

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
СХІДНОУКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
імені ВОЛОДИМИРА ДАЛЯ

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ  
з дисципліни  
«ТЕОРІЯ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСІВ СИНТЕЗУ  
БІОЛОГІЧНО АКТИВНИХ РЕЧОВИН»  
(для здобувачів вищої освіти спеціальності  
226 «Фармація, промислова фармація»)  
(Електронне видання)

ЗАТВЕРДЖЕНО  
на засіданні кафедри ЗЛ  
Протокол № 8 від 15.03. 2024 р.

Київ  
2024

УДК 615.451.13:615.16:615.453.6:665.584.264

Конспект лекцій з дисципліни: «Теорія хіміко-технологічних процесів синтезу біологічно-активних речовин» (для здобувачів вищої освіти спеціальності 226 «Фармація, промислова фармація») (Електронне видання) / Уклад.: Т.М. Галстян, В.П. Шапкін, Н.І. Пономаренко. – Київ: вид-во СНУ ім. В. Даля, 2024. – 171 с.

Розглянуті питання механізму хімічних реакцій, методів їх дослідження, впливу розчинників, каталізу та інших факторів на протікання хімічних процесів отримання біологічно-активних речовин.

Укладачі: Т.М. Галстян к.х.н., доц.  
В.П. Шапкін, к.х.н., доц.  
Н.І. Пономаренко, к.фарм.н., доц.

Рецензент: В.Ю. Тарасов, д.т.н., проф.

:

## Зміст

Передмова	4
1 Кінетика і механізм гомолітичних та гетеролітичних реакцій органічного синтезу, особливості кінетики складних реакцій	5
1.1 Реакції електрофільного заміщення	5
1.2 Реакції нуклеофільного заміщення	23
1.3 Реакції радикального заміщення	38
1.4 Дослідження складних реакцій	51
2 Вплив розчинників та сольового ефекту	67
2.1 Іонізація та дисоціація	67
2.2 Сольватація	69
2.3 Вплив розчинників на швидкість гомогенних хімічних реакцій	71
2.4 Вплив розчинників на реакційну здатність амбідентних аніонів	75
3 Некінетичні та кінетичні методи дослідження хімічних реакцій	77
3.1 Некінетичні методи дослідження хімічних реакцій	77
3.2 Кінетичне дослідження хімічних реакцій	91
4 Гомогеннокаталітичні, гетерогеннокаталітичні та гетерофазні реакції	127
4.1 Гомогеннокаталітичні реакції	127
4.2 Гетерогеннокаталітичні реакції	142
4.3 Гетерофазні реакції	156
Література	170

## ПЕРЕДМОВА

«Теорія хіміко-технологічних процесів біологічно-активних речовин» є дисципліною, яка базується на знаннях попередніх курсів – органічної та фізичної хімії, і становить основу для подальшого вивчення спеціальних технологічних дисциплін.

Метою курсу є поглиблення знань з теоретичних основ і методів вивчення реакцій біологічно-активних сполук, які використовуються в процесах органічного синтезу.

Дані щодо механізму, кінетики і каталізу хімічних реакцій мають як теоретичне, так і практичне значення: перше дозволяє використати закони щодо керування процесами взаємодії сполук, встановленням зв'язку між будовою сполук, природою середовища та їх вплив на швидкість та напрям хімічної реакції. Практичне значення полягає в можливості передбачення напряму пошуку кращих шляхів проведення процесу за умов вибору розчинника, каталізатора та ін. Кінетика дозволяє кількісно оцінювати залежність швидкості реакції від її параметрів, що є основою створення математичної моделі реакції, оптимізації процесу, а також кількісного розрахунку хімічного реактора.

Прості хімічні реакції майже не мають місця в технології органічного синтезу, але з простих складаються всі складні реакції, тому ретельно вивчають саме прості реакції.

Методи дослідження хімічних реакцій поділяють на хімічні (некінетичні) та кінетичні. Хімічні методи дослідження використовують для встановлення будови органічних сполук та доказу утворення проміжних продуктів. До них належать всі види хроматографії і спектральні методи: ІЧ-, СФ-, ЯМР-, ЕПР-, мас-спектроскопія. Кінетичне дослідження дозволяє вирішувати дві головні задачі: визначення схеми хімічних перетворень, а саме послідовність макростадій утворення побічних та цільових продуктів; встановлення повних кінетичних рівнянь кожної з простих реакцій, з яких складається вся схема хімічних перетворень.

Як наслідок з'являється можливість теоретичних висновків щодо механізму реакції (з залученням інших даних, наприклад, з реакційної здатності сполук, стереохімії та ін.) та рішення важливих технологічних задач по розрахунку і оптимізації процесу.

# 1 КІНЕТИКА І МЕХАНІЗМ ГОМОЛІТИЧНИХ ТА ГЕТЕРОЛІТИЧНИХ РЕАКЦІЙ ОРГАНІЧНОГО СИНТЕЗУ, ОСОБЛИВОСТІ КІНЕТИКИ СКЛАДНИХ РЕАКЦІЙ

## 1.1 Реакції електрофільного заміщення

В органічному синтезі велике значення мають реакції електрофільного характеру такі, як приєднання по ненасиченим зв'язкам та заміщення при атомі вуглецю в ароматичних сполуках. Це такі важливі реакції як сульфування, нітрування, хлорування, алкілювання та ін.

Ароматичні сполуки мають особливу реакційну здатність, яка залежить від їх будови. Особливість ароматичних систем полягає в їхній симетрії, стабільності та напряму перетворень. Лише відкриття електронної теорії валентності, фізичної природи ковалентного зв'язку, понять мезомерії дозволили більш детально вивчити особливості структури та реакційної здатності ароматичних сполук, при цьому використовували методи молекулярних орбіталей та валентних схем. Результатом став розрахунок мезомерної або резонансної енергії ароматичної системи, тобто оцінка додаткової стабільності сполук, яка викликана тим, що електрони не локалізовані в трьох статичних подвійних зв'язках. Таким чином відкриття електронної теорії сприяло поясненню змін в хімічних та фізичних властивостях ізомерів бензену та його гомологів, впливу природи замісників, розчинників та інших факторів на реакційну здатність ароматичних сполук та протікання хімічної реакції в цілому.

На відносну швидкість реакції суттєво впливає об'єм замісника та ефект його електронної взаємодії з реакційним центром сполуки. Існує декілька типів такої взаємодії (індуктивний, мезомерний та гіперкон'югації), які впливають на величину заряду на атомі реакційного центра та стабільність перехідного стану.

Індуктивний вплив замісника діє вздовж  $\sigma$ -зв'язків молекули (по ланцюгу) і швидко зменшується з відстанню. Залежно від здібності замісника відштовхувати або притягувати електрони  $\sigma$ -зв'язку (порівняно з атомом гідрогену) вони можуть підвищувати електронну щільність на реакційному атомі (+I), або знижувати (-I).

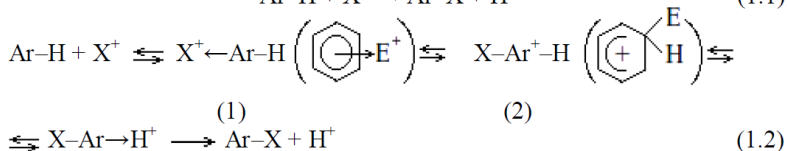
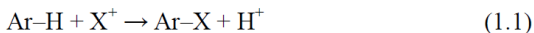
Ефект сполучення (мезомерний) полягає у взаємодії р-електронів вільної р-електронної пари при  $\pi$ -зв'язку замісника з вільною орбіталлю або р-електроном реакційного центру:

Цей ефект має місце лише при розташуванні відповідних атомів в одній площині, майже не зменшується з відстанню та приводить до суттєвого перерозподілу електронної щільності сполуки. При сполученні з р-електронною парою ефект зменшується зі зростанням об'єму атома замісника ( $O > F > Cl$  та ін.).

Під гіперкон'югацією (надсполученням) розуміють  $\pi, \sigma$ -сполучення, зиск якого у взаємодії електронів  $\sigma$ -зв'язку з незаповненою або частково заповненою  $p$ -орбітальною. Найявніше всього цей ефект діє у випадку трьох C-H-зв'язків з сусіднім з реакційним центром атомом вуглецю.

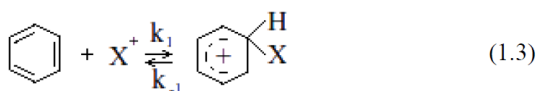
Такі взаємодії суттєво впливають на електронну щільність реакційного центру, а тому і швидкість хімічної реакції в цілому.

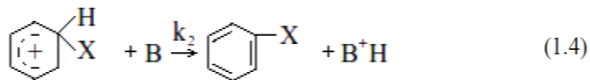
Реакції електрофільного заміщення вважаються основним методом перетворення ароматичних вуглеводнів (бензену, нафталіну та їх заміщених). В якості електрофільного реагента може діяти як частка з позитивним зарядом  $X^+$ , так і нейтральна молекула, що має знижену електронну щільність на атомі, який утворює ковалентний зв'язок з атомом вуглецю ароматичного кільця, наприклад молекула  $SO_3$



Відповідно уявленням, що склалися, реакції електрофільного заміщення в ароматичних сполуках протікають з проміжним утворенням двох типів часток, які було названо  $\pi$ -комплекс (1) та  $\sigma$ -комплекс (2). В ході реакції спочатку має місце взаємодія електрофільного реагенту з делокалізованими  $\pi$ -орбітальми ароматичної сполуки до утворення  $\pi$ -комплексу, де електрофіл відіграє роль акцептора  $\pi$ -електронів і утримується за рахунок донорно-акцепторної взаємодії з субстратом. Ця стадія вважається швидкою та рівноважною, а тому не має суттєвого впливу на загальну швидкість хімічної реакції. На другій стадії процесу  $\pi$ -комплекс перетворюється в  $\sigma$ -комплекс з досить низькою швидкістю, що дозволяє вважати її лімітуючою.

Згідно кінетичним дослідженням реакції ароматичного електрофільного заміщення є реакціями другого порядку, тобто мають перший порядок як по ароматичному субстрату, так і по електрофільному реагенту. На цій підставі процес можна розглядати як двоступінчасту реакцію приєднання-відщиплення:

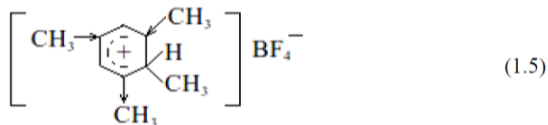




де  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_{-1}$  – константи швидкості;

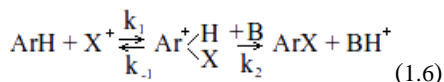
$\text{B}$  – луга або розчинник

Такий напрям реакції є типовим для ароматичних сполук, що обумовлено значно більшою енергетичною стабільністю саме ароматичних систем відносно похідних дигідробензену. Проміжний  $\sigma$ -комплекс має назву катіон карбенія, або аренієвий іон. Ця частка дійсно є проміжною сполукою, а не проміжним станом, що доведено енергетичними розрахунками, методом ЯМР-спектроскопії та можливістю її виділення у випадку додаткової стабілізації за допомогою електронодонорних замісників, наприклад



Стійкість катіонів карбенія визначається тим, що атом гідрогену біля атому вуглецю ароматичного кільця з  $sp^3$ -гібридизацією заміщується групою  $\text{CH}_3$ , а відщеплення її проходить значно повільніше ніж протону.

При розгляданні кінетики процесу електрофільного заміщення не беремо до уваги швидко рівноважну стадію утворення  $\pi$ -комплексу, тому головні стадії процесу можна відобразити схемою



$\sigma$ -Комплекс має досить велику енергію і тому його концентрація в системі незначна. Це означає, що  $k_{-1}$  та  $k_1$  досить великі і до такого процесу використовують принцип стаціонарності концентрацій

$$\frac{d[\text{Ar}^-\text{HX}]}{dt} + \frac{-d[\text{Ar}^-\text{HX}]}{dt} = 0 \quad (1.7)$$

Швидкість утворення  $\text{Ar}^+\text{HX}$  ( $\sigma$ -комплексу) та швидкість його витривання визначають за відповідними рівняннями

$$\frac{d[Ar^-HX]}{dt} = k_1[ArH][X^-] \quad (1.8)$$

$$-\frac{d[Ar^+HX]}{dt} = k_{-1}[Ar^+HX] + k_2[Ar^+HX][B] \quad (1.9)$$

Вирішуючи ці рівняння можна визначити стаціонарну концентрацію  $\sigma$ -комплексу, а потім швидкість утворення продукту.

$$[Ar^+HX] = \frac{k_1[ArH][X^-]}{k_{-1} + k_2[B]} \quad (1.10)$$

$$V = \frac{d[ArX]}{dt} = k_2[Ar^+HX][B] = \frac{k_1k_2[ArH][X^-][B]}{k_{-1} + k_2[B]} \quad (1.11)$$

де  $[ArH]$ ,  $[X^-]$ ,  $[B]$ ,  $[Ar^+HX]$ ,  $[ArX]$  – концентрації відповідно ароматичного субстрату, електрофілу, луги, проміжної сполуки та продукту реакції.

Аналіз кінетичного рівняння показує можливість існування двох граничних випадків:

– якщо відщеплення протона відбувається набагато скоріше розпаду  $\sigma$ -комплексу при  $k_2[B] \gg k_{-1}$  і  $k_2[B] \gg k_{-1}$ , то значення  $k_{-1}$  в знаменнику кінетичного рівняння можливо не враховувати, що дозволяє записати його у вигляді

$$V = k_1[ArH][X^-] \quad (1.12)$$

Таким чином у цьому випадку швидкість реакції залежить від першої стадії – приєднання електрофільного реагенту та не залежить від концентрації луги, реакція має сумарний другий порядок. Це найбільш типовий випадок ароматичного електрофільного заміщення;

– при протилежному співвідношенні швидкостей реакцій розпаду  $\sigma$ -комплексу та відщеплення протона  $k_{-1} \gg k_1$  і  $k_{-1} > [B]$  в знаменнику кінетичного рівняння можна не враховувати значення  $k_2[B]$ . В цьому випадку отримуємо рівняння, яке свідчить, що коли луг  $B$  не використовується з великим надлишком, то реакція має третій порядок

$$V = \frac{k_1}{k_{-1}} k_2 [ArH][X^-][B] \quad (1.13)$$

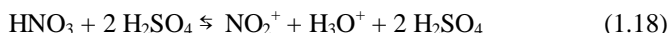
При цьому стадія відщеплення протона також впливає на загальну швидкість хімічної реакції.



Розглянуті кінетичні рівняння характеризують загальний механізм реакцій електрофільного заміщення. Детальне вивчення хімічних реакцій доводить більш складні кінетичні закономірності, бо має місце вплив стадій утворення електрофільних часток для кожної окремої реакції, наприклад при сульфуванні, нітруванні та інших.

