \text{Cl}_2 \rightarrow [\text{Cl}]_{\text{адс}} + \text{Cl}^\bullet$.

Зростання ланцюга складається з двох елементарних реакцій:

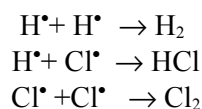


Для нерозгалужених ланцюгових процесів при взаємодії радикала (атома) з молекулою радикал відтворюється, але кількість радикалів на стадії подовження ланцюга не збільшується.

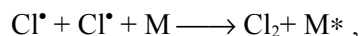
Обрив ланцюга. Розрізняють лінійний та квадратичний види обриву. За лінійного обриву його швидкість залежить від концентрації радикалів лінійно, тобто у цьому разі реакція обриву має 1-й порядок за активними частинками (атомами, радикалами). За малого тиску довжина вільного пробігу (λ , див. розділ 3) є відносно великою, отже, у радикала є можливість досягти стінки без зіткнення з іншою частинкою і адсорбуватися на поверхні за схемою:



За високих тисків обрив є квадратичним, тобто відбувається шляхом бімолекулярної рекомбінації атомів:

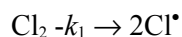


Зазначимо, що фактично за високих тисків відбуваються тримолекулярні зіткнення, наприклад:

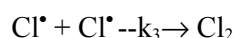


де третя частинка M забирає надлишок енергії.

Розглянемо кінетику нерозгалужених ланцюгових процесів, використовуючи метод стаціонарних станів. За будь-якого способу ініціювання стадія ініціювання є реакцією 1-го порядку за хлором, отже, її можна записати таким чином:



Нижче буде доведено, що в стаціонарному стані виконується умова $C_{\text{Cl}^\bullet}^{\text{стац}} \gg C_{\text{H}^\bullet}^{\text{стац}}$. Це веде до того, що з трьох наведених вище можливих реакцій рекомбінації фактично реалізується лише одна, а саме:



Метод стаціонарних станів по відношенню до атомів водню дає:

$$\frac{dc_{H^{\bullet}}}{dt} = 0 = k_{2a}c_{H_2}c_{Cl^{\bullet}} - k_{2b}c_{Cl_2}c_{H^{\bullet}} \quad , \quad (6.13)$$

а по відношенню до атомів хлору:

$$\frac{dc_{Cl^{\bullet}}}{dt} = 0 = k_1c_{Cl_2} + k_{2b}c_{Cl_2}c_{H^{\bullet}} - k_{2a}c_{H_2}c_{Cl^{\bullet}} - k_3c_{Cl^{\bullet}}^2 \quad . \quad (6.14)$$

З урахуванням рівняння (6.13) з формули (6.14) маємо:

$$k_1c_{Cl_2} = k_3(c_{Cl^{\bullet}}^{стат})^2 \quad ,$$

отже:

$$c_{Cl^{\bullet}}^{стат} = (k_1k_3)^{1/2}c_{Cl_2}^{0,5} \quad .$$

(6.15)

У разі термічного ініціювання відношення k_1/k_3 дорівнює K_p - константі рівноваги:

$$c_{Cl^{\bullet}}^{стат} = (K_p)^{1/2}c_{Cl_2}^{0,5} = c_{Cl^{\bullet}}^{рівн} \quad (6.16)$$

Загальна швидкість утворення продукту становить:

$$\begin{aligned} \frac{dc_{HCl}}{dt} &= k_{2a}c_{H_2}c_{Cl^{\bullet}} + k_{2b}c_{Cl_2}c_{H^{\bullet}} = 2k_{2a}c_{H_2}c_{Cl^{\bullet}} \\ &= 2k_{2a}(K_p)^{1/2}c_{H_2}c_{Cl_2}^{0,5} = k_{эф}c_{H_2}c_{Cl_2}^{0,5} \end{aligned} \quad (6.17)$$

При виведенні рівняння (6.17) враховано рівняння (6.13) та (6.16). Рівняння (6.17) збігається з експериментальним (1.31), причому:

$$k_{експ} = k_{эф} = 2k_{2a}(K_p)^{1/2} = 2k_{2a}(k_1k_3)^{1/2} \quad . \quad (6.18)$$

Проаналізуємо стадію зростання ланцюга. Згідно з умовами стаціонарності (6.13):

$$r_{2a} = k_{2a}c_{H_2}c_{Cl^{\bullet}}^{стат} = r_{2b} = k_{2b}c_{Cl_2}c_{H^{\bullet}}^{стат} \quad . \quad (6.19)$$

Вважаючи вихідну суміш стехіометричною ($c_{Cl_2}^0 = c_{H_2}^0$), маємо впродовж усієї реакції $c_{H_2} = c_{Cl_2}$, отже, з (6.19) одержимо:

$$\frac{c_{Cl^{\bullet}}^{стат}}{c_{H^{\bullet}}^{стат}} = \frac{k_{2b}}{k_{2a}} = \frac{k_{2b}^0 e^{-E_{2b}/RT}}{k_{2a}^0 e^{-E_{2a}/RT}} \quad . \quad (6.20)$$

Реакції (2a) та (2b) - це прості бімолекулярні процеси між атомами і двохатомними молекулами, близькими за розміром. Отже, можна вважати, що площі перерізу σ в обох реакціях є близькими, а це дає $k_{2a}^0 \cong k_{2b}^0$ згідно з формулами (3.24) та (4.13) (стеричний фактор у цьому разі є близьким до одиниці). Отже, різниця в константах реакцій (2a) та (2b) визначається енергіями активації. Енергії активації цих елементарних реакцій суттєво відрізняються: $E_{експ}^{2a} = 28$ кДж/моль, в той час як $E_{експ}^{2b} = 8$ кДж/моль. За $T = 500$ К це дає:

$$\frac{c_{Cl^{\bullet}}^{стат}}{c_{H^{\bullet}}^{стат}} = e^{(-E_{2a} - E_{2b})/RT} = e^{(28-8)10^3/8.31 \cdot 500} = 120 \quad .$$

Отже, дійсно виконується умова $c_{Cl^{\bullet}}^{стат} \gg c_{H^{\bullet}}^{стат}$.

У даному разі $k_{2a} \ll k_{2b}$, отже, реакція взаємодії атома хлору з молекулою водню є лімітуючим процесом. Зазначимо, що терміни “повільна” та “швидка” по відношенню до елементарних реакцій визначають саме значення констант швидкостей. У стаціонарному стані швидкість “повільної” стадії (2a) дорівнює швидкості “швидкої” стадії (2b) (див. рівняння (6.19)). Велике значення константи швидкості k_{2b} “компенсується” малим значенням концентрації $c_{H^{\bullet}}^{стат}$ і, навпаки, в реакції (2a) малому значенню константи k_{2a} відповідає значна концентрація атомів хлору.

Необхідно тепер відповісти на питання, чому $E_{2a} \gg E_{2b}$. Це можна зробити, спираючись на правило Поляні (5.29). Запишемо його у такому вигляді:

$$E_i - E_j = -\alpha(Q_i - Q_j) \rightarrow E_i + \alpha Q_i = E_j + \alpha Q_j = const \quad . \quad (6.21)$$

Аналізуючи результати за реакціями взаємодії атомів з молекулами, Семенов запропонував такі значення параметрів для екзотермічних процесів: $\alpha = 0,25$, $const = 48$ кДж/моль, тобто:

$$E^{екзо} = 48 - 0,25Q \quad . \quad (6.22)$$

Для ендотермічних процесів, враховуючи рівняння (4.6), що пов’язує енергії активації прямого та зворотного процесів, з (6.22) одержуємо:

$$E^{\text{ендо}} = 48 + 0,75[Q]. \quad (6.23)$$

Для реакції взаємодії атома хлору з молекулою водню:

$$Q_{2a} = \varepsilon_{\text{H-Cl}} - \varepsilon_{\text{H-H}} = 426 - 430 = -4 \text{ кДж/моль}$$

а для реакції взаємодії атома водню з молекулою хлору:

$$Q_{2b} = \varepsilon_{\text{H-Cl}} - \varepsilon_{\text{Cl-Cl}} = 426 - 238 = 188 \text{ кДж/моль}$$

Отже, реакція взаємодії атома водню з Cl_2 виявляється дуже екзотермічною, а реакція взаємодії атома хлору з H_2 - слабко ендотермічною. Відповідні оцінки для енергій активації є такими:

$$E_{2a}^{\text{оц}} = 48 + 0,75 \cdot 4 = 51 \text{ кДж/моль}$$

$$E_{2b}^{\text{оц}} = 48 - 0,25 \cdot 188 = 1 \text{ кДж/моль}$$

Хоча ці оцінки не досить чітко збігаються з експериментальними значеннями E_{2a} та E_{2b} , вони дозволяють зрозуміти, чому $E_{2a} \gg E_{2b}$. Це врешті-решт впливає з нерівності $\varepsilon_{\text{H-H}} \gg \varepsilon_{\text{Cl-Cl}}$.

При виведенні кінетичного рівняння ланцюгового процесу було використано умову стаціонарності відносно атомів хлору та водню. Згідно з розглянутим в розділі 2 обґрунтуванням методу стаціонарних станів активні проміжні частинки повинні бути в невеликих концентраціях.

Оскільки $c_{\text{Cl}^\bullet} \gg c_{\text{H}^\bullet}$, то достатньо оцінити стаціонарну концентрацію атомів хлору. Найпростіше це зробити у разі термічного ініціювання, тоді згідно з (6.16) c_{Cl^\bullet} визначається концентрацією молекулярного хлору та константою рівноваги. Покладемо $c_{\text{Cl}_2} = 0,1$ моль/л та $T = 500$ К. Тоді:

$$c_{\text{Cl}^\bullet} = \left(c_{\text{Cl}_2} K_P \right)^{1/2} = c_{\text{Cl}_2}^{0,5} e^{\frac{-\Delta G^0}{2RT}} = c_{\text{Cl}_2}^{0,5} \left(e^{\frac{-\Delta H^0}{2RT}} e^{\frac{\Delta S^0}{2R}} \right)$$

$\Delta H^0 = \varepsilon_{\text{Cl-Cl}} = 238$ кДж/моль; оцінка для $\Delta S^0 = 2S^0_{\text{Cl}^\bullet} - S^0_{\text{Cl}_2}$ дає приблизно 80 кДж/моль К, отже:

$$c_{\text{Cl}^\bullet} = (0,1)^{0,5} \exp\left[-\frac{238 \cdot 10^3}{8,31 \cdot 2 \cdot 500}\right] \exp\left[\frac{80}{2 \cdot 8,31}\right] = 5 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л}$$

Це дуже мала величина, отже, умова стаціонарності виконується.

Виникає питання, чому реакція $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$ перебігає, як ланцюговий процес, а схожа з нею реакція $\text{H}_2 + \text{J}_2 \rightarrow 2\text{HJ}$, як проста бімолекулярна реакція? Зіставимо ці реакції. Ефективна константа ланцюгового процесу задається рівнянням (6.18). Відповідно ефективна енергія активації має вигляд:

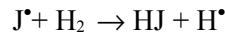
$$E_{\text{еф}} = E_{2a} + \frac{D}{2} \quad (6.24)$$

де D - енергія дисоціації молекули галогену.

Для реакції $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ маємо:

$$E_{\text{еф}} = 28 + 238/2 = 147 \text{ кДж/моль.}$$

Якби реакція $\text{H}_2 + \text{J}_2$ перебігала за ланцюговим механізмом, то лімітуючою (2а) стадією була б реакція взаємодії атома йоду з H_2 , тобто:



Для цієї реакції:

$$Q_{2a} = \varepsilon_{\text{H-J}} - \varepsilon_{\text{H-H}} = 297 - 430 = -133 \text{ кДж/моль.}$$

Оцінка енергії активації за рівнянням Семенова (6.23) дає для цієї дуже ендотермічної реакції: $E_{2a}^{\text{оц}} = 48 + 0,75 \cdot 133 = 148$ кДж/моль, що добре узгоджується з експериментальною величиною $E^{\text{експ}} = 138$ кДж/моль. $D = \varepsilon_{\text{J-J}} = 150$ кДж/моль. Отже, $E_{\text{еф}} = 138 + 150/2 = 213$ кДж/моль

Експериментальна енергія активації простої бімолекулярної реакції $\text{H}_2 + \text{J}_2$ дорівнює 167 кДж/моль, тобто є набагато меншою, ніж для ланцюгового процесу. Тому реакція $\text{H}_2 + \text{J}_2$ не перебігає за ланцюговим механізмом. Зазначимо, що вирішальний внесок у $E_{\text{еф}}$ робить енергія активації лімітуючої стадії (2а), яка в даному разі є дуже ендотермічним процесом.

Для реакції $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ енергія активації ($E_{\text{бім}}$) у припущенні, що ця реакція перебігає, як проста бімолекулярна, невідома, але можна вважати, що оскільки $\varepsilon_{\text{Cl-Cl}} \gg \varepsilon_{\text{J-J}}$, то $E_{\text{бім}}$ для реакції взаємодії водню з хлором повинна бути більшою, ніж для реакції $\text{H}_2 + \text{J}_2$, тобто, $E_{\text{бім}} \gg 167$ кДж/моль. Отже, для реакції $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ $E_{\text{бім}} > E_{\text{еф}}$. Це надає перевагу ланцюговому механізму.

Характерною величиною для ланцюгових реакцій є середня довжина ланцюга. Її можна визначити, як кількість молекул продукту (HCl), що утворюється від появи однієї активної частинки до її загибелі при обриві. Інакше кажучи, це кількість елементарних реакцій на стадії зростання ланцюга після ініціювання. Якщо позначити через α імовірність зростання, а через $\beta = 1 - \alpha$ -

імовірність обриву ланцюга, то імовірність того, що ланцюг має рівно n ланок становить:

$$p(n) = \alpha^n \beta \quad (6.25)$$

Середня довжина ланцюга \bar{v} є такою:

$$\begin{aligned} \bar{v} &= \sum_{n=0}^{\infty} n p(n) = \sum_{n=0}^{\infty} n \alpha^n \beta = \alpha \beta \sum_{n=0}^{\infty} n \alpha^{n-1} = \alpha \beta \sum_{n=0}^{\infty} d/d\alpha (\alpha^n) = \alpha \beta d/d\alpha \sum_{n=0}^{\infty} \alpha^n = \\ &= \alpha \beta d/d\alpha \left[\frac{1}{1-\alpha} \right] = \frac{\alpha \beta}{(1-\alpha)^2} = \frac{\alpha \beta}{\beta^2} = \alpha / \beta \end{aligned} \quad (6.26)$$

Вважаючи α та β пропорційними відповідним швидкостям, матимемо:

$$\bar{v} = \frac{\alpha}{\beta} = \frac{r_{2a}}{r_3} = \frac{r_{2a} c_{Cl} \cdot c_{H_2}}{\frac{1}{2} k_3 c_{Cl}^2} = \frac{2k_{2a} c_{Cl_2}}{k_3 c_{Cl}} = \frac{2k_{2a}}{(k_1 k_3)^{1/2}} c_{Cl_2}^{0.5} \quad (6.27)$$

(При виведенні рівняння (6.27) враховано рівняння (6.18) та умови $c_{H_2} = c_{Cl_2}$).

Вважаючи, що $k_{2a}^0 / \sqrt{k_1^0 k_3^0} \cong 1$, матимемо:

$$\bar{v} = \exp \left[\frac{(-E_{2a} + \frac{E_1}{2} + \frac{E_3}{2})}{RT} \right] \quad (6.28)$$

Оцінимо \bar{v} для реакції $H_2 + Cl_2$. З наведених вище даних маємо $E_{2a} = 28$ кДж/моль; $E_1 = D_{Cl_2} = 238$ кДж/моль; $E_3 = 0$, що за $T = 500$ К дає $\bar{v} = 3 \cdot 10^9$. Отже, для реакції $H_2 + Cl_2$ ланцюг має величезну довжину.

Оцінимо тепер довжину ланцюга для реакції $H_2 + J_2$. У цьому випадку $E_{2a} = 138$ кДж/моль, $E_1 = D_{J_2} = 150$ кДж/моль, $E_3 = 0$. Це дає $\bar{v} = 10^{-6} \ll 1$. Таке мале значення \bar{v} яскраво підтверджує, що реакція $H_2 + J_2$ не є ланцюговим процесом.

Швидкість ланцюгової реакції можна визначити як добуток швидкості ініціювання r_i на довжину ланцюга, тобто:

$$r = r_i \bar{v} \quad (6.29)$$

Для реакції $H_2 + Cl_2$ це дає:

$$r = r_i \bar{v} = k_1 c_{Cl_2} \frac{k_{2a} c_{Cl} \cdot c_{H_2}}{\frac{1}{2} k_3 c_{Cl}^2} = 2k_{2a} (k_1 / k_3)^{1/2} c_{Cl_2}^{0.5} c_{H_2} \quad (6.30)$$

що збігається з наведеними вище рівняннями (6.17) та (6.18). Зазначимо, що згідно з рівняннями (6.13) - (6.15) швидкість ініціювання r_i дорівнює швидкості обриву $r_{об}$, отже, з (6.29) та (6.26) маємо:

$$r = r_i \bar{v} = \frac{r_{зрост} r_i}{r_{об}} = r_{зрост} \quad (6.31)$$

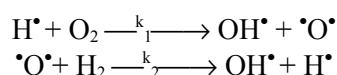
де $r_{зрост}$ - швидкість зростання ланцюга. Отже, загальна швидкість реакції дорівнює швидкості лімітуючої стадії.

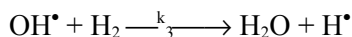
Реакція $H_2 + Cl_2$ - дуже екзотермічний процес з тепловим ефектом: $Q = 2\epsilon_{H-Cl} - \epsilon_{H-H} - \epsilon_{Cl-Cl} = 184$ кДж/моль. Якщо не забезпечено відведення тепла, то це веде до зростання температури в реакторі. У свою чергу це прискорює термічну дисоціацію молекули Cl_2 і збільшує концентрацію атомів хлору, що веде до прискорення ланцюгового процесу і збільшенню теплоти, що виділяється, посудина розігрівається ще більше, отже, процес набуває лавиноподібного характеру, це так званий тепловий вибух.

Але вибух може мати і ланцюговий характер, це явище спостерігається для *розгалужених* ланцюгових процесів, для яких є характерним збільшення кількості активних частинок не лише в процесі ініціювання, а й протягом перебігу ланцюгового процесу на стадії зростання ланцюга.

Розглянемо такі реакції на прикладі взаємодії водню з киснем. Серед молекул H_2 та O_2 зв'язок є міцнішим в молекулі кисню, і ланцюгова реакція починається з утворення атомів водню (реакцію ініціювання не розглядаємо детально, позначаючи її швидкість через r_i).

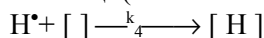
Далі проходять такі стадії:



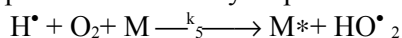


Таким чином, один атом H^\bullet , вступаючи у реакцію, дає три атоми H^\bullet (враховуючи, що радикали OH^\bullet перетворюються на атоми H^\bullet), тобто має місце розмноження активних частинок.

Обрив ланцюга відбувається або на стінці (за низьких тисків):



або (за високих тисків) шляхом потрійних зіткнень з утворенням відносно стабільного радикала HO^\bullet_2 :



Якщо енергії вистачає і третьої частинки немає, то при взаємодії атома водню з молекулярним киснем утворюються частинки OH^\bullet та O^\bullet згідно з елементарною реакцією (I). Для реакції $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$ виконувалася умова $c_{\text{Cl}^\bullet} \gg c_{\text{H}^\bullet}$, тобто атом (радикал), що утворюється легше за інші, присутній порівняно в значній кількості. Так само в реакції $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ з усіх активних радикалів максимальну концентрацію мають атоми водню, тобто $c_{\text{H}^\bullet} \gg c_{\text{OH}^\bullet}, c_{\text{O}^\bullet}$.