### 1.1.1 Процеси нітрування

Нітрування ароматичних сполук здійснюється при дії нітруючої суміші і проходить через декілька стадій, при цьому активною часткою є не молекула нітратної кислоти, а продукт її перетворення в активну позитивну частку – нітроній катіон, яка утворюється при розпаді протонованої нітратної кислоти.



Утворення нітроній катіону доведено фізико-хімічними методами. Концентрація активної частки в реакційній системі залежить від співвідношення компонентів нітруючої суміші.

Швидкість взаємодії реакційноздатних ароматичних сполук з іоном нітронія часто суттєво перевищує швидкість утворення нітроній катіона і в цьому випадку природа ароматичної сполуки та її концентрація не впливають на загальну швидкість процесу нітрування. Для більшості сполук початкова швидкість реакції нітрування має кінетичне рівняння другого порядку

$$V_o = k[\text{ArH}] [\text{HNO}_3] \quad (1.19)$$

Константа швидкості значною мірою залежить від концентрації води в реакційній масі, що пов'язують зі зміною кислотності середовища та зміщенню рівноваги при утворенні нітроній катіону.

Так, якщо реакційна маса містить 5-8 % води, тобто коли концентрація нітратної кислоти становить 92-95 %, то концентрація нітроній катіона практично дорівнює нуля. В той же час при досить високій кислотності середовища, коли нітратна кислота у значною мірою перетворена у нітроній катіон, швидкість нітрування суттєво знижується за рахунок

протонування ароматичної сполуки, яка не здібна реагувати за механізмом електрофільного заміщення.

### 1.1.2 Процеси сульфування

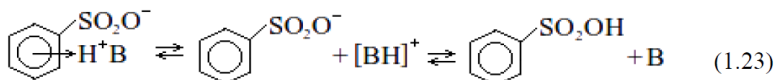
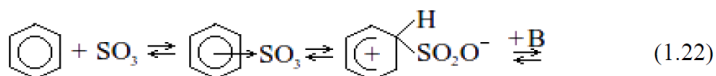
Це одна з важливіших реакцій електрофільного заміщення в процесах перетворення ароматичних сполук, де гідроген заміщується сульфогрупою з утворенням ароматичних сульфокислот. Сульфуючими реагентами виступають концентрована сульфатна кислота, олеум, хлорсульфатна кислота та ін. Та частіше для сульфування використовують сульфатну кислоту.

В концентрованій сульфатній кислоті протікає іонізація за наступною схемою

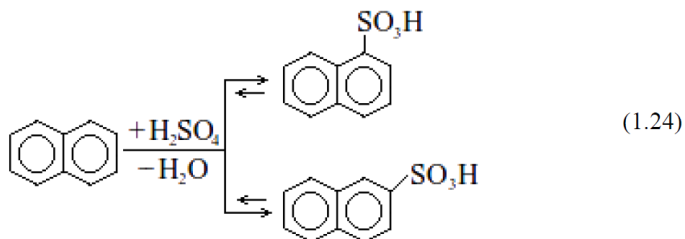


Теоретично утворюється набагато більше позитивних часток, але вважають, що головну роль відіграють дві –  $\text{SO}_3$  та  $\text{H}^+\text{SO}_3$ .

Особливістю сульфування є значна зворотність реакції



З цієї причини отримані сульфокислоти здатні до гідролізу під дією води або пари з регенерацією ароматичних субстратів. Крім цього можлива міжмолекулярна ізомеризація сульфокислот з утворенням більш стабільного, з точки зору термодинаміки, ізомеру.



Те, що механізм ізомеризації є міжмолекулярним доведено ізотопним обміном міченої сульфогрупи з сульфатною кислотою. Великий кінетичний ізотопний ефект в процесі сульфування вказує на важкість відриву протона від  $\sigma$ -комплексу, що ймовірно пов'язано з необхідністю розподілу двох протилежно заряджених часток ( $\text{ArSO}_2\text{O}^-$  і  $\text{H}^+$ ). При сульфуванні ароматичних сполук в апротонних розчинниках використовують дві молекули  $\text{SO}_3$ , одна є сульфуючою часткою, а друга виконує роль луги і швидкість реакції має кінетичне рівняння третього порядку

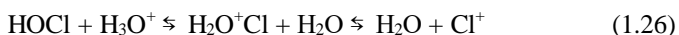
$$V = k [\text{ArH}] [\text{SO}_3]^2 \quad (1.25)$$

Наявність води в системі гальмує процес сульфування: швидкість реакції пропорційна концентрації води в ступеню “-2”. Це пов'язують зі зміщенням рівноваги при утворенні електрофільної частки. В загальному виді цей факт пояснюють зниженням кислотності середовища по аналогії з нітруванням.

### 1.1.3 Процеси галогенування

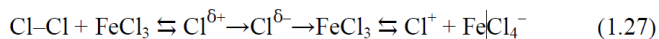
Галогенування ароматичних сполук за відсутності каталізатора протікає дуже повільно і має доволі низьку енергію активації близько 200 Дж/моль. Присутність каталізатора значно підвищує швидкість процесу. Зазвичай галогенування ароматичних сполук здійснюється при дії вільного галогену або гіпогалогеніду.

При галогенуванні гіпогалогенідами в якості каталізатора використовують протонні кислоти, при цьому активна позитивна частка, яка атакує ароматичний субстрат, утворюється згідно реакції

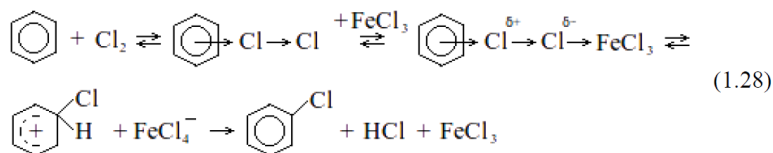


Якщо ароматична сполука є дуже реакційноздатною, то саме ця реакція буде впливати на швидкість процесу в цілому і не залежатиме від концентрації та природи вуглеводню.

Але для промислових процесів більш типовим є використання вільного галогену в присутності каталізатору – апротонної кислоти ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ). Механізм дії каталізатора має два пояснення. По-перше, можливо, що на першій стадії спочатку утворюється комплекс галогену з каталізатором, в якому відбувається поляризація зв'язків і подальша іонізація:



По-друге, можливо спочатку швидко утворюється  $\pi$ -комплекс ароматичної сполуки з молекулою галогену, подальшій поляризації якого і переходу у  $\sigma$ -комплекс сприяє апротонна кислота:

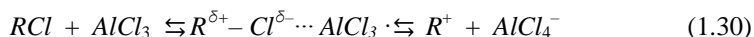


В обох розглянутих випадках швидкість реакції галогенування має кінетичне рівняння третього порядку

$$V = k [\text{FeCl}_3] [\text{Cl}_2] [\text{ArH}] \quad (1.29)$$

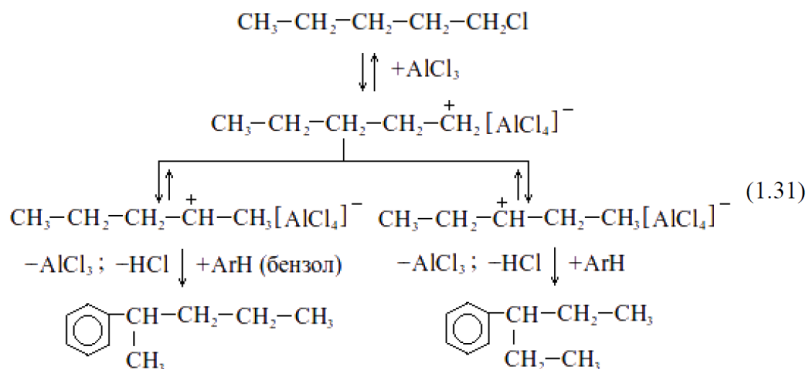
#### 1.1.4 Процеси алкілування

Основними алкілюючими реагентами ароматичних сполук є алкілгалогеніди та олефіни в присутності каталізатора. В першому випадку каталізаторами можуть бути лише кислоти Льюїса, які утворюють з алкілгалогенідом поляризований комплекс з подальшим переходом до іонної пари

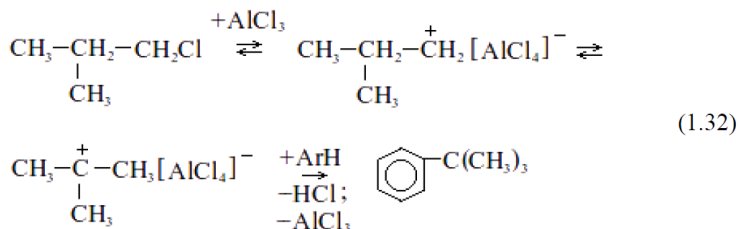


Така схема доведена ізотопним обміном галогену між каталізатором і алкілгалогенідом, а також ізомеризацією алкільної групи.

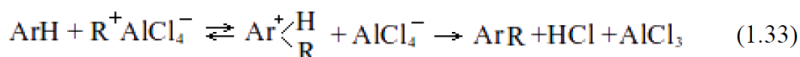
Це є типовим лише для реакцій карбкатионів. Як результат, з хлорпохідних вуглеводнів з прямим ланцюгом вуглецевих атомів утворюється суміш вторинних алкілбензенів.



а з розгалужених хлорпохідних – третинні алкілбензени



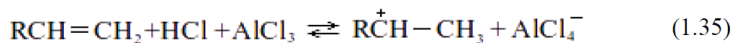
Ступінь поляризації зв'язку C-Cl і утворення іонної пари в таких комплексах залежить також від будови алкільної групи (трет > втор > перв), природи галогену (F < Cl < Br) та електрофільності апротонної кислоти. Подальша реакція активної частки з ароматичною сполукою протікає за класичною схемою електрофільного заміщення, де лімітуючою стадією є перехід  $\pi$ -комплексу в  $\sigma$ -комплекс



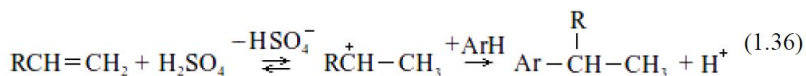
а кінетичне рівняння має третій порядок

$$V = k [\text{MeCl}_n] [\text{RCl}] [\text{ArH}] \quad (1.34)$$

Алкілування олефінами вимагає присутності апротонних кислот та сокатализаторів (HCl, RCl, H<sub>2</sub>O), без яких не можливе утворення іонів карбонію



В деяких випадках при алкілюванні олефінами каталізатором може служити протонна кислота, дія якої полягає в утворенні карбкатиона



Швидкість цих реакцій пропорційна кислотності середовища, концентрації олефіну та ароматичної сполуки.

Приєднання протона до олефіну відбувається згідно правила Марковнікова, що і визначає будову алкільної групи в продуктах реакції. У разі ізомеризації карбкатиона утворюється суміш вторинних або третинних алкілбензенів.

### 1.1.5 Вплив замісників на швидкість реакції

При електрофільному заміщенні бензену першим продуктом реакції є монозаміщений бензен, подальша взаємодія з електрофільною часткою приводить до утворення ди-, тризаміщених бензену. Встановлено, що другий замісник займає строго відповідне положення, яке визначається природою першого замісника, тобто можливістю його електронної взаємодії з  $\pi$ -електронною системою ароматичного кільця. На цій підставі всі замісники поділяють на електронодонорні та електроноакцепторні: перші орієнтують електрофільну частку переважно в орто- і пара-положення, а другі – в мета-положення.

При ароматичному електрофільному заміщенні важливо зрозуміти вплив першого замісника як на загальну швидкість реакції, так і на швидкість заміщення другої групи в різні вільні положення ароматичного кільця, оскільки цей факт визначає співвідношення ізомерів, що утворюються. При наявності двох вільних о-положень, двох м- і одного п-положення співвідношення ізомерів можна уявити як о:м:п =  $2k_o:2k_m:k_p$ . У разі рівних швидкостей заміщення співвідношення ізомерів склало б 2:2:1, тобто по 40 % о- і м-ізомерів та 20 % п-ізомеру. Результати досліджень довели, що заміщення йде в о- та п-положення або в м-положення, що вказує на різні швидкості утворення дизаміщених бензену.

Вплив замісника насамперед відчувається на загальній швидкості електрофільного заміщення, яка визначається відносною швидкістю реакції – віднесенням швидкостей заміщення в монозаміщеному та незаміщеному бензені в однакових умовах  $k_{\text{отн}} = k_{\text{АрХ}}/k_{\text{АрH}}$  або  $k_{\text{отн}} = k_i/k_o$ . Для визначення відносної швидкості реакції електрофільного заміщення використовують кінетичний метод дослідження реакцій шляхом порівняння значень констант.

Простішим є метод конкуруючих реакцій, який полягає в порівнянні протікання реакції різних сполук в однакових умовах, наприклад бензен і толуен реагують з нітратною кислотою в аналогічних умовах, після чого

визначають кількості отриманих нітропродуктів. Співвідношення цих продуктів і визначає співвідношення швидкостей їх утворення. Якщо вважати константу швидкості нітрування бензену дорівняну 1, то відносна швидкість нітрування толуолу становить 24,5.

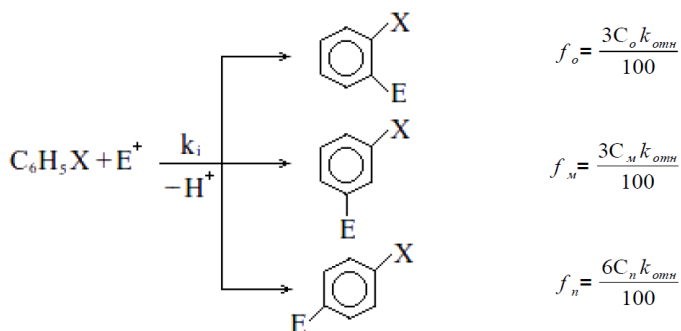
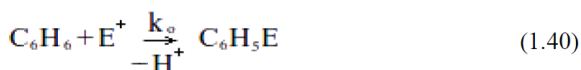
Для оцінювання співвідношення отриманих ізомерів в о-, п- та м-положення монозаміщеного бензену було введено фактори парціальних швидкостей ( $f_o$ ,  $f_m$ , та  $f_p$ ). Вони показують, з якою швидкістю проходить заміщення в ті або інше положення монозаміщеного бензену порівняно зі швидкістю реакції бензену при дії того ж реагенту. Припустили, що швидкість реакції незаміщеного бензену дорівнює 6 (згідно числа атомів гідрогену кільця, здатних до заміщення). Тоді швидкість дорівняна 1 буде відповідати швидкості заміщення в одне з шести імовірних положень в молекулі бензену. Якщо фактор парціальної швидкості для конкретного положення в кільці монозаміщеного бензену більше 1, то це положення активоване, якщо ж менше 1, то дезактивоване. На підставі цього відносну швидкість заміщення можна уявити у вигляді рівняння  $k_{\text{відн}} = (2f_o + 2f_m + f_p)/6$ . Експериментально отримані кількості ізомерних сполук ( $C_o$ ,  $C_m$ , і  $C_p$ ) пов'язані з факторами парціальних швидкостей рівняннями:

$$C_o = [2f_o / (2f_o + 2f_m + f_p)] \times 100 \quad (1.37)$$

$$C_m = [2f_m / (2f_o + 2f_m + f_p)] \times 100 \quad (1.38)$$

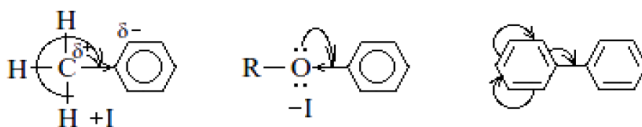
$$C_p = [f_p / (2f_o + 2f_m + f_p)] \times 100 \quad (1.39)$$

Враховуючи, що  $(2f_o + 2f_m + f_p) = 6k_{\text{відн}}$  та при визначенні кількостях отриманих ізомерів у відсотках, можливо визначити значення факторів парціальних швидкостей:



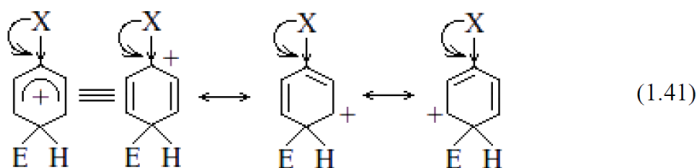
Фактори парціальних швидкостей зручно використовувати для порівняння реакційної здібності різних сполук та впливу природи замісників в ароматичному кільці на розподіл ізомерів в той, або іншій реакції електрофільного заміщення. Для цих реакцій було запропоновано відокремити три групи замісників згідно їх впливу на реакційну здатність ароматичних сполук.

До першої групи належать замісники, що активують ароматичну сполуку в реакції електрофільного заміщення порівняно з бенzenом, та орієнтують вступ нового замісника, перед усім, в о- та п-положення кільця відносно наявного замісника. До таких замісників належать гідроксигрупа та її похідні, аміногрупа та її похідні, алкільні та арильні залишки. Загальне прискорення реакцій пов'язане з електронодонорною природою цих замісників, які підвищують стабільність проміжних  $\sigma$ -комплексів. При цьому алкільна група впливає за рахунок позитивного індуктивного ефекту та ефекту гіперкон'югації з  $\alpha$ -СН- зв'язками, а всі інші замісники за рахунок ефекту сполучення їх р- або  $\pi$ -електронів з ароматичною системою зв'язків, який значною мірою перевищує негативний індуктивний ефект деяких груп, наприклад

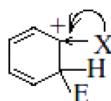




У цьому випадку більшою мірою стабілізовані о- та п-положення, що пояснюють виходячи з їх резонансних структур, накладення яких дає уяву при дійсну будову пара- $\sigma$ -комплексу:

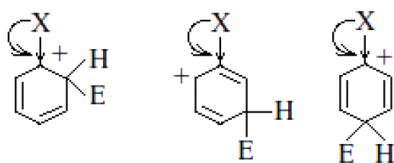


Серед трьох резонансних структур перша є найбільш стабілізованою електронодонорним замісником, який компенсує її позитивний заряд, внаслідок чого і відіграє головну роль в будові  $\sigma$ -комплексу, тоді як для м-положення група X та позитивний заряд віддалені один від одного



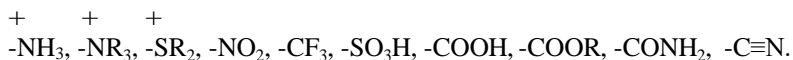
Тут стабілізація  $\sigma$ -комплексів може бути досягнута лише за рахунок індуктивного ефекту

До другої групи належать замісники, які дещо дезактивують ароматичну сполуку в реакціях електрофільного заміщення порівняно з бензеном, але в меншому ступені о- та п-положення, тому орієнтують вступ нового замісника саме в ці положення. До цієї групи належать галогени та винільні групи типу  $-\text{CH}=\text{CHR}$ . Так наприклад, реакція нітрування хлорбензену має такі фактори парціальних швидкостей  $f_o=0,029$ ,  $f_p = 0,137$ ,  $f_M = 0,0009$ . Уповільнення заміщення в усіх положеннях пояснюється зниженням загальної електронною щільності ароматичного кільця, завдяки підсумковому електроноакцепторному впливу цих замісників. При цьому менш дезактивованими виявляються о- та п-положення порівняно з мета, завдяки негативному індуктивному ефекту, що затухає на відстані, та позитивному ефекту сполучення, який рівно розподіляється по ланцюгу сполучення.

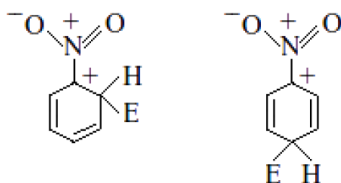


До третьої групи належать електроноакцепторні замісники, які

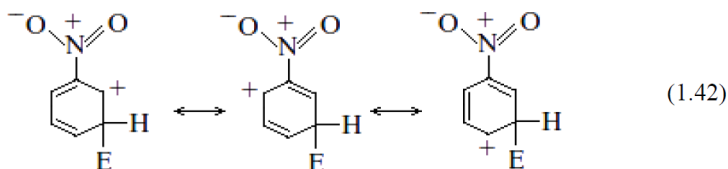
дезактивують ароматичну сполуку в реакціях електрофільного заміщення порівняно з бенzenом, та орієнтують вступ нового замісника в менш дезактивоване м-положення. Це такі групи, які мають цілий або частковий позитивний заряд на атомі, що пов'язаний з атомом вуглецю ароматичного кільця:



Загальна уповільнююча дія цих груп обумовлена їхніми сильними електроноакцепторними властивостями, за рахунок яких значно зменшується швидкість заміщення в о- та п-положення пов'язана з сильною дестабілізацією позитивного заряду в проміжних  $\sigma$ -комплексах. Наприклад в деяких резонансних структурах о- і п-нітропохідних  $\sigma$ -комплексів два позитивні заряди опиняються на сусідніх атомах вуглецю:



м-Заміщені  $\sigma$ -комплекси дестабілізовані меншою мірою завдяки розподілу цих позитивних зарядів:



### 1.1.6 Кореляційний метод аналізу впливу замісників

Вплив замісників на швидкість та напрям реакцій заміщення в ароматичних сполуках детально вивчав Гаммет, який запропонував рівняння, що дозволяє кількісно оцінювати вплив електронних ефектів замісників. Незважаючи на деякі недоліки, метод Гаммета було покладено за основу так званого метода кореляційного аналізу. Головною стала уява, що замісник в ароматичному кільці має визначену і постійну міру свого впливу на стан електронної щільності на реакційному центрі молекули. Ця міра впливу замісника (константа замісника  $\sigma$ ) не залежить від умов проведення реакції. Значення констант  $\sigma$  були визначені з рівняння Гаммета  $\lg(k/k_0) = \rho\sigma$

або  $\lg K/K = \rho\sigma$ , як вплив замісників на стандартну серію – реакцію рівноваги іонізації бензойних кислот у воді при температурі 20 °С, для якої Гаммет прийняв  $\rho = 1$ , де  $k_0$  і  $K_0$  – константа швидкості або рівноваги реакції вихідної сполуки (не заміщеної), а  $k$  і  $K$  – такі ж константи, але для сполуки з замісником в м- або п-положенні,  $\rho$  – константа серії реакції.

Рівняння Гаммета може мати графічне відображення, де на осі ординат відкладено знайдені з експерименту значення  $\lg k/k_0$ , а на осі абсциси значення констант  $\sigma$  замісників. Тоді тангенс кута нахилу ( $\varphi$ ) прямої до осі абсциси відповідає константі реакції  $\rho$ .

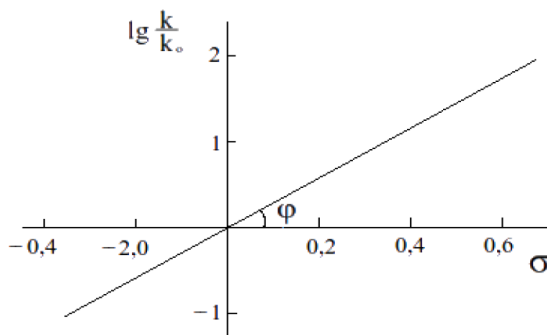


Рисунок 1 — Кореляція констант швидкості згідно рівняння Гаммета

Але в разі електрофільного заміщення в ароматичних сполуках виникає особливість в утворенні ізомерних сполук не тільки в м- і п-положеннях, а і в о-ізомері. Це пояснюється тим, що Гаммет враховував дію індуктивного ефекту та майже не враховував вплив ефекту сполучення з реакційним центром, який суттєво впливає саме на ароматичні сполуки. З погляду на це, Браун запропонував, так звані, електрофільні константи замісників  $\sigma_p^+$  і  $\sigma_m^+$ , а замість  $k_i/k_0$  використовувати  $f_p$  і  $f_m$  і тоді рівняння стало мати вигляд

$$\lg f_i = \rho\sigma_i \quad (1.43)$$

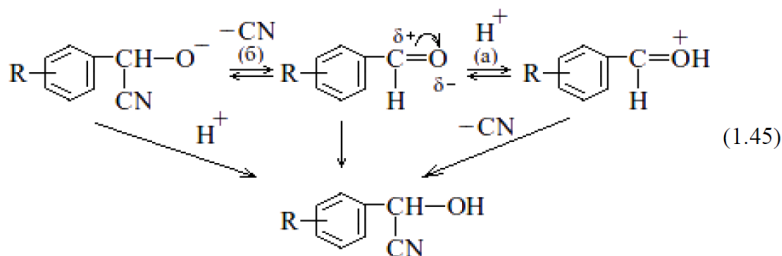
Цьому рівнянню підлягають майже всі реакції електрофільного заміщення, при цьому завжди  $\rho < 0$ , що є доказом електрофільного механізму реакції. Крім того, при визначеній  $\rho$  можна знайти константу швидкості для різних заміщених бензену  $k_i$ , крім о-заміщених сполук. До того ж доволі точно розраховують співвідношення  $f_p/f_m$  для п- і м-ізомерів

$$\lg \frac{f_p}{f_m} = \lg \frac{\sigma_p^+}{\sigma_m^+} = \rho(\sigma_p^+ - \sigma_m^+) \quad (1.44)$$

Таким чином рівняння Гаммета використовують тільки для *m*- і *p*-положень до наявного замісника, бо в разі *o*-положення значний вплив має ще стеричний фактор.

Константа  $\rho$  характеризує відносну чутливість даного реакційного перетворення (або даної рівноваги) до структурних змін в молекулі, ступінь іонності реакції, а також ступінь полярності перехідного стану енергетично більш важкої стадії процесу. До цього  $\rho$  може мати позитивний або негативний знак, який визначається шляхом вивчення кінетики реакції.

Якщо швидкість реакції збільшується при введенні в ароматичне кільце електродонорних замісників, які мають негативне значення константи  $\sigma$  і цим збільшують електронну щільність на реакційному центрі, то знак  $\rho$  буде негативний, що відповідає електрофільному механізму реакції відносно субстрату. І навпаки, якщо введення електродонорних замісників приводить до зменшення швидкості реакції, а електроакцепторних (знак  $\sigma$  позитивний) до її збільшення, то  $\rho$  має позитивний знак, тобто механізм реакції є нуклеофільним. Наприклад, для серії нітрування ароматичних сполук в ацетоні при 25 °С  $\rho = -7,292$ , а для взаємодії бромзаміщеної ароматичної сполуки в бензені з піперидином при 99 °С  $\rho = +4,918$ . У першому випадку маємо електрофільну реакцію, а у другому – нуклеофільну. Визначення знаку  $\rho$  особливо потрібне при дослідженні механізму багатостадійних реакцій, коли необхідно визначити яка саме з елементарних стадій визначає загальну швидкість реакції. Розглянемо приклад взаємодії бензальдегіду та його заміщених з ціаністою кислотою в етанолі. Реакція може виглядати, як двостадійний процес, на першій стадії якого йде про-тонування атому кисню карбонільної групи (маршрут *a*) або нуклеофільне приєднання іону ціаніду по карбонільній групі (маршрут *b*):

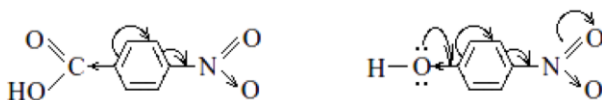


В обох випадках лімітуючою стадією, яка визначає швидкість процесу в цілому, може бути лише перша стадія, оскільки на другій стадії протікає іонна реакція з великою швидкістю. Якщо припустити, що ця реакція протікає по шляху (*a*), то електродонорні замісники R, які підвищують основність карбонільної групи, повинні сприяти скорішому протіканню процесу, а  $\rho$  повинно мати негативний знак. Протікання реакції по шляху (*b*) повинно супроводжуватися підвищенням швидкості реакції

при введенні в молекулу бензальдегіду електроноакцепторних замісників, а  $\rho$  мати позитивний знак. Дослідження реакції з 13 різними по природі замісниками дозволило визначити значення константи  $\rho = +2,329$ , що безперечно вказує на протікання реакції по маршруту (б).

При аналізі константи  $\rho$ , як характеристики перехідного стану, витіає, що, при однакових умовах проведення, реакції з аналогічним перехідним станом повинні мати близькі значення констант  $\rho$ .

При використанні рівняння Гаммета у деяких випадках не відбувалася кореляція  $\sigma$ -констант з константами швидкості реакцій або константами рівноваги. Особливо помітним цей факт стає у разі, коли замісник знаходиться в  $p$ -положенні до реакційного центру, який здатний до прямого полярного сполучення: за рахунок наявності електроноакцепторного замісника в  $p$ -положенні до електронодонорного реакційного центру, або навпаки. Прикладом може бути реакція іонізації  $p$ -нітробензойної кислоти та  $p$ -нітрофенолу



В  $p$ -нітробензойній кислоті реакційний центр (карбоксильна група) та замісник (нітрогрупа) є електроноакцепторними замісниками. Електрони зв'язку  $H-O$  карбоксигрупи практично ізольовані від  $\pi$ -електронів ароматичного кільця, тому впливу нітрогрупи підлягає лише ароматичне кільце за рахунок ефектів сполучення та індуктивного. При іонізації  $p$ -нітрофенолу (реакційний центр гідроксильна група) за рахунок тих же електронних ефектів нітрогрупи має місце пряме полярне сполучення з  $p$ -електронами гідроксигрупи, внаслідок чого негативний заряд, індуктований нітрогрупою на атомі вуглецю в  $p$ -положенні  $p$ -нітрофенолу буде вищий ніж у  $p$ -нітробензойній кислоті. Абсолютне значення  $\sigma$ -константи для нітрогрупи в  $p$ -положенні, розраховане по константі іонізації заміщених фенолу значно більше ( $\sigma = 1,27$ ), ніж по реакції іонізації заміщених бензойної кислоти ( $\sigma = 0,77$ ). У зв'язку з цим  $\sigma$  константи, отримані для іонізації заміщених фенолу мають вигляд  $\sigma^-$  і назву нуклеофільних констант замісників, тому що використовують для кореляції реакцій ароматичного нуклеофільного заміщення.