Для розгалужених ланцюгових реакцій Семенов запропонував метод *напівстаціонарних концентрацій*, згідно з яким концентрації всіх активних частинок, крім присутніх у найбільшій кількості, є стаціонарними. Для реакції окиснення водню метод напівстаціонарних концентрацій дає:

$$\frac{dc_{\text{O}^\bullet}}{dt} = 0; \quad \frac{dc_{\text{OH}^\bullet}}{dt} = 0; \quad \text{але} \quad \frac{dc_{\text{H}^\bullet}}{dt} \neq 0.$$

З цих умов маємо:

$$\frac{dc_{\text{O}^\bullet}}{dt} = k_1 c_{\text{H}^\bullet} c_{\text{O}_2} - k_2 c_{\text{O}^\bullet} c_{\text{H}_2} = 0. \quad (6.32)$$

$$\frac{dc_{\text{OH}^\bullet}}{dt} = k_1 c_{\text{H}^\bullet} c_{\text{O}_2} + k_2 c_{\text{O}^\bullet} c_{\text{H}_2} - k_3 c_{\text{OH}^\bullet} c_{\text{H}_2} = 0. \quad (6.33)$$

$$\frac{dc_{\text{H}^\bullet}}{dt} = r_i - k_1 c_{\text{H}^\bullet} c_{\text{O}_2} + k_2 c_{\text{O}^\bullet} c_{\text{H}_2} - k_3 c_{\text{OH}^\bullet} c_{\text{H}_2} - k_4 c_{\text{H}^\bullet} - k_5 c_{\text{O}_2} c_{\text{H}^\bullet} c_{\text{M}}. \quad (6.34)$$

З урахуванням (6.32) та (6.33) маємо:

$$\frac{dc_{\text{H}^\bullet}}{dt} = r_i + 2k_1 c_{\text{H}^\bullet} c_{\text{O}_2} - k_4 c_{\text{H}^\bullet} - k_5 c_{\text{O}_2} c_{\text{H}^\bullet} c_{\text{M}} = r_i + \varphi c_{\text{H}^\bullet}. \quad (6.35)$$

де

$$\varphi = 2k_1 c_{\text{O}_2} - k_4 - k_5 c_{\text{O}_2} c_{\text{M}} \quad (6.36)$$

Інтегрування (6.36) за початкових умов $c_{\text{H}^\bullet} = 0$ за $t = 0$ дає:

$$c_{\text{H}^\bullet} = r_i \frac{[e^{\varphi t} - 1]}{\varphi}. \quad (6.37)$$

За дуже малих тисків $c_{\text{O}_2} \rightarrow 0$, отже, $\varphi = -k_4$.

Тоді:

$$c_{\text{H}^\bullet} = r_i \frac{[1 - \exp(-k_4 t)]}{k_4}. \quad (6.38)$$

і за $t \rightarrow \infty$

$$c_{\text{H}^\bullet} \rightarrow c_{\text{H}^\bullet}^{\text{стан}} = r_i / k_4 \quad (6.39)$$

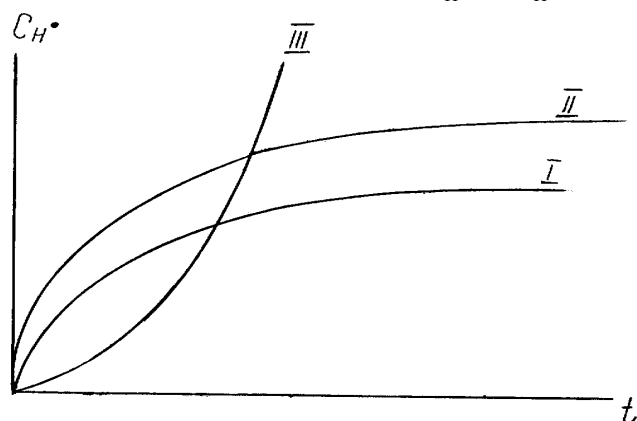


Рис.31. Зміна концентрації атомів Н* з часом в реакції окиснення водню

Таким чином, за цих умов реакція окиснення водню проходить стаціонарно. Залежність c_{H^*} від часу зображено для цього випадку на рис.31 (крива I). При збільшенні c_{O_2} ϕ зменшується за абсолютною величиною, але якщо $\phi < 0$, то реакція дійде до стаціонарного стану (крива II на рис. 31), але за більших значень $c_{H^*}^{стац}$:

$$c_{H^*}^{стац} = \frac{f_i}{k_4} = \frac{r_i}{k_4} \quad (6.40)$$

Якщо ж $\phi > 0$, то:

$$c_{H^*} = r_i \frac{(e^{\phi t} - 1)}{\phi} = A e^{\phi t} \quad (6.41)$$

і концентрація c_{H^*} експоненціально, лавиноподібно зростає, тобто відбувається ланцюговий вибух (крива III на рис. 31).

Перехід від стаціонарного (за малих тисків) до вибухового (за збільшення тиску) перебігу реакції окиснення водню спостерігається експериментально. У координатах $p - T$ можна розрізнити (рис.32) дві області перебігу реакції: стаціонарну (біле поле) та вибухову (штриховка).

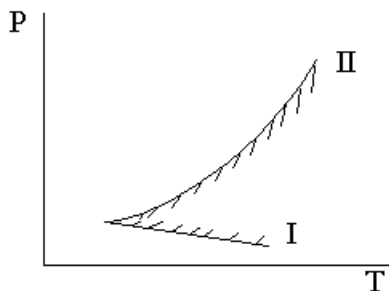


Рис.32. Півострів спалахування

За малих тисків реакція проходить стаціонарно. Із збільшенням тиску відбувається перехід до вибухового режиму. Але за дуже високих тисків реакція знову переходить у стаціонарний режим. Це пов'язано із збільшенням потрійних зіткнень і відповідно із зростанням обриву ланцюга за рахунок утворення неактивних радикалів HO_2^* . Дійсно, за високих тисків у рівнянні (6.36) можна знехтувати величиною k_4 , що дає:

$$\phi = c_{O_2} [2k_1 - k_5 c_M]. \quad (6.42)$$

За дуже високих тисків внаслідок зростання c_M вираз у дужках стає від'ємним, а, як було вже зазначено вище, значення $\phi < 0$ відповідає стаціонарному стану. За дуже низьких температур вибуховий режим не реалізується, отже, в координатах $p - T$ виникає так званий "півострів спалахування" (рис.32). Зазначимо, що положення нижньої межі "півострова" (крива I) залежить від розміру посудини та від стану стінок. Це підтверджує, що в цьому разі реакція обриву є гетерогенним процесом. Далі переходимо до реакцій у розчинах.

7. РЕАКЦІЇ В РОЗЧИНАХ

Реакції в неполярних розчинах схожі на реакції в газовій фазі, тому що вакуум можна вважати “неполярним розчинником”. При цьому активація частинок відбувається за рахунок обміну енергією з молекулами розчинника, отже, можна вважати, що для цих реакцій ніяких відхилень від розподілення Максвелла - Больцмана за енергіями не відбувається.

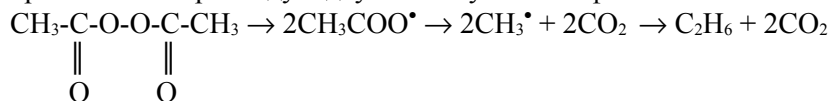
У табл.1 наведено дані для двох мономолекулярних реакцій у рідких неполярних розчинниках, а також у газовій фазі. Видно, що зміна розчинника суттєво не впливає на значення константи швидкості, причому для газової фази константа теж не сильно відрізняється від значень для неполярних розчинів.

Таблиця 1. Константи швидкості мономолекулярних реакцій у неполярних розчинниках та в газовій фазі

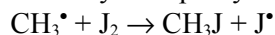
Реакція	Середовище	$k \cdot 10^3, \text{c}^{-1}$
α -пінен діпентен	газ петролейний ефір	1,43 2,13
розклад N_2O_5	газ CCl_4 CHCl_3	0,16 1,16 1,28

Атмосферному тиску в газах відповідають деци-сантимольярні розчини. Дійсно, маємо $p = cRT$ і за температури $T = 300\text{K}$, $p = 25\text{c}$, якщо c вимірюється в моль/л, а p в атм., таким чином, концентрації 0,01 - 0,1 моль/л відповідає тиск 0,25 - 2,5 атм.

Для реакцій у розчинах може виникати так званий “комірковий” ефект. Наприклад, розклад органічного пероксиду відбувається у газовій фазі таким чином:



Якщо додати до системи пари йоду, то молекула I_2 реагує з радикалом:

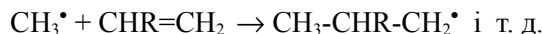


У розчиннику радикали CH_3^\bullet , що утворилися з однієї молекули пероксиду, опиняються в “комірці” з молекул розчинника і відразу рекомбінують. Додавання йоду в цьому разі не впливає на хід реакції.

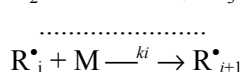
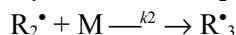
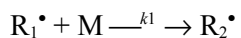
У неполярних розчинах відбуваються і реакції вільнорадикальної полімеризації. Ці реакції проходять як нерозгалужені ланцюгові процеси.

Зародження радикалів, ініціювання відбувається шляхом розкладу нестійких органічних сполук, наприклад, пероксидів. Приклад такої реакції наведено вище.

Далі радикал реагує з мономером $\text{CHR}=\text{CH}_2$. Приєднання молекули мономеру до радикала знову дає радикал. Наприклад:



Це можна записати таким чином:

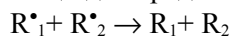


Реакційна здатність радикалів практично не змінюється із зростанням вуглецевого “хвоста”, отже, можна вважати, що

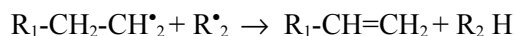
$$k_1 = k_2 = k_3 = \dots k_i = \dots k_p, \tag{7.1}$$

де k_p - константа зростання полімерного ланцюга.

Обрив відбувається або шляхом рекомбінації двох радикалів



або шляхом диспропорціювання:



(при цьому атом водню переходить з одного радикала на інший, а в першому виникає подвійний зв'язок). Значимо, що з кінетичного погляду обидва ці процеси (рекомбінація та

диспропорціювання) є бімолекулярними реакціями. Застосовуючи метод стаціонарних станів, для стаціонарної концентрації радикалів маємо:

$$0 = \frac{dc_{R\cdot}}{dt} = r_i - k_0 c_{R\cdot}^2 \quad (7.2)$$

де r_i - швидкість ініціювання; k_0 - константа реакції обриву.

Нагадаємо, що на стадії подовження ланцюга концентрація радикалів не змінюється.

З рівняння (7.2) знаходимо стаціонарну концентрацію радикалів:

$$c_{R\cdot}^{\text{стац}} = (r_i/k_0)^{1/2} \quad (7.3)$$

Швидкість полімеризації дорівнює:

$$r_{\text{пол}} = k_p c_{R\cdot}^{\text{стац}} c_M = k_p c_M \frac{r_i^{0,5}}{k_0^{0,5}} \quad (7.4)$$

де c_M - концентрація мономеру.

Довжина реакційного ланцюга дорівнює (див. рівняння (6.26)):

$$\bar{\nu} = \frac{k_p c_{R\cdot}^{\text{стац}} c_M}{k_0 (c_{R\cdot}^{\text{стац}})^2} = \frac{k_p c_M}{k_0 c_{R\cdot}^{\text{стац}}} = \frac{k_p c_M}{k_0 (r_i/k_0)^{1/2}} = \frac{k_p c_M}{(r_i k_0)^{1/2}} \quad (7.5)$$

Відповідно, швидкість полімеризації дорівнює добутку r_i на $\bar{\nu}$ (див. формулу (6.29)), отже:

$$r_{\text{пол}} = r_i \frac{k_p c_M}{(r_i k_0)^{1/2}} = \frac{k_p}{k_0^{1/2}} c_M r_i^{1/2} \quad (7.6)$$

у повному узгодженні з рівнянням (7.4).

Для реакцій полімеризації цікаво зіставити довжину реакційного ланцюга $\bar{\nu}$ з довжиною полімерного ланцюга L , яку можна визначити через молекулярну масу полімеру. Якщо обрив здійснюється шляхом рекомбінації, то $L = 2\bar{\nu}$, а якщо лише диспропорціюванням, то $L = \bar{\nu}$. Враховуючи обидві можливості, позначимо через x частку радикалів, що обриваються шляхом рекомбінації. Тоді $k_{\text{ор}} = xk_0$; відповідно $k_{\text{од}} = (1-x)k_0$, де $k_{\text{ор}}$ та $k_{\text{од}}$ - константи рекомбінації та диспропорціювання. Тоді маємо:

$$L = (1-x)\bar{\nu} + 2x\bar{\nu} = \bar{\nu}(1+x) \quad (7.7)$$

Якщо відомі $\bar{\nu}$ та L , то за рівнянням (7.7) можна визначити x .

Але x можна визначити і незалежним шляхом за кількістю подвійних зв'язків у полімері (нагадаємо, що подвійні зв'язки утворюються лише при диспропорціюванні).

Користуючись рівняннями стаціонарної кінетики, можна з рівняння (7.6) знайти відношення $k_p/k_0^{1/2}$ (процес ініціювання можна вивчити окремо і мати інформацію про r_i у відповідних умовах). Для того, щоб знайти окремо константи (k_p та k_0) елементарних стадій, потрібна додаткова інформація. Її можна одержати, вивчаючи кінетику полімеризації в нестаціонарних умовах.

Залежність концентрації радикалів від часу зображено на рис. 33.

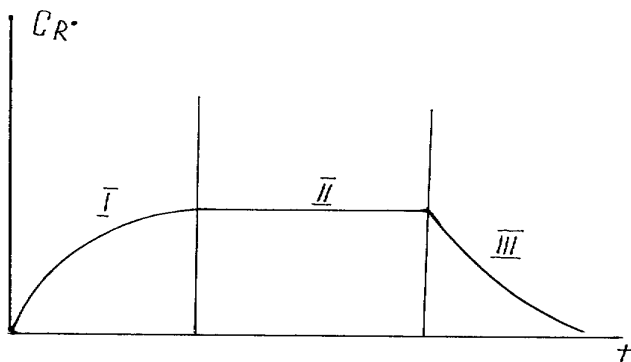


Рис.33. Залежність концентрації вільних радикалів від часу

Область II відповідає стаціонарному перебігу ланцюгової реакції. Область I (зростання концентрації радикалів до стаціонарної) має назву "пре-ефекту", а область III (зменшення концентрації радикалів після "відключення" ініціювання) є так званим "пост-ефектом". Кінетика пост-ефекту є простою - це бімолекулярний процес:

$$\frac{dc_{R\cdot}}{dt} = k_0 c_{R\cdot}^2 \quad (7.8)$$

або в інтегральній формі:

$$c = \frac{c_{R\cdot}}{1 + k_0 c_{R\cdot}^{\text{стац}} t} \quad (7.9)$$

(початку пост-ефекту відповідає $c_{R\cdot} = c_{R\cdot}^{\text{стац}}$)

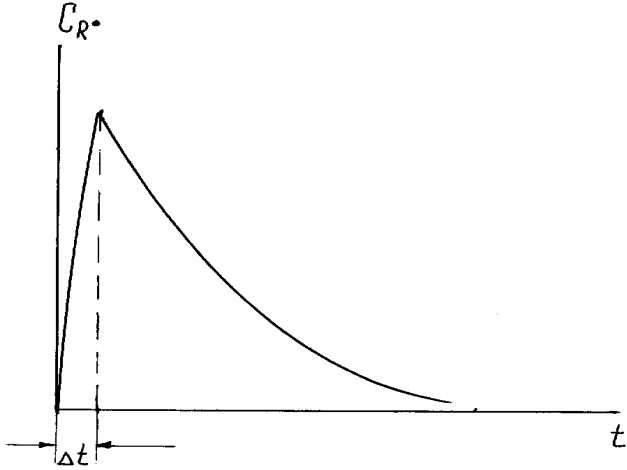


Рис.34. Полімеризація в імпульсному режимі

Якщо діяти короткочасними імпульсами, наприклад, вмикаючи на дуже короткий час потужний опромінювач, що стимулює процес фотоініціювання, то кінетична крива для $c_{R\cdot}$ матиме такий вигляд, як це зображено на рис.34. Величина Δt - це частки секунди, отже, кількістю полімеру, що утворився за цей час, можна знехтувати і вважати, що весь полімер утворюється в процесі пост-ефекту. Позначаючи кількість синтезованого полімеру через Y , маємо:

$$Y = \int_0^t r_{\text{пол}} dt = k_p c_{R\cdot}^{\text{стац}} c_M \int_0^t \frac{dt}{1 + k_0 c_{R\cdot}^{\text{стац}} t} = \frac{k_p}{k_0} c_M \ln(1 + k_0 c_{R\cdot}^{\text{стац}} t) \quad (7.10)$$

У двох різних дослідах (за різних значень $c_{R\cdot}^{\text{стац}}$):

$$\Delta Y = Y' - Y'' = \frac{k_p}{k_0} c_M \ln \frac{1 + k_0 (c_{R\cdot}^{\text{стац}})' t}{1 + k_0 (c_{R\cdot}^{\text{стац}})'' t} \quad (7.11)$$

За відносно великих t можна знехтувати одиницею порівняно з добутком $k_0 (c_{R\cdot}^{\text{стац}}) t$, що дає:

$$\Delta Y = \frac{k_p}{k_0} c_M \ln \frac{k(c_{R\cdot}^{\text{стац}})' t}{k(c_{R\cdot}^{\text{стац}})'' t} = \frac{k_p}{k_0} c_M \ln \frac{k(c_{R\cdot}^{\text{стац}})' t}{k(c_{R\cdot}^{\text{стац}})'' t} \quad (7.12)$$

$\frac{(c_{R\cdot}^{\text{стац}})'}{(c_{R\cdot}^{\text{стац}})''}$ можна замінити на $\left(\frac{r_i'}{r_i''}\right)^{1/2}$, отже,

$$\Delta Y = \frac{1}{2} \frac{k_p}{k_0} c_M \ln \frac{r_i'}{r_i''} \quad (7.13)$$

При фотохімічному ініціюванні:

$$r_i = \text{const } I_i \quad (7.14)$$

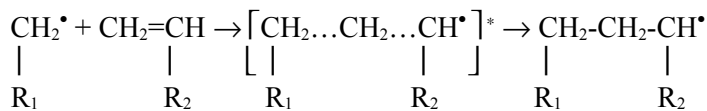
де I - інтенсивність опромінювання.

Отже, з (7.14) та (7.13) маємо:

$$\Delta Y = \frac{1}{2} \frac{k_p}{k_0} c_M \ln \frac{I_1}{I_2} \quad (7.15)$$

З даних за пост-ефектом, знаходячи ΔY за різних I_1 та I_2 , можна знайти відношення k_p/k_0 . Це разом з відношенням $k_p/k_0^{1/2}$ надає можливість оцінити елементарні константи зростання k_p та обриву k_0 процесу полімеризації.

Знання елементарних констант дозволяє простежити вплив будови вихідних речовин на їх реакційну здатність та виявити детальний механізм реакції полімеризації. Розглянемо, як впливає спряження вуглеводневих груп (R_1 та R_2) з неспареним електроном та з подвійним зв'язком на енергію активації елементарної реакції зростання ланцюга:



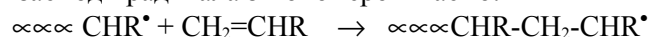
Зіставимо реакції приєднання метильного радикала ($R_1 = \text{H}$) до етилену ($R_2 = \text{H}$) та стиролу ($R_2 = \text{Ph}$ - фенільна група).