З метою врахування сполучення електронодонорних замісників з електроноакцепторним реакційним центром були введені електрофільні константи замісників  $\sigma^+$ , за допомогою яких можна корелювати швидкості реакцій ароматичного електрофільного заміщення. Ці константи зазвичай мають менший позитивний та більший негативний заряди порівняно з  $\sigma_p$

Гаммета, але використовують  $\sigma$  лише при наявності в п-положенні електронодонорного замісника. Для електроноакцепторних замісників в п-положенні та всіх типів замісників в м-положенні для розрахунків використовують  $\sigma$ -константи Гаммета. З урахуванням факторів парціальних швидкостей

$$lgf_n = \rho\sigma_n \text{ та } lgf_m = \rho\sigma_m \quad (1.46)$$

Після віднімання

$$lgf_n - lgf_m = \rho(\sigma_n^+ - \sigma_m^+) \text{ або } lg \frac{f_n}{f_m} = \rho(\sigma_n^+ - \sigma_m^+) \quad (1.47)$$

де  $(\sigma_n - \sigma_m) = const$

З рівнянь витікає, що співвідношення отриманих ізомерів залежить від активності електрофільної частки реагенту. Наприклад, для підвищення виходу м-ізомерау при хлоруванні толуолу слід використовувати реагенти, у яких  $\rho$  має більш високі значення. Можна зробити висновок, що електронний вплив замісника, відображений константами замісників  $\sigma_m$  і  $\sigma_n$ , має кількісну уяву як сума незалежних вкладів індуктивного та мезомерного ефектів.

Мезомерний ефект полягає у електронній взаємодії між  $\pi$ -орбіталами ароматичного кільця і замісника, що знаходиться в одній площині з кільцем, та проявляється лише в о- і п-положеннях до замісника. Враховуючи, що індуктивний ефект впливає в м- і п-положення однаково, можна вважати  $\sigma_m \approx \sigma_i$ , а тоді  $(\sigma_n - \sigma_m) =$  мезомерному ефекту ( $\sigma_R$ ) даного замісника. Оскільки  $\sigma_m \approx \sigma_i$ , а  $\sigma_n - \sigma_m = \sigma_n - \sigma_i = \sigma_R$ , то  $\sigma_n = \sigma_i + \sigma_R$ , таким чином  $\sigma_n$  містить в собі вклад обох ефектів – індуктивного та мезомерного.

З часом Тафт удосконалив рівняння Гаммета з метою врахування стеричного фактору, що впливає на заміщення в о-положення. В якості стандартної сполуки він обрав оцтову кислоту замість бензойної та визначив, що  $\sigma^*$  метильної групи дорівнює нулю, а  $\sigma_{H=0}^* = 0,49$ , тоді як по Гаммету  $\sigma_{H=0} = 0$ . Рівняння Тафта має вигляд

$$lg \frac{k}{k_0} = \rho(\sigma^* + E_s) \quad (1.48)$$

де  $\sigma^*$  – константа замісника Тафта, не ідентична  $\sigma$ -константі Гаммета;  $E_s$  – параметр, який визначає вплив стеричного ефекту.

За допомогою  $\sigma^*$  можна визначити значення  $\sigma_i$  як  $\sigma_i = 0,16\sigma^*$ .

Таким чином, за допомогою рівняння Гаммета та його удосконалень

можна оцінювати вплив того чи іншого замісника та реакційну здатність любой сполуки, яка входить в реакційну серію з відомим значенням константи  $\rho$ , а також визначити константи швидкості реакцій, які практично не можливо отримати експериментальним шляхом.

### Контрольні запитання

1. Який основний фактор визначає електрофільний механізм хімічної реакції?
2. Що являють собою хімічні реакції, які протікають по електрофільного механізму?
3. Які проміжні сполуки або комплекси утворюються при протіканні хімічних реакцій за електрофільним механізмом?
4. За яким механізмом протікають процеси сульфування і рівнянням якого порядку описуються?
5. Які реагенти та каталізатори використовують в реакціях галогенування, що протікають по електрофільному механізму?
6. Які реагенти та каталізатори використовують в реакціях галогенування, що протікають по гомолітичному механізму?
7. Які основні агенти використовуються для введення в органічну молекулу алкільного залишку?
8. За своїм впливом і орієнтацією входження нових замісників у реакціях електрофільного заміщення на яку кількість груп умовно діляться замісники?
9. Якими типами електрофільної взаємодії обумовлено вплив заступника на реакційну здатність органічної сполуки?
10. Яке рівняння покладено в основу методу кількісної оцінки впливу заступника на реакційну здатність органічної сполуки?

## 1.2 Реакції нуклеофільного заміщення

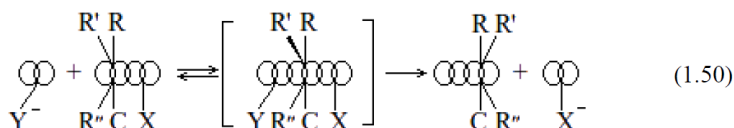
Реакції нуклеофільного заміщення мають велике значення в промисловості біологічно-активних речовин. Це такі процеси як заміщення і розщеплення галогенопохідних вуглеводнів, спиртів, ефірів сульфокислот; реакції приєднання (альдольна конденсація), процеси етерифікації та інші перетворення.

### 1.2.1 Механізм нуклеофільного заміщення при насиченому атому вуглецю

Зазвичай ці реакції протікають без каталізаторів, але в деяких випадках необхідна присутність каталізатора – кислоти.

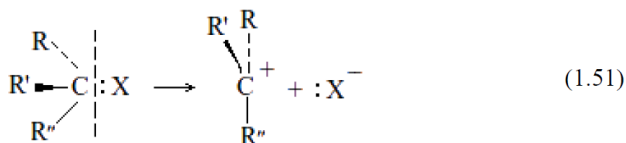
Некаталітичне нуклеофільне заміщення може відбуватися в одну або дві елементарні стадії.

Одностадійний процес являє собою елементарну реакцію  $S_{N_2}$  - заміщення, де індекс 2 вказує на бімолекулярність цієї реакції



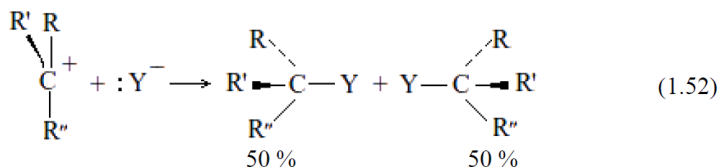
Активна частка (нуклеофіл) своєю неподіленою парою р-електронів атакує атом вуглецю в молекулі вуглеводню з протилежного боку відносно групи, яку заміщують  $X^-$ . При утворенні активованого комплексу електрони  $\sigma$ -зв'язків при атомі вуглецю, який підлягає атаці, переходять зі стану  $sp^3$ - в стан  $sp^2$ - гібридизації, при цьому атом вуглецю стає в одній площині з усіма групами R, а нуклеофіл та група X зв'язані з ним за рахунок р-орбіталей. Розпад утвореного активованого комплексу до продукту реакції супроводжується зворотнім переходом атому вуглецю в стан  $sp^3$ - гібридизації, при цьому отримана сполука має обернену конфігурацію, що викликано приєднанням атому  $Y^-$  з боку, протилежному розірваному зв'язку C-X.

При двохстадійному нуклеофільному заміщенні розрив зв'язку C-X і утворення зв'язку C-Y відбувається не одночасно. Першою елементарною стадією реакції є мономолекулярний гетеролітичний розрив зв'язку C-X з утворенням карбкатиону:



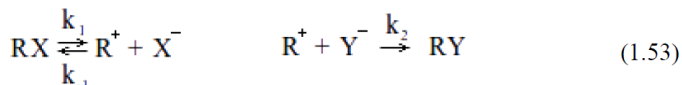
Атом вуглецю карбкатиону отримує позитивний заряд і знаходиться в одній площині з трьома  $\sigma$ -зв'язками C-R, що дозволяє нуклеофілу з однаковою імовірністю атакувати його як з боку відщепленої групи X, так і з протилежного. В результаті наступної бімолекулярної стадії взаємодії нуклеофілу з карбкатионом утворюється суміш двох продуктів заміщення X на Y – зі збереженою і оборотною конфігурацією:





Перша стадія реакції – мономолекулярний гетероліз – має значно меншу швидкість, ніж друга, і лімітує загальну швидкість процесу, тому двохстадійне нуклеофільне заміщення прийнято позначати символом  $S_{N_1}$ , де цифра 1 вказує на мономолекулярність лімітуючої стадії.

Механізми  $S_{N_1}$  та  $S_{N_2}$  легко розпізнати по кінетичних рівняннях за умови, що нуклеофіл не є розчинником в цій системі. Реакція з механізмом  $S_{N_2}$  завжди має кінетичне рівняння другого порядку  $v = k[\text{RX}][\text{Y}]$ . Двохстадійна реакція  $S_{N_1}$  в загальному випадку має більш складне кінетичне рівняння, тому що необхідно враховувати зворотну реакцію першої стадії:



Використовуючи принцип стаціонарності концентрацій можна записати

$$k_1[\text{RX}] - k_{-1}[\text{R}^+][\text{X}^-] - k_2[\text{R}^+][\text{Y}^-] = 0, \quad (1.54)$$

визначити концентрацію карбокатиону та використати її в рівнянні для розрахунку швидкості накопичення продукту реакції

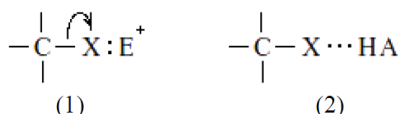
$$v = k_2[\text{R}^+][\text{Y}^-] = \frac{k_1 k_2 [\text{RX}][\text{Y}^-]}{k_{-1}[\text{X}^-] + k_2[\text{Y}^-]} \quad (1.55)$$

З огляду на це, швидкість такої реакції повинна зменшуватися залежно від накопичення аніону  $\text{X}^-$ , або при додаванні його в реакційну масу. Цей ефект отримав назву ефекту загального іону.

Якщо  $\text{X}^-$  має слабку нуклеофільність або до дії реагенту  $\text{Y}^-$  додається реакція з розчинником  $\text{HY}$ , сполученою лугом якого є нуклеофіл (наприклад  $\text{HO}^-$  у воді,  $\text{RO}^-$  в спирті), членом  $k_{-1}[\text{X}^-]$  в знаменнику рівняння можна знехтувати і тоді воно матиме вигляд  $v = k_1[\text{RX}]$ . Це означає, що  $k_1$  є істинною константою швидкості гетеролізу зв'язку  $\text{C-X}$  і вона, на відміну від реакції  $S_{N_2}$ , не залежить від концентрації нуклеофілу. Але таке ж кінетичне

рівняння має реакція  $S_{N_2}$ , коли єдиним нуклеофільним реагентом виявляється сам розчинник, концентрація якого тоді входить в значення константи швидкості. В цьому випадку механізми  $S_{N_1}$  та  $S_{N_1}$  розрізняють по активаційних параметрах: для реакцій  $S_{N_1}$  характерна позитивна ентропія активації, а для  $S_{N_2}$  – негативна.

В теперішній час вважають, що розрив зв'язку C-X суттєво прискорюється, або взагалі стає можливим, лише за рахунок взаємодії групи  $X^-$  з наявними електрофілами. Утворення донорноакцепторного (1) або водневого (2) зв'язків веде до попередньої поляризації зв'язку C-X та полегшує

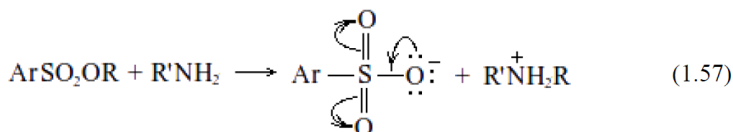


його подальший розрив. Заміщення деяких груп ( $-OH$ ,  $-OR$ ,  $-SH$ ,  $-SR$ ) взагалі неможливе за відсутності їх сильної взаємодії з електрофілом. Наприклад, заміщення групи  $-OH$  в молекулі спирту при дії тільки бромід-іону неможливе, тоді як в кислому середовищі реакція протікає легко, оскільки попереднє протонування гідроксильної групи поляризує зв'язок C-O і робить імовірним заміщення її бромід-іоном.

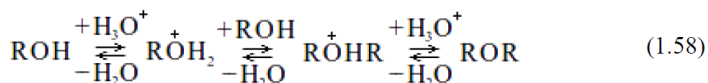


Зокрема сильних протонних кислот ( $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ) як каталізатори реакцій нуклеофільного заміщення виступають кислоти Льюїса, при цьому їх дія залежить від природи групи  $X^-$ , яка відщеплюється. Наприклад, протонні кислоти значно прискорюють заміщення груп, до складу яких належать атоми O-, S-, N-, та майже не впливають на швидкість заміщення галогенів, оскільки останні мають властивості слабких луг та не підлягають протонуванню. Але вони здатні утворювати досить міцні комплекси з кислотами Льюїса за рахунок донорноакцепторної взаємодії, що значно полегшує розрив зв'язку C-Hal у подальшій реакції заміщення.

Присутність каталізатора в реакційній системі може привести до зміни механізму реакції з  $S_{N_2}$  в некаталітичному процесі на  $S_{N_1}$  в каталітичному. В однакових умовах швидкість нуклеофільного заміщення по обох механізмах повинна зростати тим скоріше, чим нижча енергія гетеролітичного розриву зв'язку C-X. Це значною мірою пов'язано зі стабілізацією проміжного аніона за рахунок підвищеної поляризованості (у випадку аніонів галогенів) або ефекту сполучення (для ефірів сульфокислот та діалкілсульфатів):



Кислі ефіри сульфатної кислоти мають слабку здібність до алкілювання, бо в них швидше розривається зв'язок S–O. Спирти та прості ефіри реагують лише у присутності кислот - каталізаторів, які поляризують зв'язок C–O:



Відносна здібність деяких атомів та груп до заміщення має такі значення:

F–	Cl–	Br–	I–	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> <sup>–</sup> O–	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> –
10 <sup>–4</sup>	1	50	150	350	50

Значення цієї здібності пропорційно впливає на підвищення імовірності протікання нуклеофільного заміщення по механізму S<sub>N</sub>1.