За рахунок енергії спряження з фенільною групою знижується енергія π -підсистеми і, відповідно, всієї системи як у початковому стані (у стиролі порівнянно з етиленом), так і в кінцевому. Але енергія спряження Ph з подвійним зв'язком є набагато меншою, ніж з неспареним електроном. Отже, тепловий ефект (у термодинамічній шкалі) реакції приєднання радикала до мономера при переході від етилену до стиролу збільшується. У перехідному стані енергія спряження фенільної групи з квазіалільним радикалом має проміжне значення між енергіями спряження в початковому та кінцевому станах, отже, енергія активації реакції приєднання CH_3^\bullet до мономера при переході від етилену до стиролу зменшується. Таким чином, ΔE та ΔQ змінюються антибатно, причому $[\Delta E]$ становить частину від $[\Delta Q]$, що є ще однією ілюстрацією правила Поляні (див. співвідношення (5.29)).

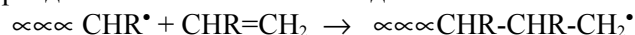
При взаємодії бензильного радикала ($R_1 = \text{Ph}$) з етиленом ($R_2 = \text{H}$) енергія спряження (гіперкон'югація) фенільної групи в кінцевому стані, де Ph -група відокремлена від неспареного електрона двома CH_2 -групами, набагато менша, ніж у початковому, і це веде до зменшення теплового ефекту при заміні в метильному радикалі водню на феніл. У перехідному стані енергія спряження теж зменшується порівняно з бензильним радикалом, і це веде до збільшення енергії активації при уведенні фенілу в метильний радикал. Отже, тут також спостерігаємо антибатну зміну енергії активації та теплового ефекту реакції і маємо, таким чином, ще одну ілюстрацію правила Поляні.

За відсутності гетероатомів ефект спряження дозволяє достатньо чітко пояснити вплив замісників (R_1 та R_2) у радикалі і мономері відповідно на процес радикальної полімеризації, зокрема, для сополімеризації, коли R_1 та R_2 належать різним частинкам.

При гомополімеризації $R_1=R_2=R$, позначаючи полімерний ланцюг через "∞∞∞", згідно з наведеною вище схемою взаємодії радикала з мономером маємо:



У наведеній схемі мономер приєднується до полімерного радикала так званим способом "голова до хвоста". При приєднанні за схемою "голова до голови" маємо:



Якщо вважати, що R - це фенільна група, то при цьому способі в кінцевому продукті втрачається структура бензильного радикала, отже, порівняно із схемою "голова до хвоста" тепловий ефект реакції зменшується на величину енергетичного ефекту спряження в бензильному радикалі, відповідно зростає енергія активації. Таким чином, енергетично вигідним є механізм "голова до хвоста", і це забезпечує регулярну будову полімеру, зокрема, полістиролу.

Реакції радикальної полімеризації в неполярних розчинах відбуваються між незарядженими частинками. Для них вплив розчинника (див. початок цього розділу) є незначним. Навпаки, для реакцій у полярних розчинах між зарядженими частинками (іони, дипольні молекули) велике значення має електростатична взаємодія, що суттєво переважає всі інші неелектростатичні сили (зазначимо, що вода має велику діелектричну сталу і є класичним полярним розчинником). Це ілюструється даними, наведеними в табл.2.

Згідно з даними, що наведені в табл.2, передекспоненціальні множники для реакцій між іонами одного знаку є аномально низькими, а для реакцій між іонами протилежного знаку дуже великими.

Спираючись на теорію перехідного стану, можна вважати, що вільна енергія активації ΔG^* отримує суттєвий внесок від електростатичної взаємодії ($\Delta G_{\text{ел}}^*$), тобто:

$$\Delta G^* = \Delta G_{\text{ел}}^* + \Delta G_0^* \quad (7.16)$$

Обчислимо $\Delta G_{\text{ел}}^*$, користуючись простою моделлю "наближених куль". Реагуючі іони A та B

мають заряди Z_A та Z_B . Отже, вони згідно із законом Кулона взаємодіють із такою силою:

$$f = \frac{Z_A Z_B e^2}{\epsilon r^2}, \quad (7.17),$$

де r - відстань між іонами; ϵ - діелектрична стала розчинника.

Таблиця 2. Передекспоненти (k_0) та ентропії активації (ΔS^*) для реакцій між іонами

Реагенти	k_0 , л/с моль	$\Delta S^*_{\text{екс}}$, Дж/моль К	$\Delta S^*_{\text{ел}}$, Дж/моль К
1 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O}_6)^{3+}] + \text{CNS}^- \rightarrow$	10^{19}	130	126
2 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow$	10^{17}	92	84
3 $\text{CH}_2\text{BrCOOCH}_3 + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow$	10^{14}	24	0
4 $\text{CH}_2\text{ClCOO}^- + \text{OH}^- \rightarrow$	$6 \cdot 10^{10}$	-50	-42
5 $\text{CH}_2\text{BrCOO}^- + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow$	10^9	-76	-84
6 $\text{S}_2\text{O}_4^{2-} + \text{S}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow$	$2 \cdot 10^4$	-172	-168

$\Delta G^*_{\text{ел}}$ дорівнює роботі утворення активного комплексу при зближенні іонів з нескінченності до деякої відстані d_{AB} :

$$\Delta G^*_{\text{ел}} = - \int_{\infty}^{d_{AB}} f(r) dr = - \frac{Z_A Z_B e^2}{\epsilon} \int_{\infty}^{d_{AB}} \frac{dr}{r^2} = - \frac{Z_A Z_B e^2}{\epsilon d_{AB}} \quad (7.18)$$

Позначаючи всі складові в константі швидкості, що не залежать від електростатичної взаємодії, через k_H , маємо:

$$\ln k = \ln k_H - \frac{Z_A Z_B e^2}{\epsilon d_{AB} k T} \quad (7.19)$$

З рівняння (7.19) видно, що в координатах $\ln k - 1/\epsilon$ маємо пряму лінію. Дійсно, як це видно з рис. 35, при взаємодії іонів $\text{BrCH}_2\text{COO}^-$ та $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ експериментальні точки добре відповідають лінійній залежності між $\lg k$ та $1/\epsilon$. Із збільшенням діелектричної сталої (зменшення $1/\epsilon$) константа швидкості зростає, бо при цьому зменшується сила відштовхування між однаково зарядженими іонами. З тангенса кута нахилу можна оцінити d_{AB} , що в даному випадку дорівнює 0,6 нм.

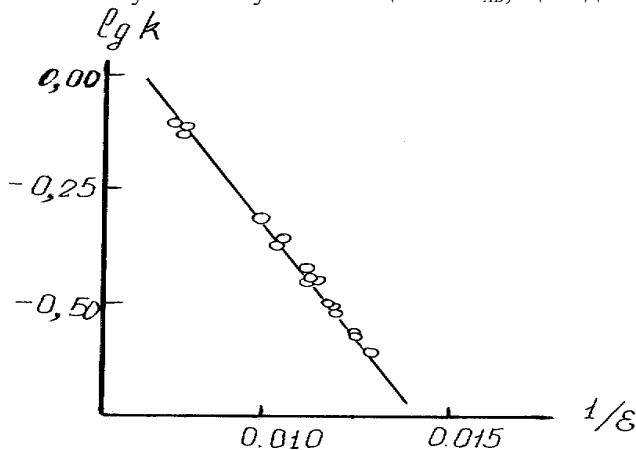


Рис.35. Залежність $\lg k$ від $1/\epsilon$ для реакції між іонами бромацетату та тіосульфату

Формула (7.18) надає можливість оцінити ентропію активації (ΔS^*), яка дорівнює (в

розрахунку на 1 моль):

$$\Delta S_{\text{ел}}^* = - \frac{d}{dT} \left(\Delta G_{\text{ел}}^* \right) = \left(\frac{Z_A Z_B e^2 N_a}{d_{AB}} \right) \frac{1}{\epsilon^2} \frac{d\epsilon}{dT}. \quad (7.20)$$

З експериментальних значень ϵ та $d\epsilon/dT$ для води та фундаментальних констант (e - заряд електрона, N_a - число Авогадро) та оцінки d_{AB} маємо:

$$\Delta S_{\text{ел}}^* = - A Z_A Z_B, \quad (7.21)$$

де A - стала величина (мінус з'являється у формулі (7.21) тому, що $d\epsilon/dT$ - від'ємна величина).

У табл.2 наведено розраховані за формулою (7.21) та експериментальні значення ентропії активації для реакцій між іонами. Непогане узгодження між $\Delta S_{\text{екс}}^*$ та $\Delta S_{\text{ел}}^*$ свідчить про те, що електростатичні сили в цьому випадку роблять вирішальний внесок в ентропію активації. Множник $e^{\Delta S^*/R}$ є пропорційним імовірності взаємодії між частинками. Природно, що для іонів протилежного знака імовірність взаємодії збільшується ($\Delta S^* \gg 0$), а для іонів однакового знака зменшується ($\Delta S^* \ll 0$) порівняно з електронейтральними частинками.

При зміні концентрації іонів c_i у розчині змінюється його іонна сила:

$$I = \sum_i c_i Z_i^2. \quad (7.22)$$

Іонна сила, згідно з теорією Дебая - Хюккеля, визначає коефіцієнт активності γ_i іона в розчині:

$$\lg \gamma_i = - A Z_i^2 \sqrt{I}. \quad (7.23)$$

Швидкість реакції між іонами A та B визначається їх концентраціями:

$$r = k c_A c_B. \quad (7.24)$$

Але константа рівноваги K^* між активними комплексами та реагентами визначається через активності ($a_i = \gamma_i c_i$), тобто:

$$K^* = \frac{a_{AB}^*}{a_A a_B} = \frac{c_{AB}^* \gamma_{AB}^*}{c_A c_B \gamma_A \gamma_B}. \quad (7.25)$$

Звідки:

$$c_{AB}^* = K^* \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB}^*} c_A c_B \quad (7.26)$$

Оскільки згідно з (5.1) швидкість r є пропорційною c_{AB}^* , то

$$k = k_{id} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB}^*} \quad (7.27)$$

У рівнянні (7.27), яке носить назву рівняння Бренстеда - Бьєрума, k_{id} - це значення константи швидкості за всіх $\gamma_i = 1$, тобто за $c_i = a_i$ (в ідеальному розчині).

Використовуючи рівняння (7.23), маємо з (7.27):

$$\lg \frac{k}{k_{id}} = A \sqrt{I} \left[(Z_A + Z_B)^2 - Z_A^2 - Z_B^2 \right] = 2A Z_A Z_B \sqrt{I}. \quad (7.28)$$

На рис.36 в координатах $\lg \frac{k}{k_{id}} - (I)^{1/2}$ нанесено дані для реакцій:

1. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+} + \text{Hg}^{2+} \rightarrow$
2. $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{J}^- \rightarrow$
3. $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{OH}^- \rightarrow$
4. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow$
5. $\text{Fe}^{2+} + [\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-} \rightarrow$

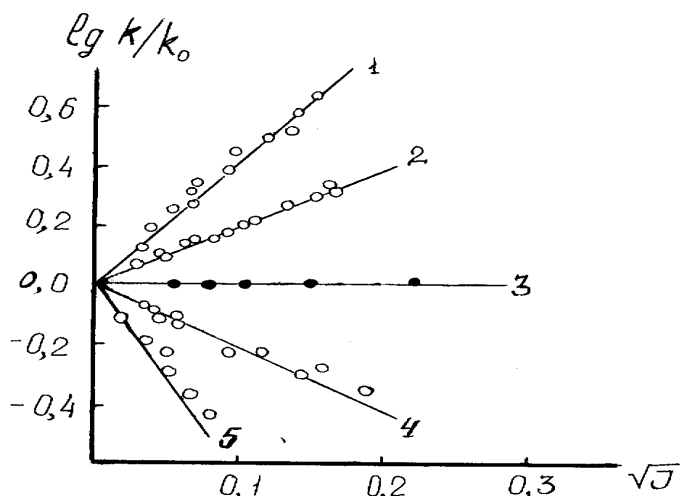


Рис.36. Зв'язок між константою швидкості реакцій між іонами та іонною силою розчину

З наведених на рис. 36 даних видно, що експериментальні точки добре відповідають теоретичним прямим. Для реакції між однойменно зарядженими іонами швидкість збільшується із зростанням іонної сили. Фізично це означає, що іонна атмосфера, яка утворюється навколо іона з іонів протилежного знака, за великих I більш ефективно екранує відповідний іон, і це зменшує відштовхування між однойменно зарядженими іонами. Для нейтральних частинок швидкість не залежить від іонної сили, а при взаємодії іонів протилежного знака зменшується із зростанням I .

Цікаву інформацію про механізм реакцій у розчинах можна отримати, вивчаючи швидкість реакції за різних тисків. З відомого термодинамічного співвідношення:

$$\left(\frac{dG}{dp} \right)_T = V \quad (7.29)$$

можна отримати рівняння, що описує залежність константи рівноваги від зовнішнього тиску:

$$\left(\frac{d \ln K}{dp} \right)_T = \frac{V}{RT} \quad (7.30)$$

Застосовуючи це рівняння до активного комплексу, маємо:

$$\left(\frac{d \ln k}{dp} \right)_T = \left(\frac{d \ln K^*}{dp} \right)_T = \frac{\Delta V^*}{RT} \quad (7.31)$$

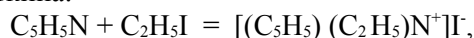
Величина ΔV^* має назву об'єму активації.

Інтегрування рівняння (7.31) дає:

$$\ln K = \ln k_\alpha - \frac{\Delta V^*}{RT} p, \quad (7.32)$$

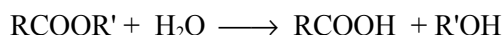
де k_α - константа швидкості за $p \rightarrow 0$, практично за $p = 1$ атм.

Як приклад залежності константи швидкості від тиску для реакцій в полярних розчинах можна навести реакцію Меншуткіна:

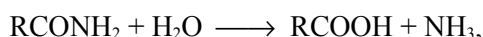


для якої ΔV^* - значна від'ємна величина ($-17 \text{ см}^3/\text{моль}$). Оскільки в реакції виникають заряджені частинки, то від'ємні значення ΔV^* можна пояснити впливом електростатичного поля створених іонів на полярний розчинник (ацетон). У виникаючих навколо іонів сольватних оболонках розчинник знаходиться у більш стисненому стані, ніж у середовищі розчинника. Зазначимо, що контракція (стиснення) молекул розчинника під впливом електростатичних сил впорядковує систему. Дійсно, для реакцій Меншуткіна характерними є великі від'ємні значення ентропії активації (ΔS^*).

Відносно великі від'ємні значення об'єму активації притаманні також реакціям гідролізу складних ефірів:



та амідів:



що, на перший погляд, не зрозуміло, бо це є реакції між нейтральними частинками. Проте виявляється, що такі реакції безпосередньо у воді перебігають дуже повільно, а для збільшення швидкості необхідно їх проводити у лужному або кислому середовищі. Таким чином, у лімітуючих

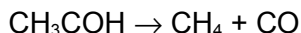
стадіях цих реакцій беруть участь іони OH^- або H^+ , які і створюють електростатичне поле, що діє на полярний розчинник - воду. Прискорення реакцій гідролізу іонами водню або гідроксилу є прикладом *гомогенного каталізу*, до розгляду якого переходимо в наступному розділі.

8. ГОМОГЕННИЙ КАТАЛІЗ

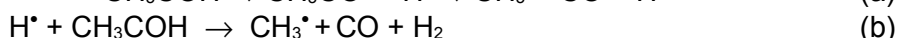
У ланцюгових процесах важливою є стадія ініціювання, яка в основному здійснюється за рахунок уведення в систему *ініціаторів*. Наприклад, ініціаторами реакцій вільнорадикальної полімеризації є нестійкі органічні сполуки: діазосполуки, органічні пероксиди тощо.

На відміну від ініціаторів, *каталізатори* прискорюють реакцію таким чином, що після (або в процесі) її проходження вони *регенеруються*.

Проілюструємо різницю між каталізатором та ініціатором на прикладі реакції розкладу ацетальдегіду:

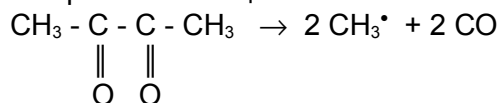


Ця реакція перебігає за ланцюговим механізмом:



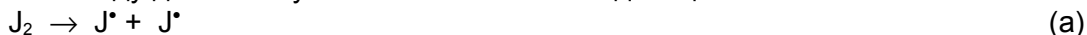
Основною елементарною реакцією є стадія (c), в ході якої утворюються обидва продукти та регенерується радикал CH_3^\bullet .

Ініціатор - нестійка органічна сполука, наприклад, біацетил, генерує радикали CH_3^\bullet за реакцією з малою енергією активації:



При цьому біацетил зникає як сполука і не регенерується.

По-іншому діє каталізатор, у ролі якого в цій реакції виступає пара йоду. Слабкий зв'язок між атомами йоду дає молекулі J_2 можливість легко дисоціювати на атоми:



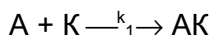
Далі перебігають такі реакції:



Отже, молекула J_2 після перебігу реакції регенерується.

Таким чином, *каталізатори* - це речовини, що прискорюють хімічну реакцію, беручи участь в елементарних стадіях хімічного процесу і регенеруючись у ході реакції. Саме явище прискорення хімічних реакцій таким шляхом має назву *каталізу*. У наведеному вище прикладі каталізатор та реагенти знаходилися в одній фазі. Цей приклад належить до гомогенного каталізу. Крім того існує *каталіз гетерогенний*, де процеси на межі розділу фаз є суттєвими, в основному, це каталіз твердими речовинами хімічних процесів у газовій та рідкій фазах. Гетерогенний каталіз розглядатиметься далі (розділ 10) після викладення основ фізичної хімії поверхневих явищ (розділ 9).

У механізмі каталізу характерною є так звана двоступінчаста схема, яку умовно можна зобразити таким чином:



Розглянемо застосування двостадійної схеми на конкретному прикладі окиснення SO_2 молекулярним киснем, що каталізується оксидами азоту.

Діоксид сірки погано окиснюється молекулярним киснем, але відносно легко

діоксидом азоту за реакцією:



Далі NO легко реокиснюється до NO₂ молекулярним киснем:



Кожна з цих стадій має набагато меншу енергію активації, ніж некаталітична реакція:



Схематично це наведено на рис.37. Двостадійний шлях через стадії (a) та (b) є більш ефективним, ніж некаталітичний одностадійний, що має дуже високу енергію активації.

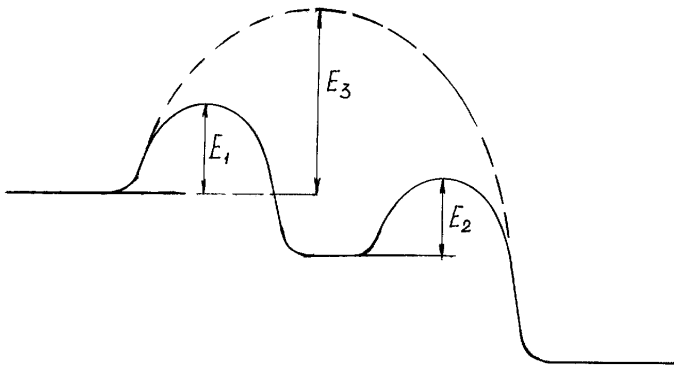
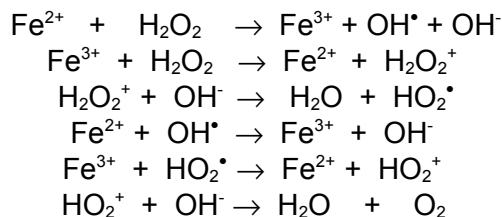


Рис.37. Енергетичний бар'єр для двостадійної каталітичної реакції

Таким чином, дія каталізатора в основному зводиться до того, що він надає реакції можливість перебігати іншим шляхом з набагато меншими потенціальними бар'єрами. При цьому каталізатор повинен знаходитися принаймні в двох станах. Для окисно-відновних реакцій, до яких належить реакція окиснення SO₂, це є різні ступені окиснення каталізатора. Наприклад, азот (в оксидах) по черзі міняє ступінь окиснення з (+2) до (+4) і зворотно. Таким чином, для участі в redox реакціях каталізатор повинен мати принаймні два відносно стабільні ступені окиснення. Наприклад, при розкладі пероксиду водню в розчині залізо, що має два ступеня окиснення (+2) та (+3), є добрим каталізатором цієї реакції на відміну від нікелю та кобальту, для яких характерним є лише один стабільний ступінь окиснення (+2).

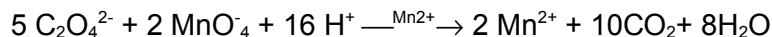
Механізм каталітичної дії іонів заліза на пероксид водню можна зобразити таким чином:



Залізо у ході реакції по черзі змінює свій ступінь окиснення.

Зазначимо, що іони заліза прискорюють розклад H₂O₂ у тисячу разів. У той самий час колоїдна платина збільшує швидкість цієї реакції в мільярд разів, а біологічний каталізатор - фермент каталаза аж у десять трильйонів разів.

Цікавим є випадок, коли каталізатор одночасно є продуктом реакції. Це явище має назву *автокаталізу*. До автокаталітичних відноситься окисно-відновна реакція окиснення оксалату перманганат-іоном, що каталізується іонами Mn²⁺, які одночасно є продуктом реакції:



MnO₄⁻ та C₂O₄²⁻ іони мають однакові заряди й відштовхуються один від одного, але при взаємодії MnO₄⁻ з Mn²⁺ утворюється іон Mn⁴⁺, який і окиснює оксалат. Щоб реакція почалася, треба в реакційну посудину внести невелику кількість каталізатора - Mn²⁺ або чекати, доки цей продукт утвориться за рахунок некаталітичної реакції.

Розглянемо кінетичну схему автокаталізу, де каталізатор і реагент входять до кінетичного рівняння в 1-му порядку:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)(d + x), \quad (8.1)$$

де a - початкова концентрація реагенту, d - каталізатора, $d + x$ - поточна концентрація продукту - каталізатора.

За відсутності деякої кількості каталізатора у початковому стані треба враховувати некаталітичний процес:

$$\frac{dx}{dt} = k_n(a - x) \quad (8.2)$$

Для двох паралельних процесів загальна швидкість дорівнює:

$$\begin{aligned} r &= \frac{dx}{dt} = k(a - x)(d + x) + k_n(a - x) = \\ &= k(a - x)\left(d + \frac{k_n}{k} + x\right) = k(a - x)(b + x) \end{aligned} \quad (8.3)$$

Вираз (8.3) є ідентичним формулі (8.1). Інтегрування рівняння (8.3) дає (див. схожі рівняння (1.26) та (1.27)):

$$\frac{1}{b + a} \ln \frac{(b + x)a}{(a - x)b} = kt \quad (8.4)$$

(початкові умови $x = 0$ за $t = 0$).

Розв'язуючи це рівняння відносно x , маємо:

$$x = \frac{ab[e^{(b+a)kt} - 1]}{a + be^{(b+a)kt}} \quad (8.5)$$

Оскільки практично завжди виконується умова $a \gg b$ (умова $k_n/k \ll 1$ виконується завжди, оскільки некаталітична реакція є набагато повільнішою, ніж каталітична, умову $d \ll a$ легко створити штучно), то (8.5) трохи спрощується:

$$x = \frac{ab(e^{akt} - 1)}{a + be^{akt}}. \quad (8.6)$$

Залежність концентрації продукту-каталізатора x від часу зображено на рис.38.

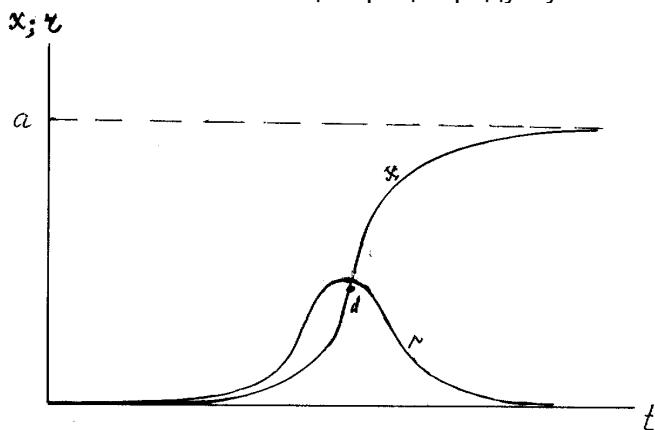


Рис.38. Залежність концентрації x та швидкості реакції r від часу для автокаталітичної реакції

Кінетична крива має S-подібний вигляд. Спочатку є індукційний період, потім різке зростання x , нарешті, коли значна частина реагенту прореагувала, крива асимптотично наближається до лінії $a = \text{const}$ (з рівняння (8.5) маємо за $t \rightarrow \infty$ $x \rightarrow a$). На тому самому графіку наведено залежність r (dx/dt) від часу. Точці перегину (d) на кривій $x = f(t)$ ($d^2x/dt^2 = 0$) відповідає точка максимуму на кривій $r = f(t)$ ($dr/dt = 0$).

Дійсно, за рівнянням (8.3) можна пересвідчитися в тому, що dx/dt проходить через максимум. За $x \rightarrow 0$ $dx/dt = kab$, але b є малою величиною, і далі виникає така ситуація, коли $a - x \cong a$, але $b + x \cong x$ (x суттєво перевищує b), отже, тут $dx/dt = kax$, і оскільки $x \gg b$, то dx/dt зростає. Далі за $x \rightarrow a$ $dx/dt \rightarrow 0$. З умови $dr/dt = 0$ неважко знайти $x_d = (a - b)/2 \cong a/2$.

До точки перегину можна вважати, що $e^{akt} \gg 1$, але оскільки $a \gg b$, то за відносно невеликих t у знаменнику (8.6) можна знехтувати другим членом. Це дає:

$$x = be^{kat}. \quad (8.7)$$

Тобто кількість каталізатора (продукту) на цьому етапі зростає експоненціально. Рівняння (8.7) корисно зіставити з рівнянням (6.41) для розгалужених ланцюгових процесів, де також кількість активних частинок (радикалів) зростала експоненціально, лавиноподібно. В обох випадках реалізується так званий "позитивний зворотний зв'язок", коли наслідок посилює причину, що його викликала. Зазначимо, що приклад "негативного зворотного зв'язку" надає принцип Ле-Шательє, коли система намагається ліквідувати наслідки зовнішньої дії.

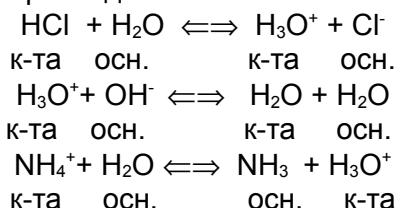
Реакції гомогенного каталізу - це в основному реакції в розчинах. Серед них поширеними є реакції, що каталізуються кислотами або основами. Прикладами таких реакцій є інверсія сахарози, мутаротація глюкози, омилення складних ефірів тощо.

Розглянемо механізми *кислотно-основного каталізу*, користуючись теорією кислот (основ) Бренстеда. Згідно з цією теорією кислота - це донор протонів, а основа - акцептор протонів. Для кожної кислоти є відповідна основа. Тобто існує рівновага:

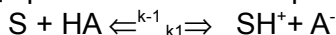


Наприклад: $\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$, $\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^-$, $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+$, $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}^+$ тощо.

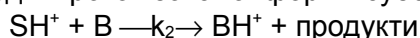
Ці напівреакції не існують окремо, а об'єднуються попарно з переносом протона від кислоти на відповідну основу. Наприклад:



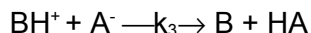
Механізм кислотно-основного каталізу розглянемо на прикладі дії кислоти НА. На першій стадії відбувається перехід протона з каталізатора на реагент (субстрат S):



Друга стадія - це взаємодія протонізованої форми субстрата (SH⁺) з розчинником (B)

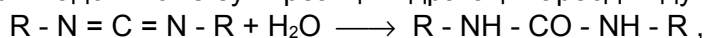


Нарешті, заключна стадія (регенерація) - це обмін протонами між каталізатором та розчинником:

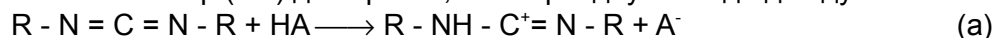


(якщо водні розчини, то B - це H₂O, а BH⁺ - H₃O⁺).

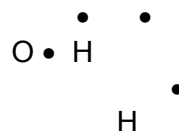
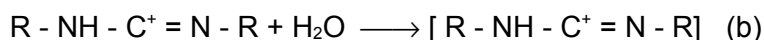
Конкретним прикладом може бути реакція гідратації карбодііміду:



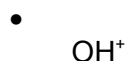
що іде повільно. Кислота-каталізатор (НА) дає протон, який приєднується до дііміду:



і робить цю молекулу зарядженою і реакційно здатною. До неї тепер легко приєднується молекула води, використовуючи неподілені пари електронів кисню:



Далі після перерозподілу зв'язків у проміжній сполуці від неї відщеплюється протон з регенерацією каталізатора:



Використовуючи наведений вище стехіометричний механізм та метод стаціонарних станів, маємо:

$$\frac{d_{\text{SH}^+}}{dt} = 0 = k_1 c_S c_{\text{HA}} - k_{-1} c_{\text{SH}^+} c_{\text{A}^-} - k_2 c_{\text{SH}^+} c_B, \text{ звідки}$$

$$c_{SH^+}^{стац} = \frac{k_1 c_S c_{HA}}{k_{-1} c_{A^-} + k_2 c_B}$$

Швидкість утворення продукту дорівнює:

$$r = k_2 c_{SH^+}^{стац} c_B = \frac{k_1 k_2 c_S c_{HA} c_B}{k_{-1} c_{A^-} + k_2 c_B} \quad (8.8)$$

Розглянемо різні варіанти. Якщо $k_{-1} c_{A^-} \gg k_2 c_B$, то в знаменнику (8.8) можна знехтувати величиною $k_2 c_B$, що дає:

$$r = \frac{k_1 k_2 c_S c_{HA} c_B}{k_{-1} c_{A^-}} = \frac{k_1 k_2 c_S c_{HA} c_B c_{BH^+}}{k_{-1} c_{A^-} c_{BH^+}} = k_2 K_1 K_3 c_S c_{BH^+} = k_{ef} c_S c_{BH^+} \quad (8.9)$$

Для водних розчинів:

$$r = k_{ef} c_S c_{H_3O^+} \quad (8.10)$$

Це так званий випадок *специфічного* кислотно-основного каталізу, коли катализатором виступає протон (приєднаний до молекули розчинника, наприклад, іон гідроксонію H_3O^+ у водних розчинах). Неважко пересвідчитися в тому, що активна проміжна частинка SH^+ (протонізована форма субстрату) у цьому випадку знаходиться у рівновазі (квазірівновага на 1-й стадії) з субстратом та катализатором. Лімітуюча стадія - взаємодія SH^+ з розчинником.

Другий варіант: $k_{-1} c_{A^-} \ll k_2 c_B$, що дає згідно з (8.8):

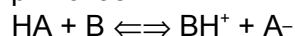
$$r = \frac{k_1 k_2 c_S c_{HA} c_B}{k_2 c_B} = k_1 c_{HA} c_S \quad (8.11)$$

Це так званий випадок *загального* кислотно-основного каталізу. Катализатором виступає кислота HA (або відповідна основа). Лімітуюча стадія - це взаємодія субстрату (S) з катализатором (HA).

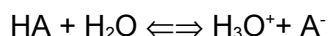
Для загального каталізу Бренстедом було встановлено емпіричним шляхом залежність між константою швидкості каталітичної реакції (тут k_1) та силою кислоти (основи), що визначається відповідною константою дисоціації (K_d):

$$K_d = \frac{c_{A^-} c_{H^+}}{c_{HA}} \quad (8.12)$$

Константа дисоціації фактично передає здатність кислоти (основи) передавати (брати) протон розчиннику, тобто відповідає рівновазі:



або для водних розчинів:



Концентрацію розчинника (наприклад, H_2O) в розчині можна для не дуже концентрованих розчинів вважати сталою величиною, отже вона входить в константу K_d .

Співвідношення Бренстеда має вигляд:

$$k = g (K_d)^\alpha, \quad (8.13)$$

де $0 < \alpha < 1$, g - деяка стала в ряду однотипних катализаторів (наприклад, в ряду однотипних кислот).

Таким чином, здатність катализатора - кислоти (HA) віддавати протон розчиннику (термодинамічний параметр - K_d) корелює із здатністю кислоти віддавати протон субстрату (кінетичний параметр, який у даному разі є константою швидкості (k_1) лімітуючої стадії - взаємодії субстрату з катализатором HA).

Співвідношенню (8.13) можна надати вигляд:

$$\ln k_i = \text{const} - \alpha \ln (K_d)_i, \quad (8.14)$$

або

$$\Delta \ln k_i = \alpha \Delta \ln (K_d)_i, \quad (8.15)$$

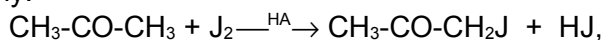
і далі:

$$\Delta (\Delta G^*) = \alpha \Delta (\Delta G^o). \quad (8.16)$$

Тобто зміна вільної енергії активації в ряду однотипних реакцій при утворенні активного комплексу (SH^+) складає частину ($0 < \alpha < 1$) зміни вільної енергії при переносі протона від HA до розчинника. Співвідношення Бренстеда (8.16) для вільних енергій є

ідентичним співвідношенню Полянї (5.29) для повних енергій і виступає своєрідним "містком" між кінетичними та термодинамічними параметрами.

Конкретний приклад, що ілюструє співвідношення Бренстеда, наведено на рис.39 для реакції йодування ацетону:



що каталізується відповідними органічними кислотами (НА).

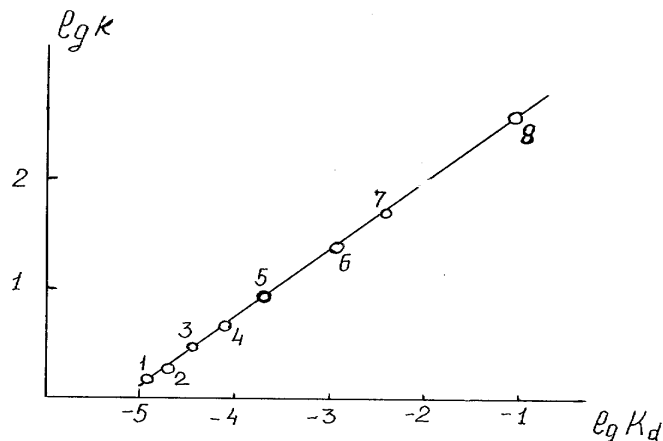


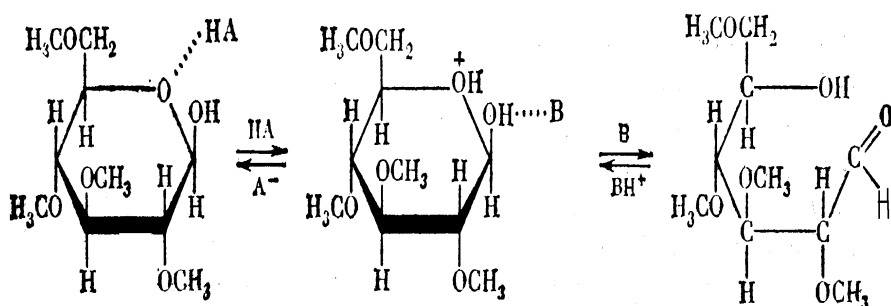
Рис.39. Співвідношення Бренстеда для каталізу кислотами:

1 - $(\text{CH}_3)_3\text{CCOOH}$; 2 - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$; 3 - CH_3COOH ; 4 - $\text{CH}_3\text{CHClCOOH}$;
5 - CH_2OHCOOH ; 6 - CH_2ClCOOH ; 7 - $\text{CH}_2\text{BrCHBrCOOH}$; 8 - CHCl_2COOH

Стехіометричний механізм цієї реакції було розглянуто у розділі 2 (кінетичне рівняння (2.28) дає 1-й порядок за ацетоном і 0-й за йодом), де було доведено, що лімітуюча стадія реакції йодування ацетону - це кето-енольне перетворення. Саме ця стадія прискорюється кислотою шляхом приєднання протона до СО-групи з наступним його відщепленням з CH_3 -групи.

Приєднання протона до молекули субстрату та наступне його відщеплення можуть відбуватися синхронно за так званим "пуш-пульним" механізмом.

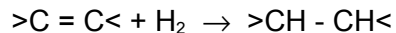
Проілюструємо дію цього механізму на реакції мутаротації тетраметилглюкози. Для цієї реакції було встановлено, що в неводних розчинах суміш кислоти (крезолу) та основи (піридину) діє набагато ефективніше, ніж кожен з каталізаторів (кислота або основа) окремо. Це пояснюється "пуш-пульним" механізмом, що схематично зображено на схемі:



Ще більш ефективним каталізатором реакції ізомеризації глюкози є оксипіридин. Цей каталізатор є біфункціональним і має кислотну та основну групи в метоположенні, що дає йому змогу ефективно діяти за "пуш-пульним" механізмом.

Важливим підрозділом гомогенного каталізу є каталіз розчиненими комплексами перехідних металів. Перехідні метали мають вакантні d-орбіталі, що надає можливість координації центральним іоном металу відповідних молекул субстратів. Оскільки на d-орбіталах можна розташувати різну кількість електронів, то для того ж самого металу можливі різні стабільні ступені окиснення та різні координаційні числа, що різко збільшує його потенціальні можливості бути застосованим як каталізатор для перехідного металу з відповідними лігандами.

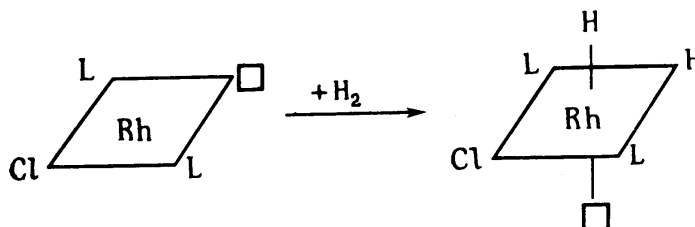
Розглянемо дію металокомплексних каталізаторів на прикладі реакцій гідратування олефінів:



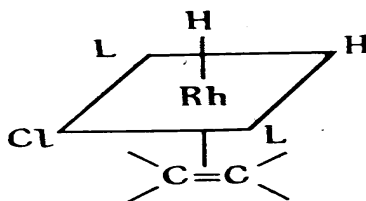
Конкретний приклад - це гідронування алкенів у неводних розчинах із застосуванням як каталізаторів комплексів родію - $RhClL_3$, де L - ароматичний третичний фосфін. Комплекс $RhClL_3$ має квадратну структуру, а для приєднання молекули водню з дисоціацією на атоми треба мати вакантні місця не в транс-, а в цис-положенні. Отже, першою стадією каталітичного процесу є рівноважна дисоціація комплексу з відщепленням одного з лігандів L:



Концентрація комплексу $RhClL_2$ є дуже низькою, але він має високу реакційну здатність і приєднує водень за схемою:



Отриманий комплекс є недобудованою октаедричною структурою, і на вакантне місце приєднується молекула алкену з утворенням так званого π - комплексу:



Розглянемо характер хімічного зв'язку у цьому π - комплексі згідно з моделлю Дьюара – Чатта - Дункансона (рис.40).