### 1.2.2 Фактори, що впливають на нуклеофільність

Фактори, що впливають на швидкість реакцій нуклеофільного заміщення та пов'язані з будовою нуклеофільного реагенту, об'єднані поняттям нуклеофільність. Насамперед, це основність і поляризованість нуклеофілу.

Зв'язок між нуклеофільністю і основністю обумовлений аналогією протолітичних та нуклеофільних реакцій: в протолітичних реакціях основи за рахунок своєї вільної пари електронів приєднують протон; в реакціях нуклеофільного заміщення подібною парою електронів нуклеофіл здійснює атаку на атом вуглецю, який має дефіцит електронів. Коли інші фактори, що впливають на нуклеофільність реагенту, не змінюються, спостерігається кореляція між константами швидкості реакції S<sub>N</sub>2 – заміщення (нуклеофільністю) і основності нуклеофільного реагенту (основністю). Ця залежність має кількісну оцінку за допомогою рівняння Бренстеда, яке є частковим випадком лінійного співвідношення вільних енергій

$$k = GK_b \quad (1.59)$$

або

$$\lg k = \lg G + \beta \lg K_b \quad (1.60)$$

або

$$\lg \frac{k_i}{k_o} = \beta \lg \frac{K_{bi}}{K_{bo}} \quad (1.61)$$

де  $k$  – константа швидкості реакції;

$K_b$  – константа основності нуклеофілу;  $G$  і  $\beta$  – емпіричні константи.

При великих значеннях константи  $\beta$  спостерігається збільшення швидкості реакції при зростанні основності нуклеофілу, що є типовим для реакцій  $S_{N2}$ , в яких нуклеофіл  $Y^-$  значною мірою утворює зв'язок з атомом вуглецю уже в перехідному стані ( $Y^- \cdots C \cdots X$ ). При переході від  $S_{N2}$  до  $S_{N1}$  механізму утворення нового зв'язку відбувається вже на більшій відстані ( $Y^- \cdots C \cdots X$ ), при цьому спостерігається зменшення значення константи  $\beta$ .

На нуклеофільність сильний вплив має поляризованість реакційного центру нуклеофілу. В об'ємних іонах ( $S^-$ ,  $I^-$ ,  $Br^-$ ) або при наявності в аніоні подвійних зв'язків ( $N_3^-$ ,  $CN^-$ ) електрони легко зміщуються в напрямку позитивно зарядженого атома вуглецю молекули субстрату. Поляризована молекула нуклеофілу утворює з ним зв'язок на досить великій відстані і тому реагує значно скоріше ніж нуклеофіли, що мають подібну або навіть значно більшу основність, але не здатні до поляризації. Едвардс запропонував рівняння для кількісної оцінки значення нуклеофільності  $E_N$

$$E_N = 3,60 \lg \frac{R_i}{R_{H_2O}} + 0,0624(pK_a + 1,74) \quad (1.62)$$

де  $R_i$  – рефракція (поляризованість);

$pK_a$  – кислотність кислоти, яка сполучена нуклеофілу.

Стандартом є вода, для якої нуклеофільність дорівнює 0. Були розраховані значення  $E_N$  для деяких типових нуклеофілів:

$F^-$	$H_2O$	$CH_3COO^-$	$Cl^-$	$Br^-$	$OH^-$
-0,23	0	0,45	1,21	1,57	1,60

Наприклад для амінів нуклеофільність змінюється в ряду  $R_2NH \approx RNH_2 \gg NH_3$ .

При збільшенні нуклеофільності реагенту стає імовірним протікання реакції по механізму  $S_{N2}$  тоді як зі слабкими нуклеофілами процес піде по механізму  $S_{N1}$ .

### 1.2.3 Нуклеофільне заміщення в ароматичному ряду

Порівняно з нуклеофільним заміщенням коло насиченого атому вуглецю ці реакції в ряду ароматичних сполук поширені значно менше.

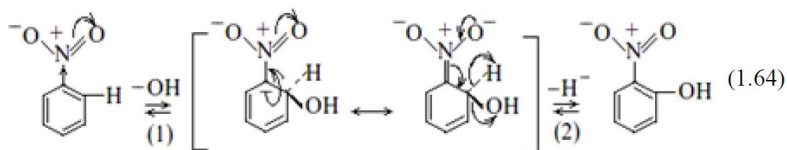
Практично неможливо провести реакцію як за механізмом  $S_N1$  (бо дуже низька стабільність фенільних катіонів), так і за механізмом  $S_N2$  (підвищена електронна щільність на атомі вуглецю кільця).

В процесі нуклеофільного заміщення коло атому вуглецю ароматичного кільця утворюється ковалентний зв'язок з нуклеофільним реагентом  $Y^-$ , а група  $X^-$  відщеплюється разом з парою електронів



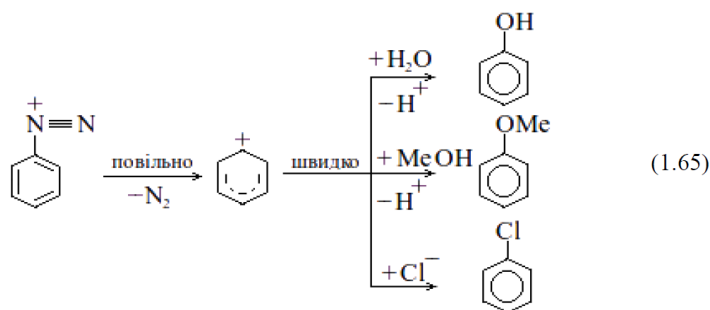
Але досить легко нуклеофільне заміщення відбувається в тих ароматичних сполуках, де в о- або п-положеннях по відношенню до реакційного центру знаходяться електроноакцепторні замісники. Їхня присутність значною мірою полегшує утворення зв'язку нуклеофілу з атомом вуглецю ароматичного кільця та стабілізує проміжний перехідний стан. Такі реакції запропоновано позначати як реакції активованого ароматичного нуклеофільного заміщення  $S_NAr$ . Серед електроноакцепторних замісників, які активують нуклеофільне ароматичне заміщення, найбільш активною є нітрогрупа, а менші активуючі здібності мають групи  $SO_3H^-$ ,  $COOH^-$ ,  $CN^-$  та ін.

Електроноакцепторні замісники значною мірою відтягують  $\pi$ -електрони кільця, що робить імовірною атаку нуклеофілом. Наприклад, при сплавленні нітробензену з поташем на повітрі утворюється о-нітрофенол:



Нітрогрупа здатна приймати участь в стабілізації негативно зарядженої проміжної структури шляхом делокалізації заряду за умови, що нуклеофіл  $OH^-$  атакує о- або п-положення, та не стабілізує, якщо заміщення спрямоване в м-положення. Незважаючи на розмір нітрогрупи, атака нуклеофілом відбувається переважно в о-положення, що обумовлено дією індуктивного ефекту більшою мірою саме в о-, ніж в п-положенні. Утворена проміжна сполука може відщеплювати групу  $OH^-$  (1) з перетворенням в нітробензен, або  $H^-$  (2) з переходом в нітрофенол. Для зміщення рівноваги реакції вправо необхідна присутність окислювача,

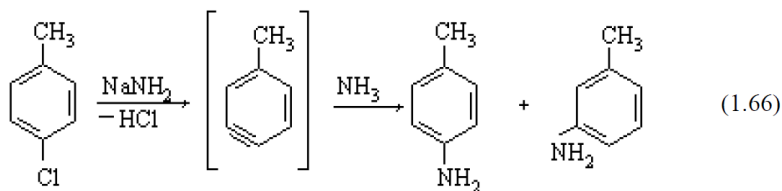
котрий міг би сприяти відщепленню та зв'язуванню гідрид-іону (H<sup>-</sup>). Таку роль виконує в даній реакції кисень повітря.



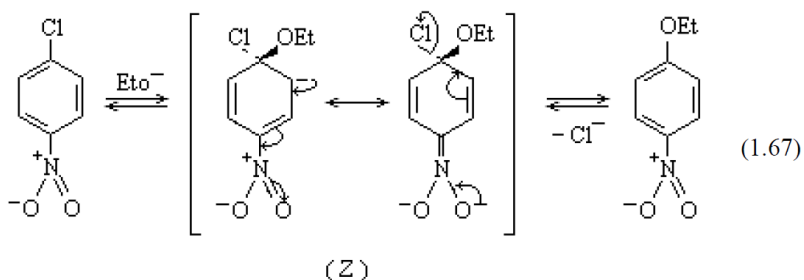
Як винятки, існують деякі реакції нуклеофільного заміщення ароматичних сполук, які мають інші механізми. Так, майже єдиним прикладом ароматичного нуклеофільного заміщення за механізмом S<sub>N</sub>1 є розклад або заміщення солей діазонію в водному середовищі:

Стадією, яка лімітує швидкість реакції, є утворення реакційноздатного фенілкатіону та відщеплення молекули азоту. Стабільність катіону дуже низька, оскільки неможлива делокалізація позитивного заряду по ароматичному кільцю (π-система кільця ортогональна до вільної орбітали катіону та не взаємодіє з нею).

У випадку, коли в ароматичній сполуці відсутній активуючий замісник, нуклеофільне заміщення протікає через утворення проміжних дегідроаренів (аринів). Вони мають високу реакційну здатність і легко приєднують нуклеофіл з однаковою імовірністю в будь-яке з двох положень, пов'язаних потрійним зв'язком.

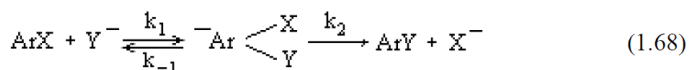


Переважає численність реакцій ароматичного нуклеофільного заміщення має механізм S<sub>NAr</sub> або приєднання-відщеплення. Типовим прикладом такої реакції є заміщення активованого атому галогену



Кінетичні дослідження багатьох подібних реакцій свідчать про бімолекулярний механізм. Та на відміну від аліфатичних сполук, коли зв'язок C–X розривається одночасно з утворенням зв'язку C–Y, в цих реакціях дійсно утворюються проміжні сполуки типу (Z), що було доведено експериментальним шляхом.

На першій стадії нуклеофільний реагент приєднується до ароматичної сполуки з утворенням  $\sigma$ -комплексу, а на другій відбувається розпад його з утворенням продукту реакції та відщеплення групи чи атому, які заміщуються у вигляді аніону



$\sigma$ -Комплекс має велику енергію і тому присутній в реакційній системі в незначній стаціонарній концентрації, яку можна розрахувати за допомогою рівняння згідно принципу стаціонарності концентрацій

$$[\text{Ar}^- \text{XY}] = k_1 [\text{ArX}] [\text{Y}^-] / (k_{-1} + k_2) \quad (1.69)$$

де  $[\text{ArX}]$ ,  $[\text{Y}^-]$ ,  $[\text{Ar}^- \text{XY}]$  – концентрації реагентів та  $\sigma$ -комплексу;  $k_1$ ,  $k_{-1}$ ,  $k_2$  – константи швидкостей відповідних реакцій.

Враховуючи отримане значення, швидкість реакції ароматичного нуклеофільного заміщення можна розрахувати за допомогою рівняння

$$v = k_1 [\text{ArX}] [\text{Y}^-] / (k_1 + k_2) \quad (1.70)$$

Аналіз цього рівняння дозволяє розглянути два випадки.

1) Якщо  $k_2 \gg k_1$ , то можна знехтувати першою складовою в знаменнику і рівняння буде мати вигляд

$$v = k_1[\text{ArX}][\text{Y}^-] \quad (1.71)$$

Отримане рівняння має другий порядок, а швидкість нуклеофільного заміщення буде лімітувати перша стадія, а саме приєднання нуклеофілу  $\text{Y}^-$  до ароматичного субстрату з константою швидкості  $k_1$ .

2) Якщо  $k_2 \ll k_{-1}$ , то можна знехтувати в знаменнику рівняння другою складовою і отримати рівняння у вигляді

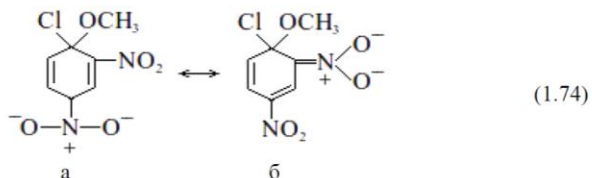
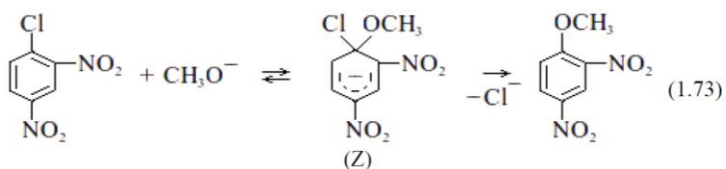
$$v = Kk_2 [\text{ArX}][\text{Y}^-], \quad (1.72)$$

де  $K = k_1/k_{-1}$ .

У цьому випадку також маємо рівняння другого порядку, але до нього входить  $k$ , тому на швидкість реакції впливає і друга стадія – відщеплення групи  $\text{X}^-$ . Дослідженнями доведено, що природа цієї групи впливає на загальну швидкість реакції, тобто має місце «ефект замісника». Зазвичай він спостерігається коли стадія розриву зв'язку  $\text{C-X}$  впливає на швидкість реакції.

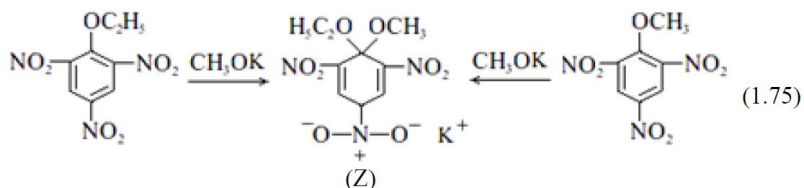
Цей механізм «приєднання-відщеплення» є головним для ароматичного нуклеофільного заміщення, що було доведено рядом факторів: утворення проміжних комплексів, як продуктів приєднання нуклеофільного агента (комплексів Майзенхаймера); наявність основного каталізу; ефекту замісника в молекулі субстрату; вплив природи реагенту.

Розглянемо детальніше механізм на прикладі взаємодії 1,3-динітро-4-хлорбензену з метоксиданіоном з утворенням  $\sigma$ -комплексу, будова якого може мати вигляд структур (а) і (б).



Саме такі структури було запропоновано Майзенхаймером, який підтвердив їх зустрічним синтезом, отримав та відокремив ці стабільні сполуки (Z). Далі природу структур довели спектральними методами аналізу.





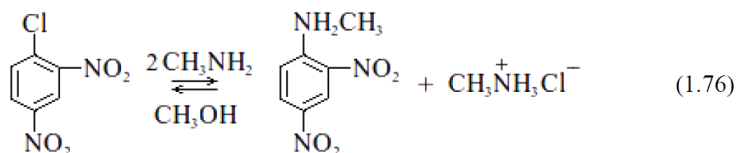
Наявність таких проміжних структур свідчить про двохстадійний механізм ароматичного нуклеофільного заміщення.