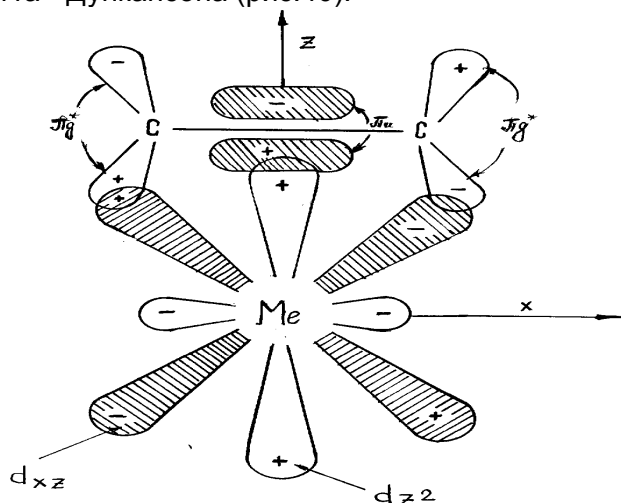
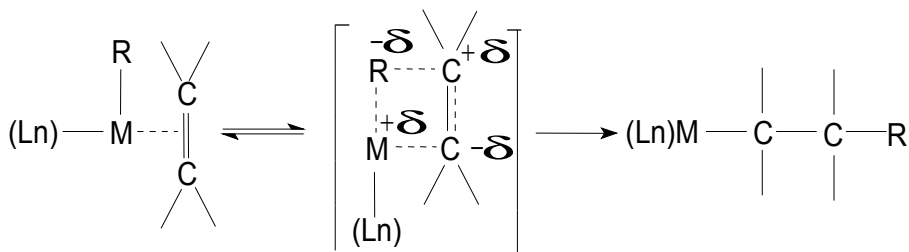


Рис.40. Хімічний зв'язок у π - комплексі алкену з перехідним металом

π -зв'язуюча орбіталь алкену перекривається з вакантною d_σ -орбіталлю центрального атома (d_z) з утворенням донорно-акцепторного зв'язку. При цьому відбувається перенесення електронної густини з алкену на метал, що веде до послаблення π -зв'язку в алкені, оскільки зменшується електронна густина на зв'язуючій π -МО. Вакантна π_g^* -антизв'язуюча орбіталь алкену перекривається із заповненою d_π -орбіталлю металу (d_{xz}) з утворенням дативного (зворотного донорно-акцепторного) зв'язку. При цьому відбувається перенесення електронної густини з металу на алкен, причому оскільки електрони потрапляють на антизв'язуючу молекулярну орбіталь алкену, то це також веде до послаблення π -зв'язку. Таким чином, координація молекули алкену до каталізатора - перехідного металу робить цю молекулу реакційно здатною по відношенню до розриву π -зв'язку.

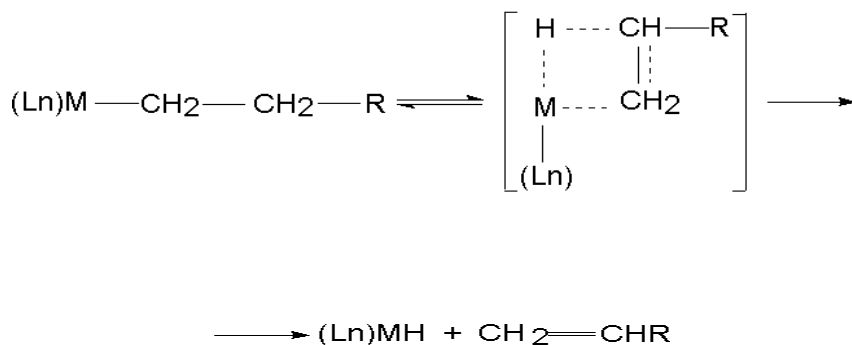
Наступна стадія - це процес укорінення субстрату за зв'язком метал - водень з

остаточним розривом π -зв'язку в алкені. Цей процес перебігає через утворення циклічної проміжної сполуки, за схемою:



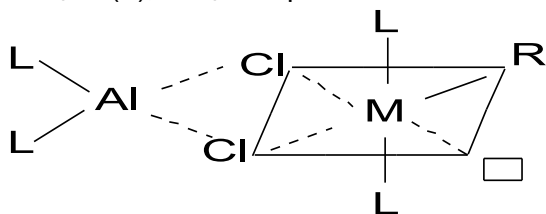
Алкілродієвий комплекс - дуже реакційно здатна частинка, він легко утворює молекулу алкану $>CH-CH<$ з регенерацією каталізатора до $RhClL_2$, який вступає в наступний цикл взаємодії з алкеном.

Схожий механізм мають реакції каталітичної полімеризації. На вакантне місце в комплексі приєднується молекула алкену, і далі вона укорінюється за зв'язком $M-R$, де M - атом металу, а R - атом водню або органічний радикал. Процес укорінення може повторюватися багаторазово зі збільшенням молекулярної маси радикала. Реакція закінчується процесом перенесення β -атома водню (β -елюмінівання), внаслідок якого органічний ліганд йде з комплексу разом з алкеновою групою, а β -атом водню з $C-H$ зв'язку в радикалі переходить на метал. Процес β -елюмінівання є фактично протилежним процесу укорінення і також відбувається через циклічну проміжну сполуку:



Якщо β -елімінування відбувається після двох актів зростання органічного ліганда, то процес закінчується димеризацією. При збільшенні швидкості укорінення порівняно з елімінуванням молекулярна маса полімеру зростає.

Було встановлено, що перехідні метали VIII групи сприяють перенесенню β -атома водню і, отже, вони є каталізаторами димеризації. Каталізатори полімеризації звичайно обирають з металів IV - VI груп періодичної системи. Зокрема, це так звані каталізатори полімеризації Циглера - Натта, які являють собою системи, що складаються на основі комплексних сполук титану та галогенідів алкілалюмінію. Вихідний комплекс титану - бісциклопентадієнілетилтитанхлорид має тетраедричну структуру без вакантних координаційних місць, що потрібні для активації молекул і каталізу. Але при приєднанні алкілгалогенідів алюмінію утворюється октаедрична структура з вакантним координаційним місцем (\square), як це зображено на схемі:



Тут R - алкіл або зростаючий ланцюг, M - атом перехідного металу (зокрема титану), L - відповідні ліганди.

Важливість існування координаційних вакансій у комплексному каталізаторі яскраво ілюструється так званим "темплатним" ефектом. Цей термін означає координацію декількох

молекул субстрату на одному каталітичному центрі, що потребує декількох вакансій на одному комплексі. Відомим прикладом є утворення циклооктатрієну з ацетилену на нікелевому каталізаторі. При цьому чотири молекули C_2H_2 координуються до одного центру (рис. 41,а). Блокада фосфіновим лігандом одного з координаційних місць веде до утворення бензолу замість циклооктатрієну (рис. 41,б), а блокада бідентатним лігандом (о-фенантроліном) двох вакансій взагалі інгібує реакцію (рис.41,в)

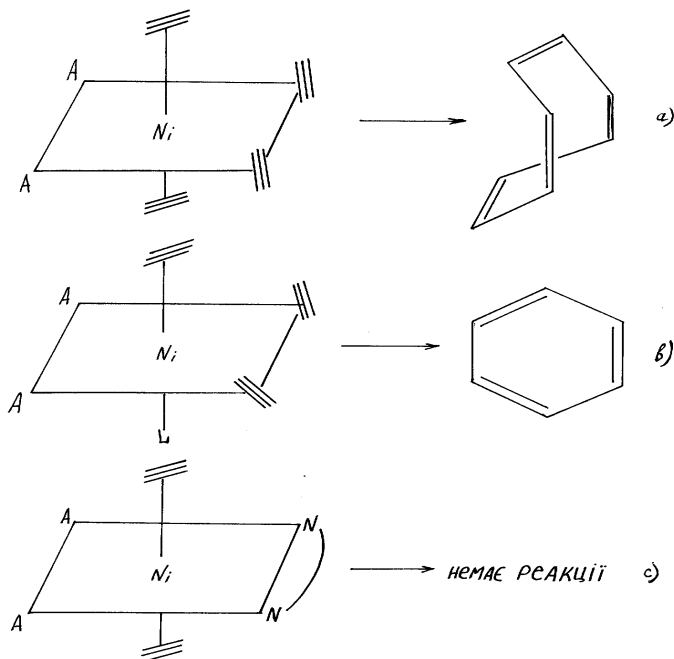


Рис.41. Темплатний ефект

Поняття *активний центр* чітко формулюється саме в металокомплексному каталізі й використовується далі в гетерогенному. Але для опанування гетерогенно-каталітичними процесами, що перебігають на межі розділу фаз, необхідно мати деякі відомості з фізичної хімії поверхневих явищ, що викладені в наступному розділі.

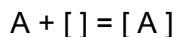
9. АДСОРБЦІЯ

У даному розділі обмежимося розглядом поверхневих явищ на межі розділу тверде тіло - газ. У цьому разі тверде тіло має назву *адсорбент*, а газ (пара), що концентрується на його поверхні, - *адсорбат*.

Розглянемо спочатку рівновагу адсорбції, яку можна зобразити таким чином:

адсорбат в газовій фазі + вільний активний центр на поверхні = адсорбат у поверхневому шарі,

або умовно:



Позначимо ступінь заповнення поверхні через θ .

$$\theta = \frac{a}{a_m}$$

(9.1)

де a - кількість адсорбату в поверхневому шарі, a_m - кількість адсорбату, що потрібна для покриття всього адсорбенту моношаром адсорбату.

Для константи рівноваги адсорбції K , згідно з Ленгмюром, маємо:

$$K = \frac{\theta}{(1 - \theta)p}$$

(9.2)

де p - тиск адсорбату в газовій фазі. Розв'язуючи рівняння (9.2) відносно θ , отримуємо:

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp} \quad (9.3)$$

З урахуванням (9.1) рівняння (9.3), що називається *ізотермою адсорбції Ленгмюра*, має вигляд:

$$a = a_m \frac{Kp}{1 + Kp} \quad (9.4)$$

Залежність a від p , що описується ізотермою Ленгмюра, наведено на рис.42.

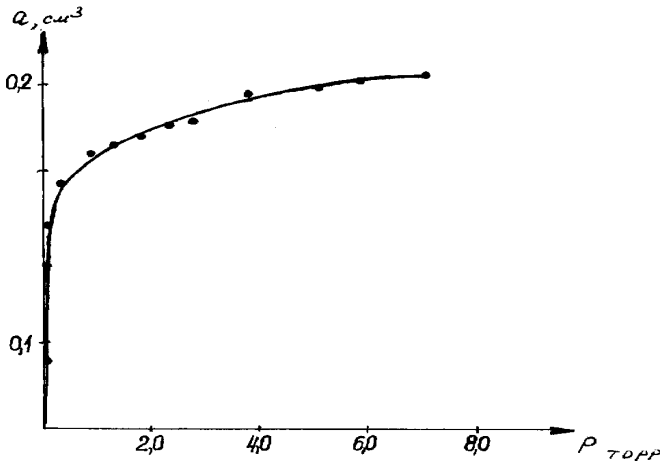


Рис. 42. Ізотерма адсорбції Ленгмюра (Kr на півці вуглецю)

Проаналізуємо рівняння (9.4). За малих p : $Kp \ll 1$ і

$$a = a_m K p \quad (9.5)$$

тобто між адсорбцією a та тиском p існує лінійний зв'язок. Ця область (I) має назву "область Генрі", а відповідне рівняння (9.5) - "ізотерма Генрі".

За великих тисків $Kp \gg 1$ і тоді $a = a_m$. Це область насичення (III), крива асимптотично наближається до прямої $a = a_m$

Ізотерма Ленгмюра описується двома параметрами (a_m та K). Її можна легко лінеаризувати. Лінеаризована форма рівняння (9.4) має вигляд:

$$\frac{p}{a} = \frac{1}{a_m K} + \frac{1}{a_m} p \quad (9.6)$$

Графічне зображення рівняння (9.6) наведено на рис. 43.

Величина a_m - це ємкість моношару в моль/г. Вона може бути використана для визначення питомої поверхні адсорбенту ($S_{\text{пит}}$):

$$S_{\text{пит}} = a_m N_a \omega \quad (9.7)$$

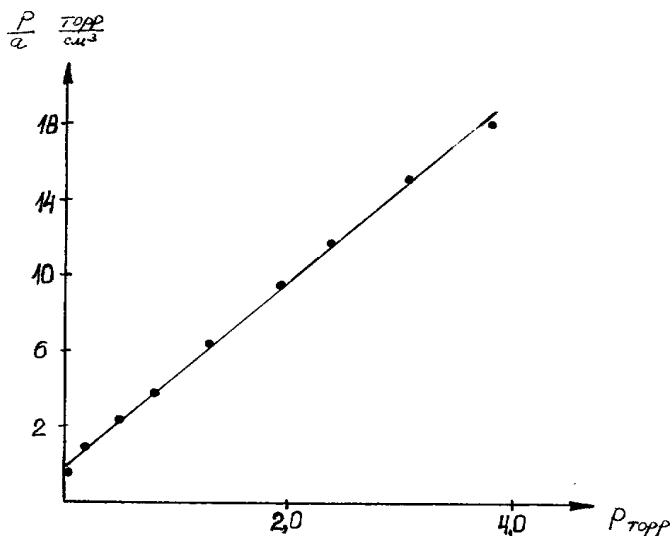


Рис.43. Лінеаризована форма рівняння Ленгмюра

де ω - "посадковий майданчик" – місце, що займає одна молекула адсорбату в поверхневому шарі в м^2 ; N_a - число Авогадро. Отже, $S_{\text{пит}}$ виражається в $\text{м}^2/\text{г}$. Є адсорбенти з дуже розвинутою поверхнею. Наприклад, активоване вугілля має 500-1000 $\text{м}^2/\text{г}$, алюмогель, силікагель - 200-300 $\text{м}^2/\text{г}$ тощо. Для багатьох адсорбатів ω становить $(10-20) \cdot 10^{-20} \text{м}^2$ і визначається в основному розміром молекул адсорбату. K - це константа рівноваги:

$$K = e^{-\Delta G^0/RT} = e^{\Delta S^0/R} e^{-\Delta H^0/RT} = b e^{q/RT} \quad (9.8)$$

де ΔH^0 - ентальпія адсорбції, $q = -\Delta H^0$ - теплота адсорбції в термохімічній шкалі, $\Delta S^0 = S_{[A]} - S_{A^{\text{газ}}}$.

Зміна ентропії при адсорбції майже завжди є від'ємною величиною, оскільки адсорбат в адсорбованому стані – більш впорядкована система, ніж адсорбат у газоподібному стані. Навіть якщо поверхневі шари адсорбата зберігають рухливість ("двовимірний газ"), адсорбат втрачає при адсорбції принаймні один ступінь вільності поступального руху. Для нерухомих шарів адсорбату система в адсорбованому стані є високо впорядкованою, відповідно, $S_{[A]}$ - дуже мала величина, отже, у цьому разі $\Delta S^0 \cong -S^{\text{газ}} \ll 0$.

За від'ємних значень ентропії адсорбції ΔS^0 вільна енергія адсорбції $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ може бути від'ємною величиною (а це, згідно з принципом Нернста, потрібно, щоб процес адсорбції відбувався самочинно) лише за умови $\Delta H^0 < 0$. Отже, адсорбція повинна бути екзотермічним процесом. Вона ефективно перебігає за низьких температур, коли вплив ентропійного фактора є незначним. Із зростанням температури рівновага зміщується у бік зворотного ендотермічного процесу - десорбції. Отже, прогрівання за високих температур надає можливість звільнити поверхню адсорбенту від адсорбованих частинок, "почистити" її.

Залежність кількості адсорбату від температури за фіксованого тиску (адсорбція водню на перехідних металах, наприклад, на нікелі) наведено на рис. 44. Це так звана *ізобара адсорбції*.

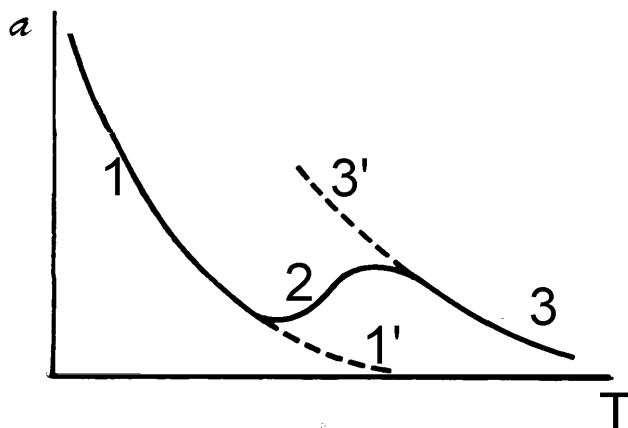


Рис. 44. Ізобара адсорбції

З рис. 44 видно, що залежність a від T має поліекстремальний характер. Це пов'язано з існуванням у даній системі двох форм адсорбції: *фізичної* та *хімічної* (хемосорбції).

Для фізичної адсорбції характерною є слабка взаємодія між адсорбатом та адсорбентом, в основному вона визначається силами Ван-дер-Ваальса. Це веде до незначних (за абсолютною величиною) теплот адсорбції (до 20 кДж/моль) і відносно вільної рухливості адсорбованих молекул. Фізична адсорбція не є активованою, тобто енергія активації адсорбції дорівнює нулю. Оскільки ΔH^0 - невелика величина, то фізична адсорбція здійснюється за досить низьких температур, з підвищенням температури інтенсивно йде десорбція (крива 1 на рис. 44). За відсутності хемосорбції (наприклад, адсорбція інертних газів) ізобара фізичної адсорбції асимптотично наближається до осі абсцис (крива 1').

Для хемосорбції є характерними міцні зв'язки (рухливість поверхневих шарів адсорбату є дуже малою) і, отже, великі значення ΔH^0 . Для десорбції хемосорбованих частинок потрібні високі температури (крива 3, рис. 44). Оскільки хемосорбція перебігає, як звичайна хімічна реакція, то вона є активованою, тобто для її перебігу потрібно подолання

потенціального бар'єру. Наявність високої енергії активації робить процес хемосорбції за низьких температур дуже повільним, отже, частина рівноважної кривої 33' для хемосорбції за низьких температур не реалізується.

Крива 2, що здійснює перехід з фізадсорбційної 1 гілки ізобари на хемосорбційну 3, не є рівноважною кривою. Вона визначається кінетикою процесу хемосорбції і відповідає зростанню швидкості хемосорбції із збільшенням температури.

Розглянемо на прикладі хемосорбції X_2 на перехідному металі природу потенціального бар'єра при хемосорбції. Це було зроблено вперше Леннард-Джонсом методом потенціальних кривих (рис. 45).

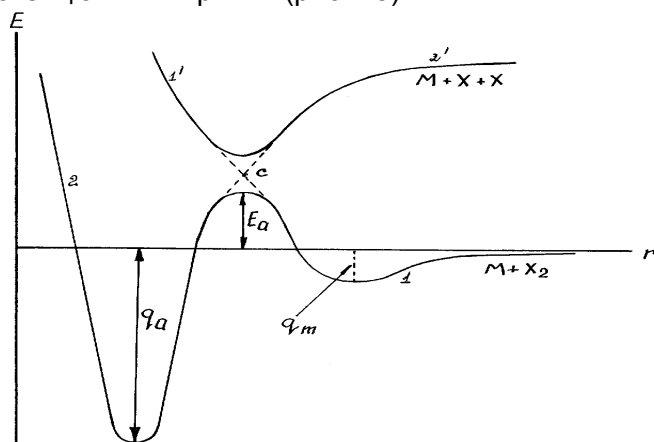


Рис.45. Потенціальні криві хемосорбції та ван-дер-ваальсової адсорбції

Крива 1 відповідає слабкій фізичній адсорбції з малою теплою адсорбції q_m і відносно великим ван-дер-ваальсовим радіусом r_m - відстанню між поверхнею і фізично адсорбованою частинкою. Крива 2 хемосорбції має глибокий мінімум, якому відповідає велика теплота адсорбції q_a . Положення мінімуму на осі абсцис визначає ковалентний радіус $r_m \gg r_a$.

За $r \rightarrow \infty$ крива 2 розташована значно вище кривої 1, відстань між ними дорівнює енергії дисоціації молекули X_2 на атоми. Навпаки, за малих r крива 2 знаходиться значно нижче кривої 1. Точка перетину цих кривих c визначає висоту потенціального бар'єра при адсорбції E_a . Потенціальний бар'єр для десорбції E_d є більшим на величину q_a , тобто (див. рівняння (4.6)):

$$E_d = E_a + q_a. \quad (9.9)$$

Таким чином, процес десорбції завжди має потенціальний бар'єр, навіть якщо адсорбція не є активованою і $E_a = 0$.

Коли хемосорбція відбувається з дисоціацією на атоми, то рівняння адсорбції Ленгмюра має інший вигляд. Дійсно, для дисоціативної хемосорбції $X_2 + 2[] \rightleftharpoons 2[X]$ маємо:

$$K = \frac{\theta^2}{(1 - \theta)^2 p} \quad (9.10)$$

Отже,

$$\theta = \frac{a}{a_m} = \frac{(Kp)^{1/2}}{1 + (Kp)^{1/2}} \quad (9.11)$$

За низьких тисків маємо з (9.11):

$$a = a_m (Kp)^{1/2}. \quad (9.12)$$

Для фізичної адсорбції характерним є утворення полімолекулярних шарів. Типові криві полімолекулярної адсорбції наведено на рис.46.

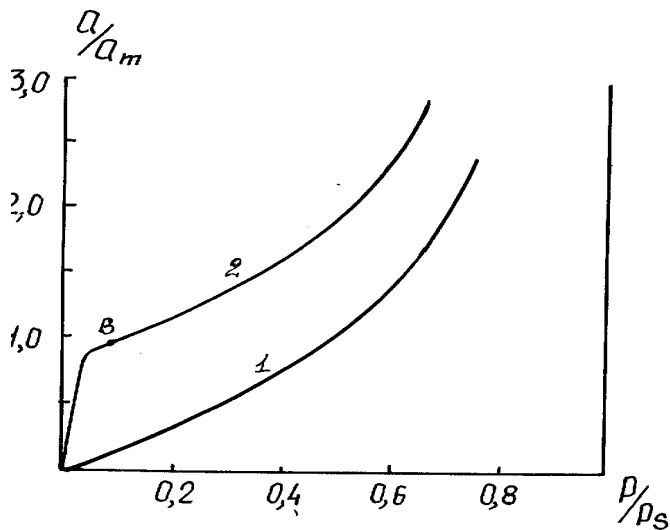


Рис.46. Ізотерми полімолекулярної адсорбції: 1- $c = 1$; 2- $c \gg 1$

За $p \rightarrow p_s$, де p_s - тиск насиченої пари адсорбату, адсорбція переходить у конденсацію пари ($a \rightarrow \infty$).

Теорію полімолекулярної адсорбції було розроблено трьома авторами: Брунауером, Емметом та Теллером (скорочено - БЕТ). Схематично полімолекулярну адсорбцію зображено на рис.47.

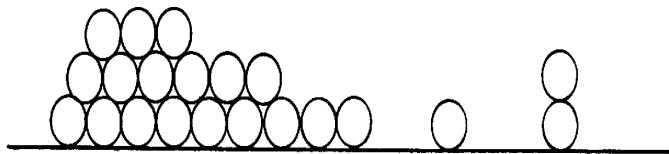


Рис.47 Схема полімолекулярної адсорбції

Позначимо через $\theta_1, \theta_2, \theta_3, \dots, \theta_i$, - частки поверхні, що припадають на моношар, подвійний, потрійний шари тощо. θ_0 - частка поверхні, що залишається вільною від адсорбату. Вважаємо, що між i -тим та $(i+1)$ шаром існує рівновага, що підкоряється рівнянню Ленгмюра, а саме:

$$K_1 = \frac{\theta_1}{p\theta_0}; \quad (9.13)$$

$$K_2 = \frac{\theta_2}{p\theta_1}; \quad (9.14)$$

$$K_{i+1} = \frac{\theta_{i+1}}{p\theta_i}. \quad (9.15)$$

З рівнянь (9.13) - (9.15) маємо:

$$\theta_1 = K_1 p \theta_0; \quad \theta_2 = K_2 p \theta_1; \quad \theta_3 = K_3 p \theta_2 \dots \quad (9.16)$$

Можна вважати, що адсорбція адсорбату на будь-якому шарі з адсорбату практично однакова, тобто починаючи з другого шару:

$$K_2 = K_3 = \dots = K_i. \quad (9.17)$$

При адсорбції адсорбату на адсорбату можна з великим ступенем точності вважати, що константа адсорбції дорівнює константі конденсації K_L того самого адсорбату, тобто:

$$K_i = K_L = \frac{1}{p_s} \quad (9.18)$$

Позначаючи

$$\frac{p}{p_s} = x \quad (9.19),$$

з рівняння (9.16) маємо:

$$\theta_2 = \theta_1 x; \quad \theta_3 = \theta_2 x = \theta_1 x^2; \quad \theta_4 = \theta_3 x = \theta_1 x^3 \dots \quad (9.20)$$

Загальна кількість адсорбату на поверхні адсорбенту дорівнює:

$$\begin{aligned} a &= a_m \theta_1 + 2a_m \theta_2 + 3a_m \theta_3 + \dots = a_m [\theta_1 + 2\theta_1 x + 3\theta_1 x^2 \dots] = \\ &= a_m \theta_1 [1 + 2x + 3x^2 + \dots] = a_m \theta_1 \frac{d}{dx} [1 + x + x^2 + x^3 + \dots] = \\ &= a_m \theta_1 \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{1-x} \right) = \frac{a_m \theta_1}{(1-x)^2}, \end{aligned} \quad (9.21)$$

де a_m - як і раніше, кількість адсорбату, що є необхідною для покриття адсорбенту моношаром.

Щоб виключити θ_i з рівняння (9.21), скористаємось тотожністю:

$$\theta_0 + \theta_1 + \theta_2 + \theta_3 + \dots + \theta_i + \dots = 1 \quad (9.22)$$

З урахуванням (9.16) та (9.20) маємо:

$$\begin{aligned} 1 &= \frac{\theta_1}{K_1 p} + \theta_1 + \theta_1 x + \theta_1 x^2 + \dots = \theta_1 \left[\frac{1}{K_1 p} + (1 + x + x^2 + \dots) \right] = \\ &= \theta_1 \left[\frac{1}{K_1 p} + \frac{1}{1-x} \right] = \theta_1 \frac{1-x + K_1 p}{K_1 p(1-x)}, \end{aligned} \quad (9.23)$$

З урахуванням (9.23) формула (9.21) набуває вигляду:

$$a = \frac{a_m}{(1-x)^2} \frac{K_1 p(1-x)}{(1-x + K_1 p)} = a_m \frac{K_1 p}{(1-x)(1-x + K_1 p)}, \quad (9.24)$$

Позначимо відношення константи рівноваги в першому шарі до будь-якої іншої константи через c , тобто:

$$\frac{K_1}{K_L} = c. \quad (9.25)$$

Звідки:

$$K_1 = c K_L = \frac{c}{p_s}. \quad (9.26)$$

Використовуючи (9.26) та (9.19), остаточно маємо з формули (9.24):

$$a = a_m \frac{c \frac{p}{p_s}}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right) \left(1 - \frac{p}{p_s} + c \frac{p}{p_s}\right)} = a_m \frac{c \frac{p}{p_s}}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right) \left(1 + (c-1) \frac{p}{p_s}\right)} \quad (9.27)$$

Рівняння (9.27) має назву *ізотерма адсорбції* БЕТ.

Проаналізуємо це рівняння. За $K_1 = K_L$ (коли адсорбція на поверхні адсорбату в моношарі за параметрами є близькою до адсорбції в інших шарах) маємо $c = 1$, що дає:

$$a = a_m \frac{\frac{p}{p_s}}{1 - \frac{p}{p_s}} = a_m \frac{p}{p_s - p}. \quad (9.28)$$

Це рівняння описує криву 1 (рис. 46), адсорбція (a) поступово зростає і за $p \rightarrow \infty$ $a \rightarrow \infty$.
За $p \ll p_s$

$$a = a_m p / p_s = a_m K_L p \quad (9.29).$$

Тобто, за дуже малих p виконується лінійна залежність - область Генрі.

За $K_1 \gg K_L$ $c \gg 1$ і

$$a = \frac{a_m c p / p_s}{(1 - p / p_s)(1 + c p / p_s)}. \quad (9.30)$$

За дуже малих p , коли $p/p_s \rightarrow 0$, маємо:

$$a = a_m c p / p_s = a_m K_1 p, \quad (9.31)$$

тобто тут також виконується лінійна залежність - ізотерма Генрі.

Далі, оскільки $c \gg 1$, виникає ситуація, коли $p/p_s \ll 1$, але добуток cp/p_s має один порядок з одиницею. Це дає:

$$a = \frac{a_m cp / p_s}{1 + cp / p_s} = a_m \frac{K_1 p}{1 + K_1 p} . \quad (9.32)$$

Рівняння (9.32) - це є ізотерма Ленгмюра. У цьому разі на кривій намічається полого ділянка насичення за $a \rightarrow a_m$, але вона повністю не реалізується, і величина a починає зростати за рахунок полімолекулярної адсорбції. За $p \rightarrow p_s$ крива прямує в нескінченність. Таким чином, у цьому разі ізотерма БЕТ описує S-подібну криву 2 (рис. 46). Точка В на цій кривій приблизно відповідає заповненню моношару.

Для визначення параметрів рівняння БЕТ його слід лінеаризувати. Лінеаризована форма ізотерми БЕТ має вигляд:

$$\frac{p}{a(p_s - p)} = \frac{1}{a_m c} + \frac{c - 1}{a_m c} p / p_s . \quad (9.33)$$

При розгляді як мономолекулярної, так і полімолекулярної адсорбції вважалося, що всі ділянки поверхні адсорбенту є однаковими за своєю адсорбційною здатністю, тобто поверхня адсорбенту є однорідною. Це припущення виправдовує себе не завжди. Критерієм однорідності поверхні є незалежність теплоти адсорбції від ступеня заповнення поверхні адсорбатом у моношарі. Для однорідної поверхні рівняння (9.8) дає:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} . \quad (9.34)$$

За фіксованого значення θ згідно з рівнянням (9.2) маємо:

$$\left(\frac{d \ln p}{dT} \right)_{\theta} = \frac{q_{\theta}}{RT^2} . \quad (9.35)$$

Величина q_{θ} має назву ізостеричної теплоти адсорбції (у термохімічній шкалі). Якщо вона не змінюється залежно від ступеня заповнення моношару, то це свідчить про те, що поверхня є однорідною.

Для неоднорідних поверхонь залежність q_{θ} від θ може бути різною. Розглянемо досить поширений випадок, коли теплота адсорбції лінійно зменшується із збільшенням θ , це так звана рівномірно-неоднорідна поверхня, для якої:

$$q_{\theta} = q_0 - C\theta . \quad (9.36)$$

У рівнянні (9.36) q_0 - це теплота адсорбції на місцях з максимальною адсорбційною здатністю за $\theta \rightarrow 0$, тобто на майже чистій поверхні. Стала C визначає інтервал неоднорідності й дорівнює:

$$C = q_0 - q_1 . \quad (9.37)$$

де q_1 - теплота адсорбції за $\theta \rightarrow 1$ за майже повністю заповненого моношару на місцях з мінімальною адсорбційною здатністю.

Підставляючи вираз (9.36) в рівняння (9.8), отримаємо для константи рівноваги на неоднорідній поверхні:

$$K_{\theta} = b e^{q_0 / RT} e^{-C\theta / RT} = K_0 e^{f\theta} . \quad (9.38)$$

При цьому вважається, що ентропія адсорбції не змінюється при переході від однієї ділянки неоднорідної поверхні до іншої. Параметр f характеризує ступінь неоднорідності поверхні і може бути значною величиною. Наприклад, для хемосорбції азоту на залізі маємо:

$$q_0 = 170 \text{ кДж/моль}, \quad q_1 = 84 \text{ кДж/моль}, \quad \text{отже, за } 300^{\circ}\text{C} \quad f = 18.$$

Вважаючи, що для кожної окремої i -тої ділянки $q_i = \text{const}$, і отже, виконується рівняння Ленгмюра (9.3), отримаємо для загального ступеня заповнення поверхні:

$$\theta = \sum_i \frac{n_i}{N} \theta_i = \sum_i \frac{n_i}{N} \frac{K_i p}{1 + K_i p} , \quad (9.39)$$

де n_i - кількість i -тих центрів, а N - загальна кількість центрів на поверхні адсорбенту.

У формулі (9.39) можна замінити Σ на \int , якщо вважати спектр теплот адсорбції квазібезперервним. Якщо також $K_i = K_{\theta}$, отримуємо згідно з (9.36) та (9.38):

$$\theta = \int_0^1 \frac{K_0 p e^{-f\theta}}{1 + K_0 p e^{-f\theta}} d\theta = \frac{1}{f} \int_{K_1 p}^{K_0 p} \frac{dy}{1+y} = \frac{1}{f} \ln \frac{1 + K_0 p}{1 + K_1 p} \quad (9.40)$$

Тут зроблено підстановку $y = K_0 p e^{-f\theta}$ і враховано, що $K_1 = K_0 e^{-f}$.

Рівняння (9.40) має назву *квазілогарифмічна ізотерма Тьомкіна*. Воно описує залежність ступеня заповнення поверхні адсорбатом від тиску за сталої температури на рівномірно неоднорідній поверхні. Це рівняння дає за $p \rightarrow 0$ $\theta \rightarrow 0$, а за $p \rightarrow \infty$ $K_0 p \gg 1$ та $K_1 p \gg 1$, отже,

$$\theta = \frac{1}{f} \ln \frac{K_0}{K_1} = 1.$$

За середніх ступенів заповнення, оскільки константа K_0 завжди є набагато більшою за константу K_1 , виконуються такі умови: $K_0 p \gg 1$, але $K_1 p \ll 1$, що дає:

$$\theta = \frac{1}{f} \ln(K_0 p). \quad (9.41)$$

Таким чином, в області середніх заповнень квазілогарифмічна ізотерма для рівномірно неоднорідної поверхні перетворюється на логарифмічну і в цій області суттєво відрізняється від ізотерми Ленгмюра, яка є характерною для однорідної поверхні.

Зазначимо, що за відносно низьких тисків квазілогарифмічна ізотерма, як і ізотерма Ленгмюра, перетворюється на ізотерму Генрі. Дійсно, нехтуючи $K_1 p$ порівняно з одиницею, розкладаємо $\ln(1 + K_0 p)$ в ряд, що дає:

$$\theta = \frac{K_0}{f} p. \quad (9.42)$$

Рівняннями (9.40) та похідними від нього (9.41) та (9.42) добре описується хемосорбція азоту на неоднорідній поверхні заліза та інші системи, для яких доведено, що поверхня є неоднорідною.

Фізичні причини неоднорідності поверхні можуть бути різними. Якщо обмежитися випадками, коли адсорбент є чистою речовиною, то неоднорідність має структурне походження. Мається на увазі, що реальні кристали завжди мають недосконалості, дефекти структури. Це можуть бути вакансії, дислокації, дефекти упаковки тощо, але головний внесок у неоднорідність поверхневого шару роблять нерівноважні грані, що виникають при утворенні кристалів. У монокристалах слід також враховувати поверхневі тераси та сходинки, а в полікрісталах - розупорядковані міжкристалічні межі.

Перейдемо тепер до розгляду кінетики адсорбції. Для однорідної поверхні швидкість адсорбції повинна визначатися кількістю зіткнень з поверхнею (в одиницю часу на одиницю поверхні), що дається формулою Кнудсена - Герца (3.34), тобто вона є пропорційною тиску адсорбату в газовій фазі. Це справедливо в припущенні, що після кожного зіткнення молекули адсорбату з поверхнею адсорбенту вона залишається в поверхневому шарі. Якщо розглядати адсорбцію в моношарі, то молекули повинні адсорбуватися лише на тій частці поверхні адсорбенту, що не зайнята в моношарі адсорбатом: $\theta_0 = 1 - \theta$. Крім того, слід враховувати, що процес адсорбції (хемосорбції) може мати відповідну енергію активації, про що йшлося вище. Отже, для швидкості адсорбції справедливим є співвідношення:

$$r_a = k_a P(1 - \theta), \quad (9.43)$$

де

$$k_a = (k_a)_0 e^{-E_a/RT}; \quad (9.44)$$

k_a - константа швидкості адсорбції; E_a - енергія активації адсорбції.

Відповідно для десорбції маємо:

$$r_d = k_d \theta = (k_d)_0 e^{-E_d/RT} \theta. \quad (9.45)$$

За рівноваги $r_a = r_d$, що дає:

$$k_a P(1 - \theta) = k_d \theta. \quad (9.46)$$

Розв'язування рівняння (9.46) відносно θ з урахуванням, що $k_a/k_d = K$ приводить до рівняння ізотерми Ленгмюра (9.3). Відповідно між енергіями активації адсорбції та десорбції існує співвідношення (9.9).

Для кінетики хемосорбції двохатомних молекул (N_2 , O_2 , H_2 тощо) справедливим є рівняння:

$$r_a = k_a \theta_o^2 P = k_a (1 - \theta)^2 P \quad (9.47)$$

та

$$r_d = k_d \theta^2. \quad (9.48)$$

Комбінація рівнянь (9.47) та (9.48) у рівноважному стані дає відповідні рівняння (9.10) та (9.11) для адсорбції з дисоціацією.

Для адсорбції на неоднорідній поверхні різні значення теплот хемосорбції повинні приводити до різних значень енергії активації на відповідних ділянках через співвідношення лінійності (5.29), яке в даному разі має вигляд:

$$\Delta E_a = -\alpha \Delta q_a. \quad (9.49)$$

Рівнянню (9.49) можна надати вигляд:

$$(E_\theta)_a + \alpha q_\theta = (E_o)_a + \alpha q_o = \text{const.} \quad (9.50)$$

Враховуючи рівняння (9.36), маємо для енергії активації на неоднорідній поверхні за довільного θ :

$$(E_\theta)_a = (E_o)_a + \alpha C\theta. \quad (9.51)$$

Отже, на рівномірно неоднорідній поверхні енергія активації адсорбції зростає із заповненням поверхні адсорбатом. Це веде до зменшення константи швидкості адсорбції і, відповідно, до гальмування процесу адсорбції на неоднорідній поверхні при переході до місць з меншою адсорбційною здатністю у міру заповнення поверхні адсорбатом. Таким чином, рівняння для константи швидкості адсорбції на неоднорідній поверхні має вигляд:

$$(k_\theta)_a = (k_o)_a e^{-\alpha C\theta / RT} = (k_o)_a e^{-\alpha f\theta}, \quad (9.52)$$

де $(k_o)_a$ - константа швидкості адсорбції на місцях з мінімальною енергією активації за $\theta \rightarrow 0$.