#### 1.2.4 Основний каталіз реакцій ароматичного нуклеофільного заміщення

Найбільш вагомим аргументом на користь механізму приєднання-відщеплення є факт, що при взаємодії активованих ароматичних сполук з первинними і вторинними амінами спостерігається загальний основний каталіз.

Каталітичний вплив амінів було вперше відзначено в реакції 1,3-динітро-4-хлорбензену з метиламіном у середовищі метилового спирту.

Було встановлено, що ця реакція значно прискорюється при наявності в реакційній масі триетиламіну, який сам не може виявляти здібності нуклеофільного реагенту. Подальші дослідження показали, що каталітичну дію мають не тільки третинні аміни, а і самі нуклеофільні реагенти – первинні та вторинні аміни. Кінетичні дослідження дозволили виявити вплив каталізу на швидкість реакцій ароматичного нуклеофільного заміщення.



Змінюючи початкову концентрацію основи (аміну)  $[\text{B}]_0$  та залишаючи постійною початкову концентрацію ароматичного субстрату  $[\text{ArX}]_0$  отримали лінійну залежність константи швидкості реакції другого порядку від концентрації аміну

$$k_2 = k_1 + k_3[\text{B}]_0, \quad (1.77)$$

де  $k_2$  – константа швидкості реакції другого порядку, яку визначили експериментальним шляхом;

$k_1$  – константа швидкості некаталітичної реакції;

$k_3$  – константа швидкості реакції, що активована дією аміну.

Співвідношення  $k_3/k_1$  характеризує каталітичний ефект основи.

Отримане рівняння можна виразити у вигляді графіку.

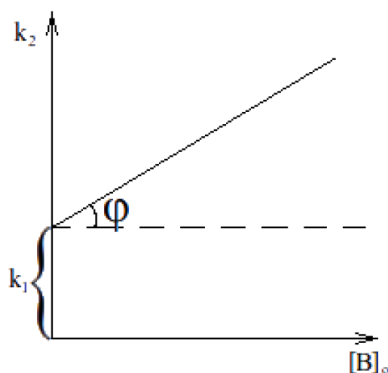
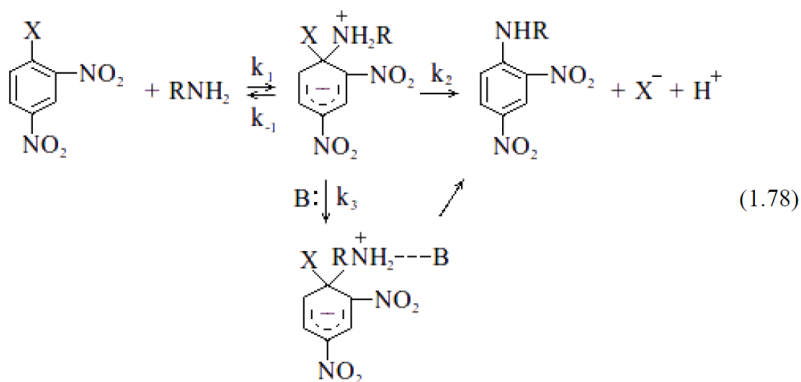


Рисунок 2 – Залежність константи швидкості реакції від концентрації основи

Це рівняння прямої лінії, екстраполяція якої до  $[B]_0 = 0$  дозволяє визначити значення  $k_1$ , як відрізок прямої лінії на осі ординат, і  $k_3$ , як тангенс кута нахилу  $\varphi$  прямої до осі абсцис.

В якості основи, яка має каталітичний вплив на ароматичне нуклеофільне заміщення, може виступати ацетат-іон.

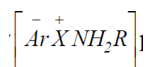
Враховуючи вплив каталізу основами, загальну схему ароматичного нуклеофільного заміщення можна надати в наступному вигляді:



де B: = RNH<sub>2</sub>; R<sub>2</sub>NH; R<sub>3</sub>N

За умови використання принципу стаціонарності концентрацій

значення концентрації проміжного  $\sigma$ -комплексу



розраховують за формулою

$$\left[ \overset{-}{Ar} \overset{+}{X} NH_2 R \right] = \frac{k_1 k_2 [ArX][B]}{k_{-1} + k_2 + k_3 [B]} \quad (1.79)$$

де  $[ArX]$ ,  $[B]$  – концентрація реагентів;

$k_1, k_{-1}, k_2, k_3$  – константи швидкостей окремих стадій реакції.

Тоді швидкість ароматичного нуклеофільного заміщення при наявності каталізу основами буде мати вираз

$$v = \frac{k_1 k_2 [ArX][B] + k_1 k_3 [ArX][B]^2}{k_{-1} + k_2 + k_3 [B]} \quad (1.80)$$

При аналізі цього виразу можливе таке:

- якщо  $k_2 + k_3[B] \approx k_{-1}$ , то швидкість реакції не буде лінійно залежати від концентрації основи  $[B]$ ;

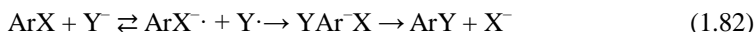
- якщо  $k_3[B] \ll k_{-1} + k_2$ , то в знаменнику рівняння можна знехтувати значенням  $k_3[B]$ . В цьому випадку рівняння швидкості реакції має такий вид

$$v = \frac{k_1 k_2 [ArX][B]}{k_{-1} + k_2} + \frac{k_1 k_3 [ArX][B]^2}{k_{-1} + k_2} = K [ArX][B] + K' [ArX][B]^2 \quad (1.81)$$

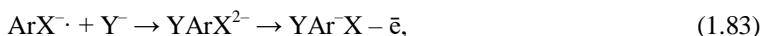
$$\text{де } K = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2}; \quad K' = \frac{k_1 k_3}{k_{-1} + k_2}$$

Наявність в рівнянні додатку третього порядку означає, що стадією, яка лімітує загальну швидкість реакції, є розпад проміжного комплексу. Значення констант швидкості, які спостерігаються, будуть лінійно залежати від концентрації основи  $[B]$ . Відрізок ординати на графіку, наведеному раніше, визначає значення  $K$ , а тангенс кута нахилу прямої – значення  $K'$ . Така кінетична залежність має місце у випадку, коли значення  $[B]$  і  $k_3$  невеликі. Зазвичай це відбувається при наявності в ароматичній сполуці замісника, що важко підлягає відщепленню. Подібна залежність спостерігається і тоді, коли  $k_{-1} \gg k_3[B]$ , що типово для слабких нуклеофільних реагентів.

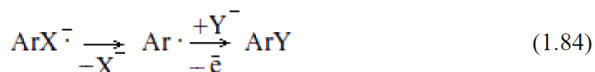
При розгляданні механізму реакцій ароматичного нуклеофільного заміщення помітна роль належить комплексам з переносом заряду, утворення яких передбачається на початкових стадіях процесу. В результаті одно-електронного переносу від нуклеофільного реагенту до субстрату відбувається утворення аніон-радикалу. Такий напрям реакції відображається рівнянням:



Утворення аніон-радикалів доведено квантово-хімічними розрахунками. В свою чергу, перетворення аніон-радикала в продукт реакції може відбуватися різними шляхами: через вже розглянуте утворення  $\sigma$ -комплексу; через проміжний діаніон-радикал



або аніон-радикал минає стадію утворення  $\sigma$ -комплексу та перетворюється у вільний радикал, а потім в кінцевий продукт реакції



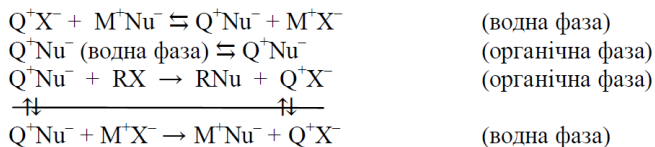
Таким чином, реакції ароматичного нуклеофільного заміщення можуть відбуватися за різними механізмами та участю декількох проміжних часток. Імовірність того, чи іншого механізму залежить від умов проведення реакції, природи реагуючих речовин та розчинників.

### 1.2.5 Міжфазний каталіз реакцій ароматичного нуклеофільного заміщення

В реакціях ароматичного нуклеофільного заміщення широко використовують міжфазний каталіз, завдяки якому можливо здійснювати або значно прискорювати ці процеси особливо в гетерофазному середовищі (незмішувані рідини, рідина – газ, рідина – тверда фаза). Крім того, спостерігається різке зниження температури та тривалості реакції, підвищення виходу продуктів та селективності.

Каталітичні міжфазні реакції частіше відбуваються в системі рідина-рідина та тверда фаза-рідина. Одна з фаз (зазвичай вода або інша рідина) містить лугу і нуклеофільний реагент. Друга фаза є розчином субстрату в органічному розчиннику. Таким чином, реагенти розчинені в різних фазах і за відсутності каталізатора міжфазного переносу реакція між ними не відбувається.

При додаванні міжфазного каталізатора  $Q+X^-$ , який розчиняється в обох фазах, відбувається обмін аніона каталізатора з аніоном нуклеофілу  $Nu^-$  у водній фазі, після чого утворений  $Q+Nu^-$  переміщується з водної до органічної фази. Нуклеофільний реагент, який таким чином потрапив в органічну фазу, реагує з субстратом  $RX$ . При заміщенні катіон каталізатора утворює іонну пару з відщепленою групою  $X^-$ . Загальна схема такого каталізу має вигляд:



В якості каталізаторів міжфазного переносу використовують четвертинні амонієві чи фосфонієві солі (наприклад бензилтриетиламонійхлорид, тетрабутиламонійбромид та інші) або сполуки, які здібні до комплексотворення з катіонами металів (краун-ефіри, криптати). Міжфазний каталізатор може бути як в каталітичних кількостях (0,1-10 % мольних), так і в стехіометричних. Як органічну фазу використовують бензен, дихлорметан, тетрахлорметан та інші. Водна фаза являє собою водні розчини солей або луг (50-5-10 %). Зазвичай реакцію проводять при температурі 40-60 °С та інтенсивному перемішуванні.

Міжфазний каталіз широко застосовують в технології таких процесів як О-алкілювання фенолів, отримання складних ефірів, N-алкілювання ароматичних амінів та інше.

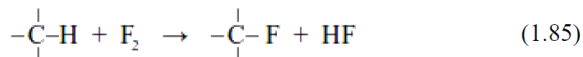
### Контрольні запитання

1. Що є основною ознакою перебігу хімічної реакції по нуклеофільного механізму?
2. За яким механізмом протікає нуклеофільне заміщення біля насиченого атома карбону?
3. За яким механізмом протікає нуклеофільне заміщення біля атома карбону ароматичної сполуки?
4. Які фактори впливають на швидкість хімічної реакції, що протікає за механізмом нуклеофільного заміщення?
5. Яку роль виконує основний каталіз?
6. У яких процесах використовують міжфазний каталіз?

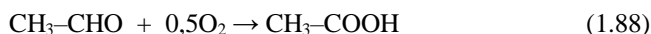
### 1.3 Реакції радикального заміщення

Радикальні реакції займають важливе місце в хімічній технології. Умовно їх можна поділити на радикальне заміщення, розщеплення та приєднання.

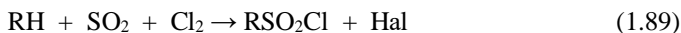
Серед процесів заміщення слід означити реакції фторування та хлорування:



окислення вуглеводнів та їх похідних



сульфохлорування і сульфоокислення



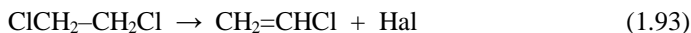
нітрування по насиченому вуглецю



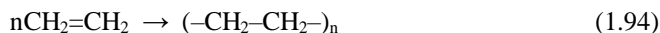
До радикального розщеплення належать: термічний крекінг і піроліз вуглеводнів



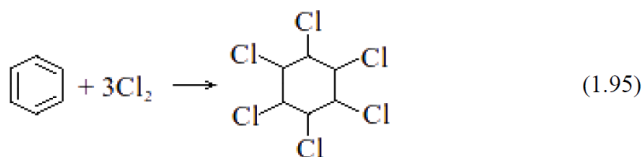
дегідрохлорування



До радикального приєднання належать: полімеризація



галогенування ароматичних сполук



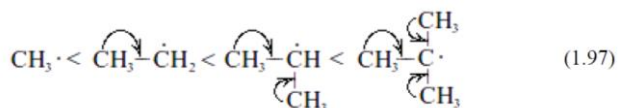
Радикальні реакції, головним чином, є ланцюговими і складаються з трьох основних стадій: зародження ланцюга, де утворюються вільні радикали або атоми; продовження ланцюга, де утворюються продукти реакції; обрив ланцюга, коли відбувається зникнення вільних радикалів.

### 1.3.1 Зародження ланцюга

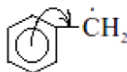
Первісне утворення вільних радикалів або атомів відбувається шляхом гомолітичного розриву ковалентного зв'язку в молекулі



Для такого розриву потрібна додаткова енергія, бо енергія зв'язку досить велика. Гомолітичний розрив значно полегшується, коли утворені радикали здібні до стабілізації за рахунок ефектів сполучення або надсполучення з вільним електроном радикала. Так стабільність алкільних радикалів і швидкість розриву відповідних зв'язків змінюються в ряду:



Бензильний і особливо трифенілметильний радикали стабілізовані за рахунок сполучення з ароматичною системою зв'язків, але більш стабільні радикали є одночасно і менш реакційноздатними. Втім це поняття відносне, бо радикали взагалі найбільш реакційноздатні частки і концентрація їх в реакційній системі дорівнює  $10^6$ - $10^8$  моль/л. За цих обставин, ідентифікувати радикали можливо шляхом переведення їх в менш реакційноздатні частки, або методом ЕПР.



Підвищення швидкості зародження ланцюга може відбуватися під дією деяких факторів.

#### 1.3.1.1 Термічне зародження ланцюга

У цьому випадку енергія, необхідна для розриву зв'язків в молекулі одного з реагентів, подається у вигляді тепла. Такий метод

прискорення реакції називають термічним (термічне окислення, хлорування, крекінг). Енергія активації гомолітичного розриву дорівнює тепловому ефекту утворення зв'язку, тобто

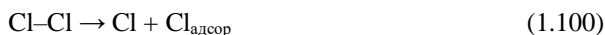
$$E_{\text{ендо}} = E_{\text{екзо}} - \Delta H = Q, \quad (1.98)$$

що дозволяє зобразити константу швидкості рівнянням

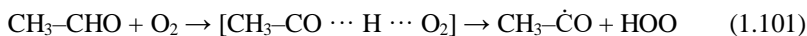
$$k_0 = A e^{-Q/RT} \quad (1.99)$$

Відомі значення  $A$  та енергії розриву зв'язку дозволяють визначити область температур реакції. В молекулах вуглеводнів менш міцним є зв'язок C–C, а в хлорпохідних вуглеводнях C–Cl.