Для енергії активації десорбції з рівнянь (9.9), (9.37) та (9.50) маємо:

$$(E_\theta)_d = (E_o)_d - \beta C\theta, \quad (9.53),$$

де $\beta = 1 - \alpha$

Таким чином, енергія активації десорбції є максимальною на місцях з максимальною адсорбційною здатністю і поступово зменшується із заповненням неоднорідної поверхні адсорбатом. Відповідно для константи швидкості десорбції маємо:

$$(k_\theta)_d = (k_o)_d e^{\beta f\theta}. \quad (9.54)$$

Таким чином, на неоднорідній поверхні константа швидкості адсорбції експоненціально падає, а константа швидкості десорбції експоненціально зростає із збільшенням ступеня заповнення поверхні адсорбатом і поступового блокування місць з максимальною адсорбційною здатністю.

Відношення константи швидкості адсорбції до константи швидкості десорбції для неоднорідної поверхні дає, як і у випадку однорідної поверхні, константу рівноваги адсорбції, в чому неважко пересвідчитися, якщо поділити рівняння (9.52) на рівняння (9.54) і отримати рівняння (9.38) (з урахуванням, що $\alpha + \beta = 1$).

Вирази для швидкості адсорбції на однорідній поверхні (9.43) та (9.47) мають вигляд:

$$r_a = k_a P f(\theta), \quad (9.55),$$

причому k_a не залежить від θ .

Для неоднорідної поверхні константа швидкості адсорбції різко, експоненціально (див. рівняння (9.52)) залежить від ступеня заповнення поверхні адсорбатом. Цією залежністю від θ можна обмежитись і для швидкості адсорбції маємо:

$$r_a = (k_\theta)_a P = (k_o)_a P e^{-\alpha f\theta}. \quad (9.56)$$

Відповідний вираз для швидкості десорбції є таким:

$$r_d = (k_o)_d e^{\beta f\theta}. \quad (9.57)$$

Рівнянням (9.56) та (9.57) можна надати інший вигляд в області середніх заповнень поверхні адсорбенту адсорбатом, для яких на рівномірно неоднорідній поверхні виконується логарифмічна ізотерма адсорбції. Підставляючи в (9.56) та (9.57) значення θ з рівняння (9.41), маємо:

$$r_a = (k_{ef})_a P p^{-\alpha}; \quad (9.58)$$

$$r_d = (k_{ef})_d p^\beta, \quad (9.59)$$

де $(k_{ef})_a = (k_o)_a (K_o)^{-\alpha}$, $(k_{ef})_d = (k_o)_d (K_o)^\beta$; p - рівноважний тиск адсорбату, що відповідає

ступеню заповнення θ , а P - реальний тиск адсорбату в газовій фазі.

Адсорбція та десорбція - важливі стадії гетерогенно-каталітичних процесів, до розгляду яких переходимо в наступному розділі.

10. ГЕТЕРОГЕННИЙ КАТАЛІЗ

Гетерогенно-каталітичні реакції перебігають на межі розділу фаз. Звичайно гетерогенні каталізатори є твердими тілами, а реакційне середовище є рідиною (розчином) або газом.

При вивченні кінетики гетерогенно-каталітичних реакцій розрізняють кінетичну та дифузійну області перебігу реакції. До кінетичних відносяться адсорбційно-десорбційні процеси та реакції між адсорбованими частинками в поверхневому шарі. Для кінетичної області характерними є відносно високі енергії активації, тому кінетичні стадії є лімітуючими за відносно низьких температур. Дифузійні стадії мають невеликі енергії активації, особливо для газової фази, отже, вони стають лімітуючими за відносно високих температур. У координатах Арреніуса ($\ln k - 1/T$) при переході від кінетичної області до дифузійної спостерігається характерний ізлом, як це зображено на рис. 48.

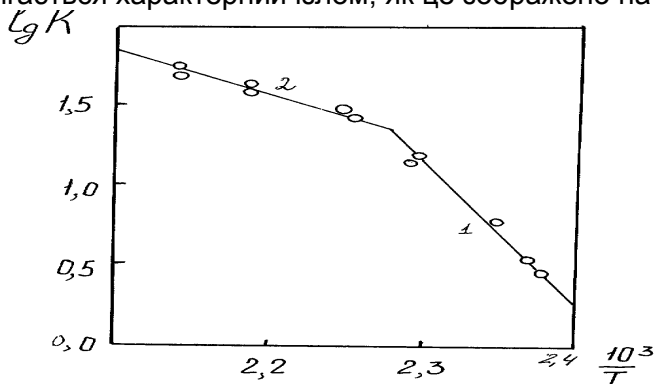
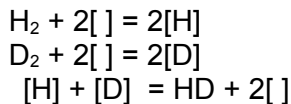


Рис.48. Кінетична (1) та дифузійна (2) області перебігу гетерогенно- каталітичної реакції

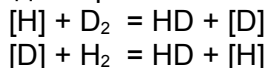
Якщо каталізатор є дуже пористим, особливо з малими радіусами пор, то лімітуючою може стати не зовнішня, а внутрішня (в порах) дифузія. Внутрішньодифузійного гальмування можна позбутися шляхом подрібнення гранул каталізатора. Далі розглядатимуться лише суто кінетичні закономірності гетерогенного каталізу (без дифузійних ускладень).

Ленгмюр та Хіншельвуд запропонували таку кінетичну схему: адсорбція всіх реагентів, далі реакція між адсорбованими частинками в поверхневому шарі і, нарешті, десорбція продуктів. За такою схемою, наприклад, може перебігати реакція ізотопного обміну водню з дейтерієм:



де $[H]$ та $[D]$ - адсорбовані атоми водню та дейтерію, відповідно; $[]$ - вільна ділянка поверхні адсорбенту.

Ріділ та Ілі запропонували більш гнучку кінетичну схему, згідно з якою адсорбовані частинки можуть реагувати не тільки між собою, але і з молекулами газової фази. Наприклад, для реакції ізотопного обміну водню з дейтерієм можливі такі елементарні процеси:



Таким чином, у схемі Ілі - Ріділа адсорбційні та десорбційні стадії існують не окремо, як у схемі Ленгмюра - Хіншельвуда, а об'єднуються з реакціями в поверхневому шарі.

Розглянуті вище кінетичні схеми відносяться до моделі однорідної поверхні каталізатора. Розглянемо деякі конкретні приклади кінетики та стехіометричного механізму

гетерогенно-каталітичних реакцій на однорідній поверхні каталізатора.

Реакція гідрування алкенів на перехідних металах (Ni, Pd, Pt тощо) відбувається через утворення відносно міцних поверхневих комплексів алкену з поверхнею каталізатора, водень за цих умов адсорбується слабо, і тому можна вважати, що він вступає в реакцію з газової фази. Отже, швидкість реакції гідрування є пропорційною тиску водню в газовій фазі та ступеня заповнення однорідної поверхні каталізатора хемосорбованим алкеном:

$$r = kP_{H_2} \theta_{C_2H_4}. \quad (10.1)$$

Вважаючи, що ступінь заповнення поверхні хемосорбованим алкеном є рівноважною і для однорідної поверхні виконується рівняння Ленгмюра (9.3), отримуємо:

$$r = K_a P_{H_2} \frac{K_a P_{H_2}}{1 + K_a P_{H_2}}. \quad (10.2)$$

За відносно низьких температур та високих тисків етилену маємо $KP_{C_2H_4} \gg 1$, і рівняння (10.2) перетворюється на таке:

$$r = kP_{H_2}. \quad (10.3)$$

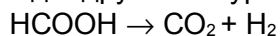
Воно відповідає взаємодії молекул водню з поверхнею каталізатора, яка є майже повністю заповненою міцно хемосорбованим етиленом. За малих тисків етилену та відносно високих температур $KP_{C_2H_4} \ll 1$ і рівняння (10.2) має вигляд:

$$r = kP_{H_2} KP_{C_2H_4} = k_{ef} P_{H_2} P_{C_2H_4}. \quad (10.4)$$

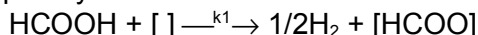
Рівняння (10.4) відповідає реакції на майже чистій поверхні адсорбенту між воднем та слабо хемосорбованим етиленом.

Величина K залежить не лише від температури, а й від природи поверхні каталізатора. Метали, що дуже міцно зв'язують алкен, не є добрими каталізаторами, тому що повільно перебігає процес гідрування хемосорбованого етилену. Цей випадок відповідає кінетичному рівнянню (10.3). Метали, які слабо взаємодіють з алкеном або взагалі не хемосорбують його, теж не є добрими каталізаторами, тому що в цьому разі загальний процес гальмується стадією активації алкену, поверхня каталізатора при цьому є майже вільною. Оптимальним є каталізатор з деякою проміжною міцністю зв'язку хемосорбованого етилену з поверхнею так, щоб ані стадія утворення проміжної поверхневої сполуки, ані стадія її гідрування не були лімітуючими. При цьому оптимальний ступінь заповнення поверхні проміжною хемосорбованою сполукою дорівнює половині ($\theta_{opt} = 1/2$). Для реакцій гідрування алкенів оптимальними каталізаторами серед перехідних металів є нікель та його аналоги - паладій та платина.

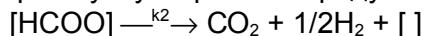
Викладена вище концепція про оптимальну міцність проміжних хемосорбованих частинок має назву *теорії проміжних поверхневих сполук*. Проілюструємо дію цієї теорії на реакції з відносно простою кінетикою - дегідруванні мурашиної кислоти:



Перша стадія цієї реакції - це взаємодія пари кислоти з металом- каталізатором з утворенням поверхневого форміату:



Далі відбувається розклад форміату з утворенням продуктів та регенерацією каталізатора:



Позначаючи через θ ступінь заповнення поверхні каталізатора поверхневим форміатом, маємо з умов стаціонарності:

$$\frac{d\theta}{dt} = 0 = k_1 P (1 - \theta) - k_2 \theta.$$

Звідки:

$$\theta_{стат} = \frac{k_1 P}{k_1 P + k_2}. \quad (10.5)$$

Для швидкості каталітичної реакції маємо:

$$r = k_2 \theta_{стат} = \frac{k_1 k_2 P}{k_1 P + k_2}. \quad (10.6)$$

Проаналізуємо рівняння (10.6) за різних співвідношень констант k_1 та k_2 . За $k_1 P \ll k_2$ маємо $r = k_1 P$ і $\theta \rightarrow 0$, тобто лімітуючою стадією є утворення поверхневого форміату, і

реакція перебігає на майже чистій поверхні каталізатора. За $k_1P \gg k_2$ маємо $r = k_2$ і $\theta \rightarrow 1$, тобто лімітуючою стадією є розклад форміату, і нулевий порядок відповідає майже повному заповненню поверхні форміатом. Очевидно, обидва крайні випадки не є оптимальними.

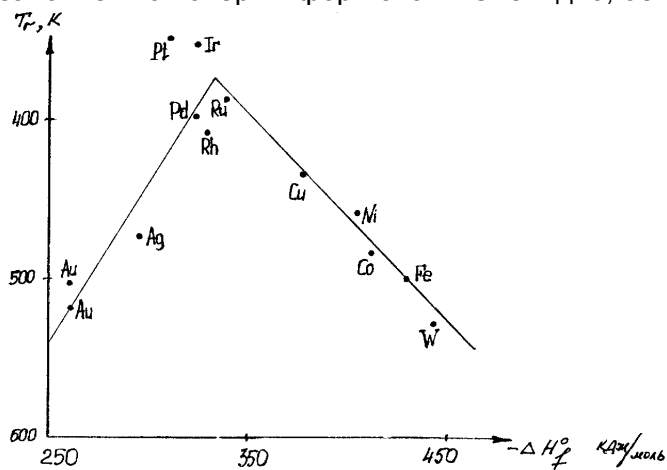
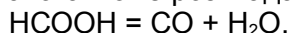


Рис.49. Вулканоподібна крива для реакції дегідрування НСООН

На рис.49 наведено залежність швидкості каталітичної реакції дегідрування мурашиної кислоти від теплоти утворення проміжного форміату, так звана "вулканоподібна" крива. На лівій гілці цієї кривої розташовані метали, що недостатньо міцно зв'язують форміати, на правій – ті, що утворюють занадто міцні поверхневі сполуки. Максимуму відповідає $k_1P = k_2$ і $\theta_{\text{опт}} = 1/2$, тобто лімітуюча стадія відсутня, і поверхня оптимального каталізатора заповнена поверхневим форміатом саме наполовину. Термін "оптимальний" тут використовується відносно активності каталізатора.

На прикладі реакції розкладу мурашиної кислоти можна проілюструвати ще одну властивість каталізатора - його вплив на *селективність* процесу. Крім вищезазначеного процесу дегідрування, мурашина кислота може розкладатися за схемою:



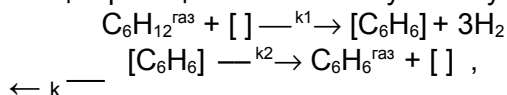
Якщо для прискорення дегідрування потрібні каталізатори - перехідні метали, то для прискорення реакції дегідратації потрібні каталізатори кислотно-основного типу, наприклад, Al_2O_3 . Обидва шляхи розкладу мурашиної кислоти є термодинамічно можливими, отже, можна регулювати напрямки реакції, тобто керувати селективністю процесу, використовуючи відповідні каталізатори.

Важливе значення проблема селективності має при окисненні органічних сполук. Замість глибокого окиснення до CO_2 та H_2O є можливість отримати цінні продукти неповного окиснення за допомогою каталізаторів м'якого селективного окиснення. Наприклад, шляхом м'якого окиснення етилену на срібному каталізаторі можна отримати оксид етилену.

У деяких випадках у кінетичних рівняннях гетерогенно-каталітичних реакцій спостерігаються від'ємні порядки за продуктами, тобто ці реакції гальмуються продуктами. Наприклад, реакція дегідрування циклогексану на нікелевому каталізаторі гальмується бензолом, і відповідне кінетичне рівняння має вигляд:

$$r = k \frac{P_{\text{C}_6\text{H}_{12}}}{P_{\text{C}_6\text{H}_6}}. \quad (10.7)$$

Розглянемо механізм цієї реакції. Його можна уявити у вигляді двостадійної схеми:



де $[]$ - вільне місце на поверхні каталізатора.

Вважається, що водень хемосорбується слабо і швидко переходить у газову фазу при взаємодії циклогексану з поверхнею каталізатора. Хемосорбований на поверхні бензол знаходиться в рівновазі з бензолом у газовій фазі (температури кипіння бензолу та циклогексану є значно нижчими за температури проведення реакції). Рівноважна стадія не може бути лімітуючою, отже, процес взаємодії циклогексану з поверхнею каталізатора є

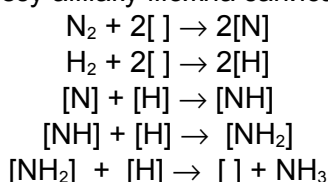
лімітуючою стадією, для якої маємо:

$$r = k_1 P_{C_6H_{12}} \theta_0 = \frac{k_1 P_{C_6H_{12}}}{1 + K_2 P_{C_6H_6}} \quad (10.8)$$

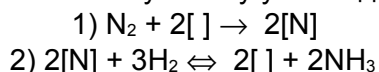
Частку поверхні каталізатора θ_0 , що не зайнята хемосорбованим бензолом, визначено за допомогою рівняння Ленгмюра (9.3). Якщо вважати, що бензол хемосорбується міцно, то $K_2 P_{C_6H_6} \gg 1$ і рівняння (10.8) збігається з емпіричним (10.7) за $k = k_1 / K_2$. Таким чином, міцна хемосорбція продукту (тут - бензолу) веде до гальмування гетерогенно-каталітичної реакції.

У реакції синтезу аміаку також спостерігається від'ємний порядок за продуктом (див. рівняння (2.7)), але аміак не хемосорбується у вигляді молекул на поверхні заліза та інших перехідних металів. Отже, причина гальмування реакції синтезу NH_3 аміаком полягає не в міцній хемосорбції продукту.

Розглянемо механізм каталітичного синтезу аміаку на перехідних металах. Азот і водень на поверхні цих каталізаторів хемосорбуються як у молекулярній, так і в атомарній формі. За відносно низьких температур переважає молекулярна форма, бо її утворення проходить з дуже малою енергією активації, дисоціативна форма при своєму утворенні потребує значної енергії активації, особливо для азоту, молекула якого є найміцнішою серед гомоядерних двохатомних молекул. Отже, за відносно високих температур азот та водень існують на поверхні каталізатора у вигляді атомів, які можуть реагувати один з одним з утворенням проміжних поверхневих сполук - хемосорбованих частинок імідів та амідів. На ці самі частинки перетворюється молекула аміаку при взаємодії з поверхнею, тобто молекула аміаку з поверхнею реагує (маються на увазі відносно великі температури) так само, як молекули водню і азоту - дисоціативно з відщепленням атомарно хемосорбованого водню. Отже, механізм каталітичного синтезу аміаку можна записати у вигляді таких стадій:



Усі стадії, крім першої, є оборотними і рівноважними, отже, їх усі можна об'єднати в одну квазірівноважну стадію адсорбційно-хімічної рівноваги і, таким чином, зобразити механізм гетерогенно-каталітичного синтезу аміаку у вигляді двостадійної схеми:



При адсорбції азоту на залізі (див. розділ 9) диференційна теплота адсорбції зменшується з заповненням поверхні лінійно, отже, поверхня залізного каталізатора є рівномірно неоднорідною, і для кінетики хемосорбції азоту можна застосувати рівняння (9.58):

$$r_a = k_a P_{N_2} p_{N_2}^{-\alpha} \quad (10.9)$$

Тут P_{N_2} - тиск азоту в газовій фазі, що не знаходиться в рівновазі з хемосорбованим азотом, а p_{N_2} - рівноважний тиск азоту. У даному разі величину p_{N_2} можна визначити через адсорбційно-хімічну рівновагу на другій стадії каталітичної реакції, що дає:

$$r = k_a P_{N_2} \left(\frac{P_{NH_3}^2}{K_2 P_{H_2}^3} \right)^{-\alpha} = k P_{H_2} \left(\frac{P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2} \right)^{\alpha} \quad (10.10)$$

Для зворотного процесу - розкладання аміаку лімітуючою є стадія десорбції хемосорбованого азоту (з рекомбінацією адсорбованих атомів азоту в молекулу). Використовуючи для кінетики десорбції на неоднорідній поверхні рівняння (9.59) і враховуючи адсорбційно-хімічну рівновагу на стадії взаємодії хемосорбованого азоту з воднем та аміаком газової фази, маємо:

$$r = k \left(\frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3} \right)^{\beta} \quad (10.11)$$

де $\beta = 1 - \alpha$.

За типового значення $\alpha = \beta = 0,5$ рівняння (10.10) та (10.11) переходять відповідно в наведені вище у розділі 2 рівняння (2.7) та (2.8). Таким чином, гальмування аміаком реакції синтезу аміаку та гальмування воднем реакції розкладу аміаку пов'язано з встановленням адсорбційно-хімічної рівноваги між хемосорбованим азотом та газоподібними воднем та аміаком.

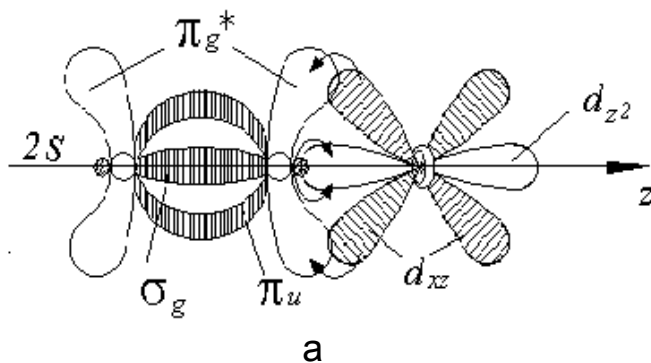
Для реакції синтезу аміаку теорія проміжних поверхневих сполук також надає можливості для пошуку оптимального каталізатора.