Гомолітичному розриву часто сприяють фактори, що ведуть до зниження енергії активації за рахунок одночасного виділення енергії при взаємодії утвореного радикала з іншою сполукою або твердою поверхнею, наприклад стінка реактора, які здатні адсорбувати другий радикал та здійснювати гетерогенне зародження ланцюга



Подібну роль відіграє утворення зв'язку атома гідрогена з киснем



Кінетичне рівняння для визначення швидкості зародження ланцюга буде мати вигляд при мономолекулярному розриві

$$r_0 = k_0[A], \quad (1.102)$$

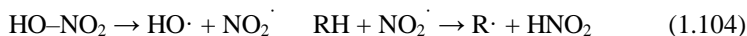
а при бімолекулярному

$$r_0 = k_0[A][Y] \quad (1.103)$$

### 1.3.1.2 Хімічне ініціювання ланцюга

Ініціаторами називають речовини, які здібні розщеплюватися з утворенням реакційноздібних радикалів або атомів при більш низькій температурі, ніж самі реагенти. Таким чином, додаючи ініціатор до реакційної маси, можна суттєво прискорити зародження ланцюга і провести процес при значно меншій температурі. Ініціаторами можуть служити хлор, нітратна кислота або оксиди нітрогену

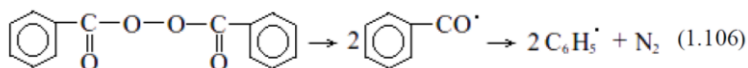




Частіше ініціаторами служать речовини, в яких енергія активації переказується за рахунок одночасного утворення активних радикалів і стабільних молекул. Наприклад з азо-біс-діізобутиронітрилу



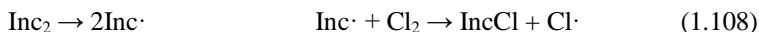
з пероксиду гідрогену



з третбутилу



Ініціаторами можуть також бути органічні надкислоти ( $\text{RCOOOH}$ ), гідроперокси ( $\text{ROOH}$ ) та неорганічні пероксидні сполуки. Всі ініціатори розщеплюються з достатньою швидкістю у визначеній області температур, яка і має бути використана для проведення реакції. При зародженні ланцюга у присутності ініціатора  $\text{Inc}_2$  спочатку утворюється характерний для даного ініціатора радикал, який далі швидко взаємодіє з одним з реагентів і дає радикал, що далі веде ланцюг



Більш повільною є саме перша стадія, тому швидкість зародження ланцюга у присутності ініціатора визначається швидкістю його розщеплення. Ця стадія частіше мономолекулярна і має таке кінетичне рівняння

$$r = k_i[\text{Inc}_2] \quad (1.109)$$

На відміну від каталізатора, ініціатор під час реакції витрачається і його концентрація падає. Части, які при цьому утворюються, стають стабільними сполуками і містяться в продуктах реакції як домішки.

### 1.3.1.3 Фотоліз та радіоліз

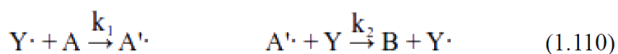
При опромінуванні реакційної маси УФ-світлом або іншими видами випромінювання молекули під впливом поглинених ними квантів енергії переходять у збуджений стан. При значній енергії кванта відбувається розрив

зв'язків і утворення вільних радикалів. Оскільки збудження відбувається при дії зовнішнього джерела енергії, то швидкість розпаду залежить від інтенсивності випромінювання. Крім того, це відбувається, зазвичай, при низьких температурах, що є безперечною гідністю процесу.

### 1.3.2 Продовження ланцюга

Утворений на стадії зародження ланцюга вільний радикал має високу реакційну здатність і починає ланцюг перетворень, які ведуть до одержання продуктів реакції.

Ланцюг складається з елементарних реакцій радикального заміщення, або розщеплення або приєднання, згідно яким протікає конкретний процес, та має схематичне відображення.



У другій реакції утворився той же радикал  $Y$  і тому послідовність елементарних реакцій може повторюватися до тих пір, доки радикал  $Y$  не зникне. Це типовий розвиток ланцюга. Сукупність елементарних реакцій, де утворився радикал, який почав ланцюг, називають ланкою. Число ланок, які повторюються та складають ланцюг, називають довжиною. Вона може змінюватися від декількох одиниць до багатьох тисяч.

Якщо довжина ланцюга досить велика ( $\geq 10$ ), в стаціонарних умовах проведення реакції необхідно, щоб швидкості всіх елементарних реакцій стадії продовження ланцюга були однаковими, бо інакше стало б, що швидкість витрачання реагенту  $A$  не дорівнювала швидкості накопичення продукту  $B$ , що мало імовірно. На підставі цього

$$r_1 = k_1[Y \cdot][A] = k_2[A' \cdot][Y] = r_2 \quad (1.111)$$

або

$$\frac{[Y \cdot]}{[A' \cdot]} = \frac{k_2[Y]}{k_1[A]} \quad (1.112)$$

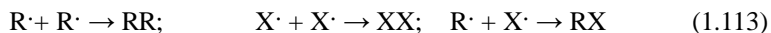
Таким чином, співвідношення стаціонарних концентрацій різних вільних радикалів обернено пропорційне добутку констант швидкостей елементарних реакцій і концентрацій реагентів, з якими ці радикали взаємодіють.

### 1.3.3 Обрив ланцюга

Обрив ланцюга приводить до зникнення вільних радикалів, або перетворенню їх в більш стабільні радикали, які не спроможні продовжувати ланцюг. По відношенню до радикалів реакції обриву можуть бути моно- або бімолекулярними і, відповідно з цим, означають лінійний та

квадратичний обрив ланцюга.

При квадратичному обриві в результаті бімолекулярної взаємодії двох радикалів їхні вільні електрони створюють пару і переходять в молекулярний продукт:



Процес рекомбінації радикалів є екзотермічним і має нульову енергію активації, тому утворюється молекулярний продукт з великою надлишковою енергією. Її обернене розщеплення буде спостерігатися лише у випадку, якщо ця енергія передається іншій молекулі або реактору. Якщо процес передачі енергії відбувається швидко та значно перевищує швидкість оберненого розщеплення молекули, обрив відбувається при кожному зіткненні радикалів і швидкість визначається рівнянням:

$$r_t = k_t[R\cdot]_2 \quad (1.114)$$

або

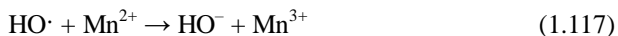
$$r_t = k_t[R\cdot][X\cdot] \quad (1.115)$$

Квадратичний обрив є типовим для рідинно-фазних та низькотемпературних процесів, коли імовірність зіткнення радикалів велика.

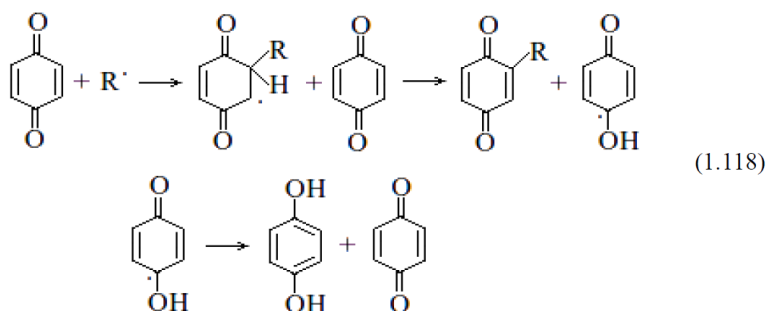
Лінійний обрив є мономолекулярним відносно активних радикалів, що продовжують ланцюг, і відбувається різними шляхами. По одному з них, типовому для газофазних процесів, радикал адсорбує на твердій поверхні реактора або де ніде



Частіше обрив відбувається на інгібіторах, речовинах які здатні виводити активні радикали з ланцюгового процесу. До них належать солі металів змінної валентності ( $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ )



Дуже поширені інгібітори, які спочатку дають нереакційноздатні радикали а далі перетворюються в молекулярні продукти: аміни, феноли, сульфітні сполуки. Наприклад, хінон виглядає інгібітором таким чином:



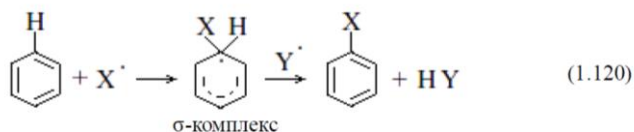
і швидкість має рівняння

$$r_t = kt[\text{In}g][X\cdot] \quad (1.119)$$

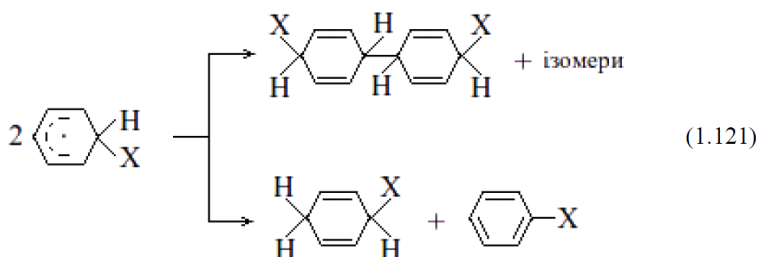
### 1.3.4. Радикальне заміщення в ароматичних сполуках

Запровадження замісників в структуру ароматичних сполук здійснюється за допомогою радикальних реакцій порівняно нещодавно. Досить успішно здійснюється, наприклад, введення в кільце аміно- та гідроксигруп.

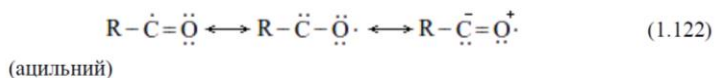
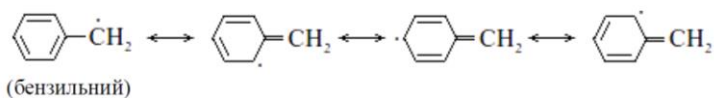
Реакція заміщення в ароматичних сполуках має дві стадії. На першій стадії радикал приєднується до субстрату з утворенням радикального  $\sigma$ -комплексу



На другій стадії цей комплекс реагує до таким же чи іншим радикалом з утворенням продукту заміщення. Одночасно протікає взаємодія двох однакових радикальних  $\sigma$ -комплексів з утворенням продуктів димеризації, а також реакція між заміненим циклогексадієном та заміненою ароматичною сполукою.

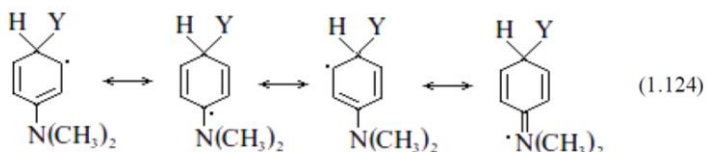
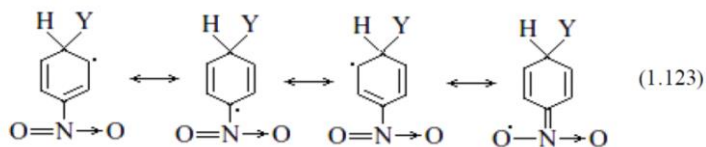


Співвідношення продуктів такої реакції залежить від природи як ароматичної сполуки, так і радикала. Енергія перехідного стану або утвореного радикала суттєво знижується, якщо вільний електрон може здійснювати сполучення з  $\pi$ -елекtrонами ароматичної системи. З цієї причини бензильний, ацильний та подібні радикали утворюються порівняно легко та є досить стійкими.



Експериментальні дані про розподіл утворених ізомерів, відносних константах швидкостей, парціальних факторах швидкостей для гомолітичних процесів заміщених бензенів, нафталіну показують, що всі замісники, незалежно від їх полярності, мають слабкий активуючий вплив:  $k_{\text{відн}}$  трохи більша 1. При цьому для різних заміщених бензенів кількості одержаних ізомерів, швидкості реакцій, фактори парціальних швидкостей приблизно однакові, а заміщення віддає перевагу напряму в о- та п-положення. Фактор парціальної швидкості для атаки в о-положення ( $f_o$ ) у кожному випадку вище ніж для п-положення ( $f_p$ ), а значення  $f_m$  майже дорівнює 1. З більшою швидкістю протікає реакція з нафталіном, при цьому переважає заміщення в положення 1 ( $\alpha$ ). Швидкість радикальної реакції в ароматичних сполуках та орієнтація нових замісників визначаються, головним чином, легкістю утворення та стабільністю проміжного радикального  $\sigma$ -комплексу. Делокалізація неспареного електрона в комплексі впливає на його стабільність та енергію утворення. У делокалізації неспареного електрона здатні приймати участь різні за природою замісники, що знаходяться в о- або п-положенні до місця радикальної атаки, підвищує тим самим стабільність комплексу та легкість його одержання. Саме з цієї причини наявність замісника в о- та п-положеннях підвищує швидкість

радикальних реакцій.



#### 1.3.4.1 Кінетика нерозгалужених ланцюгових реакцій

Нерозгалуженими називають ланцюгові реакції, в яких новоутворення вільних радикалів відбувається тільки на стадії зародження ланцюга; проміжні радикали і молекулярні сполуки, які утворюються на стадії продовження ланцюга, не дають початку розвитку нових радикалів. До таких реакцій належить більшість процесів, за винятком окиснення. При достатньо великій довжині ланцюга швидкості усіх реакцій стадії продовження ланцюга повинні бути дорівняними. Це означає, що швидкості витрачання і утворення радикалів на стадії продовження ланцюга однакові, тому принцип стаціонарності для концентрацій вільних радикалів приводить до рівняння швидкостей зародження та обриву ланцюга

$$2r_o = r_t' + r_t'', \quad (1.125)$$

яке відображене через концентрації вільних радикалів. Коли на стадії обриву ланцюга переважає один з методів (лінійний або квадратичний) на радикалі, який має більшу концентрацію внаслідок меншої реакційної здатності, то рівняння спрощується

$$2r_o = r_t \quad (1.126)$$

і дозволяє виразити невідому концентрацію радикалів, на яких обривається ланцюг. Підставивши її в рівняння швидкості лімітуючої реакції стадії продовження ланцюга, отримувати рівняння для загальної швидкості радикального процесу.

При лінійному обриві ланцюга зі стінкою реактора (а), або з інгібітором (б)

$$(a) \quad 2r_0 = k_i[X \cdot]; \quad [X \cdot] = \frac{2r_0}{k_i} \quad (1.127)$$

$$(б) \quad 2r_0 = k_i[X \cdot][Inq]; \quad [X \cdot] = \frac{2r_0}{k_i[Inq]} \quad (1.128)$$

Якщо на лімітуючій стадії  $X \cdot$  реагує зі сполукою А, то

$$(a) \quad r = k_i[X \cdot][A] = \frac{2k_i r_0}{k_t} [A] \quad (1.129)$$

$$(б) \quad r = \frac{2k_i r_0}{k_t} \frac{[A]}{[Inq]} \quad (1.129)$$

В обох випадках швидкість реакції прямо пропорційна константі швидкості лімітуючої стадії продовження ланцюга ( $k_i$ ), швидкості зародження ланцюга ( $r_0$ ) та зворотно-пропорційна константі швидкості обриву ланцюга ( $k_t$ ). При наявності в системі інгібітору швидкість буде зворотно-пропорційна його концентрації.