Для металів, що дуже міцно хемосорбують азот, енергія активації хемосорбції азоту згідно зі співвідношенням (9.49) повинна знижуватися, але, оскільки міцно хемосорбований азот погано гідрується воднем, то поверхню таких каталізаторів майже повністю заблоковано азотом, що гальмує загальний процес. До таких каталізаторів відносяться, наприклад, перехідні метали IV - VII груп періодичної системи, такі як Ti, Zr, V, Cr тощо.

Метали, що дуже слабо хемосорбують азот, або не можуть його хемосорбувати взагалі, також не є добрими каталізаторами внаслідок дуже високої енергії активації хемосорбції. Це такі метали, як Ag, Cu, Ni, Pt, Pd тощо. Оптимальними виявилися метали з проміжною здатністю до хемосорбування азоту - це Fe, Ru та Os. Зазначимо, що на оптимальних каталізаторах ступінь заповнення поверхні проміжною сполукою - хемосорбованим азотом приблизно дорівнює половині.

Метали, що є оптимальними для синтезу аміаку, мають частково заповнені d-орбіталі, і це має важливе значення при взаємодії молекулярного азоту в лімітуючій стадії з поверхнею каталізатора, точніше з її окремою ділянкою, яку Тейлор запропонував називати *активним центром*.

Розглянемо спочатку взаємодію молекули азоту з окремим атомом d-металу, наприклад, заліза. При цьому можливі дві орієнтації молекули азоту до атома перехідного металу: лінійна (рис. 50,а) та у вигляді π -комплексу (рис.50,б). Частково заповнені d-орбіталі надають можливість утворення як донорно-акцепторного зв'язку з переносом електронної густини з молекули азоту на вакантні d-орбіталі металу, так і дативного зв'язку - з переносом електронів з металу на вакантні антизв'язуючі молекулярні π -орбіталі молекули азоту. Характер дативного зв'язку в обох випадках (рис. 50 а і б) схожий, а в утворенні донорно-акцепторного зв'язку в лінійному комплексі бере участь неподілена пара електронів, а в π -комплексі електрони зв'язуючих молекулярних орбіталей N_2 .



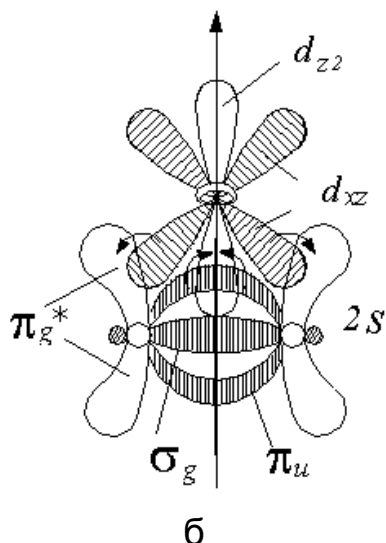


Рис. 50. Взаємодія молекули азоту з атомом перехідного металу:

а - лінійний комплекс; б - π -комплекс

Квантовохімічні розрахунки, що базуються на цих моделях, показують, що лінійний комплекс є енергетично вигіднішим, а в π -комплексі спостерігається більша дестабілізація зв'язку азот-азот в молекулі N_2 .

Отже, оптимальним повинен бути активний центр у поверхневому шарі каталізатора, який складається з групи атомів і має вигляд невеличкої западини молекулярного розміру. Така атомна група досить міцно тримає молекулу азоту і в той самий час ефективно дестабілізує зв'язок азот-азот. Це може бути вакансія в поверхневому шарі, вихід дислокації, а головним чином - наявність нещільно упакованих граней. Дійсно, збільшення дефектності полікристалічних металів - каталізаторів (Fe, Co, W, Re) веде до зростання їх каталітичної активності в реакції синтезу аміаку. На монокристалах Fe, W, що мають кубічну об'ємно центровану структуру, щільно упакована грань [110] не синтезує аміак і взагалі не хемосорбує азот, на відміну від нещільно упакованих граней [111], [100] та граней з високими індексами.

Якщо каталізатор працює в умовах високих температур з локальними перегрівками (наприклад, реакція синтезу аміаку є дуже екзотермічним процесом), то це веде до знищення дефектів, крім того внаслідок рекристалізації зменшується поверхня каталізатора. Усе це веде до зменшення як питомої (на одиницю межі розділу тверде тіло - газ), так і загальної активності каталізатора. Щоб запобігти цьому до каталізатора додають так звані структуроутворюючі *промотори*. Наприклад, для залізного каталізатора синтезу аміаку таким промотором є оксид алюмінію. Він розташовується у вигляді тонкої острівкової плівки в поверхневому шарі каталізатора і захищає його від рекристалізації, зберігаючи дефекти в поверхневому шарі.

Промотори, що впливають на питому активність, мають назву модифікуючих. Каталізатор Fe- Al_2O_3 можна модифікувати домішками оксидів лужних металів, наприклад, K_2O , додавання якого суттєво збільшує питому активність каталізатора.

Домішка, що зменшує питому активність, має назву *отрути*. Отруєння може бути оборотним чи необоротним. Сполуки, що містять сірку такі, як сірководень, меркаптани тощо, сполуки арсену, отруюють багато металічних каталізаторів необоротно. Прикладом оборотного отруєння може бути вплив пари води або молекулярного кисню на активність залізного каталізатора синтезу аміаку. Якщо після отруєння на каталізатор подавати азото-водневу суміш, що ретельно очищена від домішок води та кисню, то питома активність залізного каталізатора поступово зростає до величини, що передувала отруєнню. Слід зазначити, що звичайно вже дуже невелика кількість отрути суттєво впливає на активність каталізатора, що підтверджує концепцію активних центрів, тобто наявність на поверхні каталізатора окремих ділянок з підвищеною каталітичною активністю.

Одним із засобів захищення каталізаторів від рекристалізації, зберігання їх високорозвинутої поверхні є створення *нанесених каталізаторів*. Високодисперсні метали наносять на поверхню адсорбентів, що мають велику питому поверхню, розвинуту пористість і в той саме час ці носії є термостійкими і зберігають свої адсорбційно - структурні

характеристики за високих температур і за перегрівів. До таких носіїв відносяться алюмогель, силікагель, пемза, цеоліти, активоване вугілля тощо. Дуже поширеними є нанесені катализатори на основі платини, їх використовують у різних процесах гідрування та окиснення органічних сполук, наприклад, окиснення спиртів, гідрогенізації олефінів, дегідрогенізації та гідрогенізації циклопарафінів тощо. Нанесені на кізельгур нікель та кобальт використовують як катализатори реакції Фішера-Тропша, срібло на алюмогелі - для отримання оксиду етилену з етилену, палладій на різних носіях використовується в реакції окиснення монооксиду вуглецю тощо. Зазначимо, що кількість каталітично активного металу в нанесеному катализаторі становить лише декілька відсотків, що дозволяє економити дорогоцінні дефіцитні метали.

За дуже малих концентрацій нанесеного металу на поверхні носіїв знаходяться вже не мікрочастинки, а дуже невеличкі групи атомів, які Кобозев запропонував називати *ансамблями*. Він звернув увагу на те, що за збільшення кількості нанесеного металу на носії в області дуже малих концентрацій активність (A) нанесеного катализатора проходить через максимум, як це зображено на рис. 51.

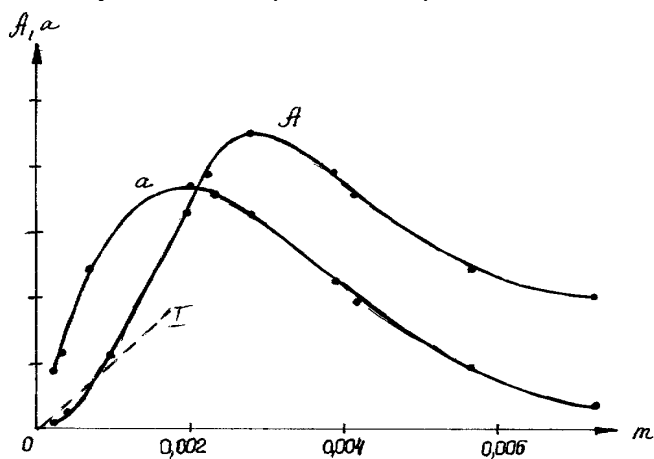


Рис. 51. Залежність активності (A) та питомої активності (a) нанесеного катализатора від кількості (m) нанесеного металу

Якби каталітична реакція була індиферентна до виду активних центрів - ансамблів, то активність нанесеного катализатора була б пропорційною кількості каталітично активної маси (цьому випадку відповідає пряма I на рис. 51). Наявність максимуму свідчить про те, що носіями каталітичної активності є ансамблі певного розміру, які складаються з певної кількості атомів - k . Інакше кажучи, якщо позначити активність i -того ансамблю через r_i , то всі r_i прямують до нуля за $i \neq k$.

Запропонована Кобозевим *теорія ансамблів* надає можливість обчислити величину k з експериментальних даних. Вважається, що на поверхні носія є певні комірки - області міграції, в кожній з яких є певна кількість атомів k , що складають k -атомний ансамбль. Між комірками існують бар'єри, що не дозволяють атомам переходити з однієї області міграції до іншої.

Розподілення атомів каталітично активного металу по комірках визначається законами статистики. Оскільки концентрація нанесеного металу є дуже малою, то в цьому разі можна застосувати закон рідкісних подій - розподілення Пуассона. Згідно з цим розподіленням імовірність утворення k -атомного ансамблю p_k дорівнює:

$$p_k = \frac{v^k}{k!} e^{-v} \quad (10.12)$$

де v - середня кількість атомів у комірці.

Величина v пов'язана з масою m нанесеного металу простим співвідношенням:

$$m = v N m_a = \text{const}, \quad (10.13)$$

де N - кількість комірок на поверхні носія, m_a - маса атома металу.

Активність A нанесеного катализатора, що містить ансамблі з k атомів, дорівнює:

$$A = r_k p_k. \quad (10.14)$$

Положення максимуму на кривій залежності A від m визначається умовою $dA/dm = 0$. Оскільки m є пропорційною v , а $A - p_k$, то ця умова переходить у $dp_k/dv = 0$. Згідно з цією умовою з рівняння (10.12) маємо:

$$v_A^{max} = k. \quad (10.15)$$

Проте з графіка залежності A від m (рис.51) маємо не v_A^{max} , а лише пропорційну їй величину m_A^{max} . Додатково можна використати положення максимуму залежності від маси нанесеного металу питомої активності a , що визначається відношенням A до m . Отже, маємо:

$$a = \frac{A}{m} = \frac{r_k P_k}{v N m_A} = \text{const} \frac{v^{k-1}}{k!} e^{-v}, \quad (10.16)$$

і з умов $da/dm = 0$ і, відповідно, $da/dv = 0$ знаходимо:

$$v_a^{max} = k - 1 \quad (10.17)$$

З рівностей (10.15), (10.17) та (10.13) легко знайти:

$$k = \frac{v_A^{max}}{v_A^{max} - v_a^{max}} = \frac{m_A^{max}}{m_A^{max} - m_a^{max}}. \quad (10.18)$$

Дослідження активності нанесених каталізаторів у реакціях різного типу показало, що реакції гідрування - дегідрування перебігають на двохатомних ансамблях, у реакціях окиснення типове значення $k = 1$ (зазначимо, що в цьому разі $m_a^{max} = 0$, тобто, на кривій $a = f(m)$ максимум збігається з віссю ординат), для реакції синтезу аміаку теорія ансамблів дає $k = 3$. Таким чином, теорія Кобозєва дозволяє визначити кількість атомів, що складають активний центр.

Дауден поширив ідеї Кобозєва на каталітичні властивості гомогенних металічних сплавів. Згідно із моделлю Даудена, сплав є статистичною сукупністю ансамблів різного складу. Якщо в бінарному сплаві (AB) існують ансамблі з n атомів, що містять m атомів певного компоненту A , то імовірність (P_n^m) утворення таких ансамблів дається біноміальним розподіленням:

$$P_n^m = C_n^m x_A^m (1 - x_A)^{n-m}, \quad (10.19)$$

де x_A - мольна частка компоненту A у сплаві.

Якщо в деякій реакції переважно працюють ансамблі певного складу, що містять m атомів компоненту A , то каталітична активність є пропорційною P_n^m , і на кривій залежності активності від складу сплава з'являється максимум, положення якого на осі абсцис визначається співвідношенням:

$$x_A^{max} = m / n. \quad (10.20)$$

За $m = n$, тобто, якщо максимальну активність мають ансамблі, що складаються з атомів лише одного сорту, активність пропорційна:

$$P_n = x_A^n. \quad (10.21)$$

У цьому разі можна знайти n , побудувавши графік в координатах: $\lg A - \lg x_A$.

Подібна ситуація реалізується, наприклад, при проведенні реакції синтезу аміаку на Fe-Ni сплавах, де нікель є інертним у каталізі компонентом. Оцінка величини n з експериментальних даних з каталітичної активності Fe-Ni сплавів в області гомогенності дала для n значення п'ять-сім атомів, що непогано збігається з даними, отриманими за теорією Кобозєва для нанесених каталізаторів в області дуже малих концентрацій заліза і підтверджує висловлену вище думку про те, що активним центром у реакції синтезу аміаку є певна група атомів у поверхневому шарі каталізатора.

Для Fe-Co каталізаторів реакції синтезу аміаку на залежності активність - склад існує максимум за $x_{Co} = 0,15$, тобто оптимальними є ансамблі складу Fe_6Co . Саме наявність таких частинок, згідно з даними з електропровідності цих сплавів, забезпечує максимальну провідність цих сплавів на d - підрівні. Це свідчить про важливу роль d -орбіталей в реакції синтезу аміаку і підтверджує справедливість наведеної вище моделі взаємодії молекули азоту з d -орбіталами активного багатоатомного центру.

Співвідношення (10.20) можна використати для передбачення оптимального складу каталізатора-сплава, якщо є міркування відносно складу активного ансамблю.

Наприклад, у реакції окиснення монооксиду вуглецю молекулярним киснем

необхідною стадією є хемосорбція CO. Було виявлено, що багатоцентрова, "місткова" форма хемосорбції монооксиду вуглецю є міцною, хемосорбовані в такій формі молекули CO блокують поверхню каталізатора і гальмують процес окиснення CO. Така форма є характерною для каталізаторів - перехідних металів: Pd, Pt, Ni тощо. Якщо брати сплави цих металів з металом, що не хемосорбує монооксид вуглецю, а хемосорбує лише кисень, наприклад, із сріблом, то можна прийти до висновку, що оптимальними повинні бути ансамблі, в яких окремий атом перехідного металу, зокрема, паладію, знаходиться в оточенні атомів срібла. Це виключає міцну багатоцентрову хемосорбцію монооксиду вуглецю, бо CO на цих ансамблях може хемосорбуватися лише у слабкій одноточковій формі, що сприяє каталізу. Таким чином, $m = 1$, і, знаходячи $n = 9-10$ з структурних кристалохімічних даних, маємо згідно з формулою (10.20) $x_{Pd}^{opt} = 0,10 - 0,11$. Експериментальні дослідження виявили, що найбільш активні паладій-срібні каталізатори окиснення монооксиду вуглецю містять від 5 до 15% (мол.) Pd, що добре узгоджується з передбаченим значенням x_{Pd}^{opt} .

Чим складнішими є молекули реагентів та продуктів, тим більше значення має відповідність між структурами реагентів та поверхневого шару каталізатора. Одним з перших на це звернув увагу Баландін у своїй *мультиплетній теорії каталізу*. Теорія Баландіна базується на принципах *енергетичної* та *геометричної відповідності*. Принцип енергетичної відповідності в цій теорії збігається з подібним принципом теорії проміжних сполук. Так само, як і проміжна поверхнева сполука, "мультиплетний комплекс" повинен мати деяку оптимальну енергію зв'язку з поверхнею каталізатора. Оптимум зв'язку мультиплетного комплексу з каталізатором знаходиться шляхом побудови "вулканоподібних кривих" аналогічно тому, як це зроблено на рис. 49.

Згідно з принципом геометричної відповідності легкість перебігу каталітичної реакції залежить від просторового співвідношення між будовою активного центру на поверхні каталізатора і геометричними параметрами тієї частини молекули, що перетворюється у ході реакції (ця частина молекули в мультиплетній теорії має назву "індексної групи"). Геометрична відповідність повинна обумовлювати мінімальну напругу зв'язків, що залишаються в молекулі при адсорбції або виникають при взаємодії молекули з поверхнею.

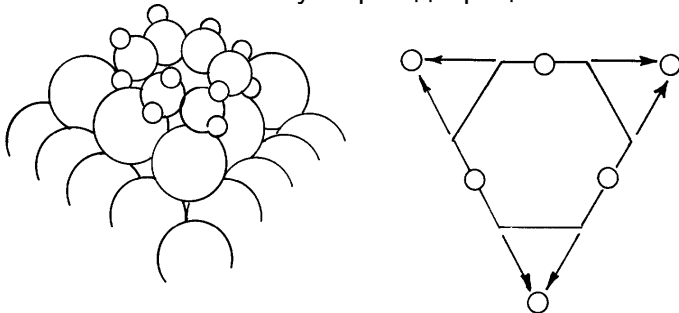


Рис.52. Утворення секстетного комплексу при дегідуванні циклогексану

Наприклад, для реакції дегідування циклогексану в мультиплетній теорії припускається утворення секстетного комплексу за участю шести атомів поверхні каталізатора, як це наведено на рис. 52. Згідно з цією схемою, активними каталізаторами повинні бути метали, що мають відповідну симетрію граней, а саме метали, що кристалізуються в кубічній гранецентрованій структурі (грань [111]) та в гексагональній щільній упаковці (грань [1000]). Дійсно, метали, що кристалізуються в кубічній об'ємно центрованій структурі, наприклад, залізо або вольфрам, погано каталізують реакцію дегідування циклогексану, бо не мають граней відповідної симетрії.

Крім відповідності в симетрії, принцип геометричної відповідності вимагає певних міжатомних відстаней у кристалічних ґратках каталізатора (у даному разі ці відстані повинні знаходитися в межах $2,5 - 2,8 \text{ \AA}$), які б відповідали певним міжатомним відстаням у молекулах реагентів та продуктів.

Слід зазначити, що принцип геометричної відповідності має велике значення у *ферментативному каталізі* і є одним з найважливіших факторів високої активності та селективності біологічних каталізаторів - ферментів. За образним висловлюванням Фішера "фермент підходить до субстрату, як ключ до замка". Зазначимо, що жива природа протягом своєї еволюції створила біологічні каталізатори, які за своєю активністю та селективністю

набагато перевищують штучні гомогенні та гетерогенні каталізатори, проте викладання кінетики та механізму ферментативного каталізу виходить за межі цього посібника і належить до біохімії.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Курс физической химии: В 2 т. /Под ред. Я.И. Герасимова. –М., 1973.
2. Яцимирський В.К. Фізична хімія рівноважних систем. – К., 1992.
3. Эммануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. – М., 1984.
4. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. – М., 1988.
5. Лейдлер К. Кинетика органических реакций. – М., 1988.
6. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. – М., 1979.
7. Томас Дж., Томас У. Гетерогенный катализ. – М., 1989.
8. Полторак О.М. Лекции по теории гетерогенного катализа. – М., 1988.

ЗМІСТ

Вступ	1
1. Основні поняття хімічної кінетики	1
2. Кінетика складних реакцій	13
3. Молекулярно-кінетична теорія газів	23
4. Теорія зіткнень	32
5. Теорія перехідного стану	39
6. Кінетика реакцій у газовій фазі	52
7. Реакції в розчинах	67
8. Гомогенний каталіз	79
9. Адсорбція	92
10. Гетерогенний каталіз	104