Оскільки  $r_0$  лінійно залежить від концентрації ініціатора або інтенсивності поглинання випромінювання, подібна лінійна залежність від них спостерігається і для загальної швидкості ланцюгової реакції. Енергія активації, що спостерігається, складається з енергій активації стадії зародження ланцюга ( $E_0$ ), лімітуючої стадії продовження ланцюга ( $E_i$ ) та обриву ( $E_t$ )

$$E_{\text{спост.}} = E_0 + E_i - E_t \quad (1.131)$$

У присутності інгібітору через велике значення  $k_t$  швидкість реакції, зазвичай, досить низька і спостерігається помітно виражений індукційний період, тривалість якого залежить від концентрації інгібітору (рис. 3)

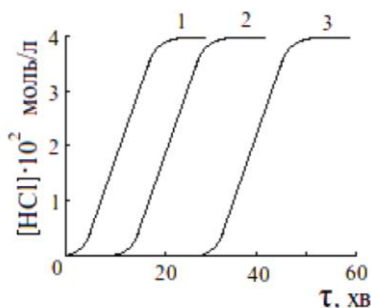


Рисунок 3 – Вплив концентрації інгібітору на швидкість накопичення радикалу (кр. 1 – без інгібітору; кр. 2 – [0,1 моль/л]; кр. 3 – [0,2 моль/л])

Інгібітор в процесі реакції поступово витрачається (взаємодіє з радикалами) і швидкість реакції через певний час починає швидко зростати та досягає також значення, що і при відсутності інгібітору. Якщо закінчення індукційного періоду співпадає з повним витрачанням інгібітору, то слушне рівняння

$$2r_o \tau_i = [Ing]_o \quad \text{або} \quad \tau_i = [Ing]_o / 2r_o \quad (1.132)$$

і по тривалості індукційного періоду можна розрахувати швидкість зародження ланцюга або концентрацію інгібітору.

При квадратичному обриві ланцюга на одному з радикалів маємо:

$$2r_o = r_t = k_t [X\cdot]^2 \quad \text{та} \quad [X\cdot] = \sqrt{\frac{2r_o}{k_t}} \quad (1.133)$$

Якщо  $X\cdot$  на лімітуючій стадії взаємодіє з А, то

$$r = k_i [X\cdot][A] = k_i \sqrt{\frac{2r_o}{r_t}} [A] \quad (1.134)$$

Швидкість реакції, на відміну від лінійного обриву ланцюга, залежить в ступені 0,5 від швидкості зародження ланцюга і в ступені 0,5 від константи швидкості обриву ланцюга. Рівняння для загальної швидкості радикальної реакції за участю ініціатора буде мати вигляд

$$r = k_i \sqrt{\frac{2r_o}{r_t}} [Ing_2]^{0,5} [A] \quad (1.135)$$

Цей метод є загальновідомим для експериментального уточнення способу обриву ланцюга. Спостережена енергія активації при квадратичному обриві ланцюга має вираз

$$E_{\text{спост}} = E_i + 0,5E_o - 0,5E_t, \quad (1.136)$$

а при використанні ініціатора

$$E_{\text{спост}} = E_i + 0,5E_o \quad (1.137)$$

Довжина ланцюга відповідає співвідношенню швидкостей продовження та обрива ланцюга. Оскільки  $2r_o = r_t$ , то

$$v = \frac{r_i}{r_t} = \frac{r_i}{2r_o} \quad (1.138)$$



і при вирішенні отримаєм для лінійного обриву ланцюга

$$v = \frac{r_i}{2r_o} = \frac{k_i[X \cdot][A]}{2r_o} = \frac{2k_i r_o [A]}{2k_t r_o} = \frac{k_i}{k_t} [A], \quad (1.139)$$

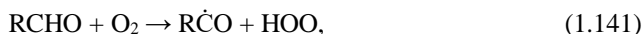
а для квадратичного

$$v = \frac{r_i}{2r_o} = \frac{k_i[X \cdot][A]}{2r_o} = \frac{k_i[A]}{2r_o} \sqrt{\frac{2r_o}{k_t}} = \frac{k_i}{\sqrt{2k_t r_o}} [A] \quad (1.140)$$

Таким чином, при лінійному обриві довжина ланцюга не залежить від швидкості зародження ланцюга, а при квадратичному – обернено пропорційна кореню з швидкості зародження ланцюга, а тому концентрації ініціатору. Ця залежність є ще одним методом експериментального віднаходження механізму обриву ланцюга.

#### 1.3.4.2 Кінетика розгалужених ланцюгових реакцій

Розгалужені ланцюгові реакції (до них належить окиснення) відрізняються від нерозгалужених тим, що вони мають додаткові джерела утворення вільних радикалів: перетворення вільних радикалів, які приймають участь в продовженні ланцюга, з утворенням більшого числа радикалів; реакції молекулярних продуктів, внаслідок яких утворюються нові радикали (так зване вироджене розгалуження ланцюга). У газофазних реакціях окислення вироджене розгалуження ланцюга зазвичай відбувається на утворених альдегідах, які достатньо легко реагують з киснем



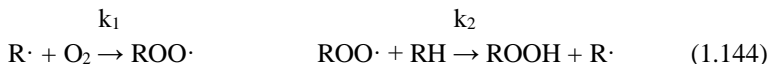
в рідиннофазних реакціях таку ж роль виконує розпад гідропероксидів або надкислот



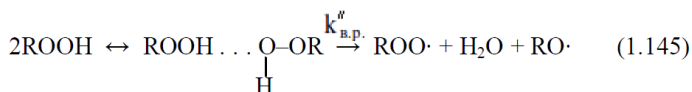
При термічному окисленні первинне зародження ланцюга відбувається внаслідок повільної взаємодії вихідного субстрату з киснем



У цьому випадку спостерігається великий індукційний період, який може бути скорочений шляхом введення ініціатору, в тому числі гідропероксиду, який утворюється в тій же реакції, або «затравку» уже окисленої реакційної маси з попередньої операції. Продовження ланцюга буде відбуватися згідно реакцій



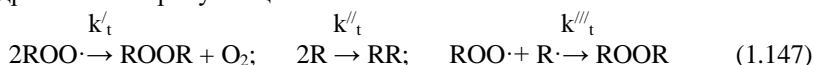
Одночасно відбувається і вироджене розгалуження ланцюга, наприклад



Співвідношення концентрацій радикалів розраховується за допомогою рівняння

$$\frac{[R\cdot]}{[ROO\cdot]} = \frac{k_2[RH]}{k_1[O_2]} \quad (1.146)$$

Наявність багатьох радикалів приводить до різних методів квадратичного обриву ланцюга



За умови обриву ланцюга на пероксидних радикалах швидкість реакції має вираз

$$r = \frac{k_2 \sqrt{2r_o}}{\sqrt{k'_t}} [RH], \quad (1.148)$$

а якщо на вуглеводневих, то

$$r = \frac{k_1 \sqrt{2r_o}}{\sqrt{k'_t}} [O_2], \quad (1.149)$$

де перший порядок по кисню буде лише при його низькому парціальному тиску. При збільшенні парціального тиску порядок по кисню поступово знижується і стає нульовим, що вказує на зміну метода обриву ланцюга.

Швидкість зародження ланцюга, що входить в це рівняння, в умовах термічного окислення має три складові:

$$r_o = k_o [RH][O_2] + k'_{в.р.} [ROOH] + k''_{в.р.} [ROOH]^2 \quad (1.150)$$

Перша складова суттєво впливає лише на початковій стадії реакції, а при розвиненому процесі вона невелика і нею можна знехтувати. Тоді при обриві ланцюга на пероксидних радикалах отримаємо рівняння

$$r = \frac{k_2 \sqrt{2k'_{e.p.}[ROOH] + 2k''_{e.p.}[ROOH]^2}}{\sqrt{k_t}} [RH] \quad (1.151)$$

У графічному вигляді воно описує процес аутоприскорення і має вид S-подібної кривої накопичення продуктів, що є типовим для розгалужених реакцій (рис. 4)

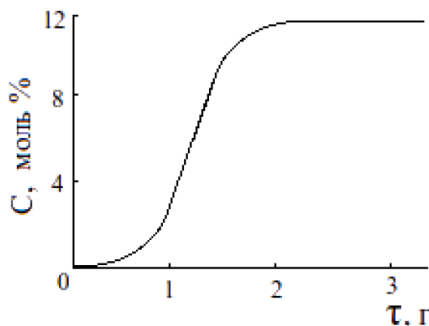


Рисунок 4 – Кінетична крива процесу аутоприскорення

### Контрольні запитання

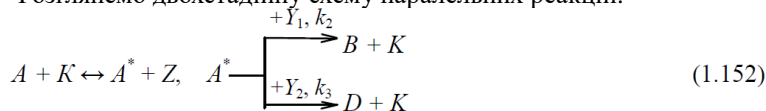
1. За якими ознаками визначають протікання хімічної реакції по гомолітичному механізму?
2. Через які стадії проходить хімічна реакція, що протікає по гомолітичному механізму?
3. Яка стадія визначає швидкість радикального процесу?
4. Якою може бути реакція обриву ланцюга?
5. Який вплив мають замісники на реакційну здатність ароматичних сполук в реакціях, що протікають по радикальному механізму?

### 1.4 Дослідження складних реакцій

Процеси органічного синтезу належать до складних реакцій і наявність побічних перетворень (паралельних або послідовних) знижує селективність і вихід цільового продукту. Тому при кількісному дослідженні складних систем важко виявити математичні залежності зміни як концентрацій і ступеню конверсії вихідних речовин, так і складу утворених продуктів та селективності процесу. Ці закономірності визначаються кінетичним шляхом.

Методи для вивода кінетичних рівнянь використовуються ті самі, що і для простих реакцій, тобто виходячи з припущеного механізму реакції, але з'являються ще додаткові ускладнення.

Розглянемо двохстадійну схему паралельних реакцій:



Відповідно методу стаціонарних концентрацій відносно  $A^*$  отримаємо:

$$\frac{d[A^*]}{d\tau} = k_1[A][K] - k_{-1}[A^*][Z] - k_2[A^*][Y_1] - k_3[A^*][Y_2] = 0 \quad (1.153)$$

$$[A^*] = \frac{k_1[A][K]}{k_{-1}[Z] + k_2[Y_1] + k_3[Y_2]} \quad (1.154)$$

$$r_2 = k_2[A^*][Y_1] = \frac{k_1 k_2 [K][A][Y_1]}{k_{-1}[Z] + k_2[Y_1] + k_3[Y_2]} \quad (1.155)$$

$$r_3 = k_3[A^*][Y_2] = \frac{k_1 k_3 [K][A][Y_2]}{k_{-1}[Z] + k_2[Y_1] + k_3[Y_2]} \quad (1.156)$$

Якщо лімітуючою є перша стадія, тобто  $k_1[Z] \ll k_2[Y_1] + k_3[Y_2]$ , то додатком  $k_1[Z]$  можливо знехтувати але і тоді кінетичне рівняння складніше порівняно з простими реакціями, оскільки міститься додаток, що має характеристики другої реакції. Отже, такі паралельні процеси кінетично залежать один від одного, що завжди відбувається при розгалуженні шляху реакції на швидкій (не лімітуючій) стадії або на одній з елементарних стадій, що мають порівняні з іншими швидкості.

Якщо процес лімітує друга стадія, то  $k_1[Z] \gg k_2[Y_1] + k_3[Y_2]$  і останнім додатком можливо знехтувати:

$$r_2 = \frac{k_1 k_2 [K][A][Y_1]}{k_{-1}[Z]} = k_2 K_1 \frac{[K][A][Y_1]}{[Z]} \quad (1.157)$$

$$r_3 = k_3 K_1 \frac{[K][A][Y_2]}{[Z]} \quad (1.158)$$

Ці кінетичні рівняння подібні рівнянням для простих реакцій і в них не містяться характеристики паралельних реакцій. Таким чином, при розгалуженні шляху перетворень на більш повільній (лімітуючій) стадії паралельні реакції стають кінетично незалежними.

При послідовних реакціях, де на елементарних стадіях відсутні однакові проміжні частки або комплекси  $A \leftrightarrow A^* \rightarrow B \leftrightarrow B^* \rightarrow D$ , кожна з цих простих реакцій ( $A \rightarrow B$  чи  $B \rightarrow D$ ) описується незалежним кінетичним рівнянням, яке можливо вивести звичайним методом. Однак, при наявності однакових проміжних часток кінетика ускладнюється. Наприклад



де  $Y^*$  – спільний реагент послідовно-паралельних реакцій



Використання метода стаціонарних концентрацій приводить до виразу

$$\frac{d[Y^*]}{d\tau} = k_1[Y] - k_{-1}[Y^*] - k_2[Y^*][A] - k_3[Y^*][B] = 0 \quad (1.163)$$

$$[Y^*] = \frac{k_1[Y]}{k_{-1} + k_2[A] + k_3[B]} \quad (1.164)$$

$$r_2 = k_2[Y^*][A] = \frac{k_1 k_2 [A][Y]}{k_{-1} + k_2[A] + k_3[B]} \quad (1.165)$$

$$r_3 = k_3[Y^*][B] = \frac{k_1 k_3 [B][Y]}{k_{-1} + k_2[A] + k_3[B]} \quad (1.166)$$

Якщо лімітуючою є перша стадія, коли  $k_{-1} \ll k_2[A] + k_3[B]$  і тоді можна знехтувати величиною  $k_{-1}$ , але все одно кінетичне рівняння є більш складним, ніж для простої реакції, оскільки міститься величина, що має характеристики другої реакції, та враховує витрачання активної проміжної частки в усіх напрямках її перетворення. Послідовно-паралельні реакції стають кінетично незалежними одна від одної і це завжди відбувається, коли елементарна стадія утворення однакової активної частки є більш повільною порівняно зі швидкостями інших елементарних стадій.

Якщо швидкість визначається другою і третьою стадіями, тобто  $k_{-1} \ll k_2[A] + k_3[B]$ , то можливо знехтувати останніми додатками, і тоді

$$\frac{d[Y^*]}{d\tau} = k_1[Y] - k_{-1}[Y^*] - k_2[Y^*][A] - k_3[Y^*][B] = 0 \quad (1.163)$$

$$[Y^*] = \frac{k_1[Y]}{k_{-1} + k_2[A] + k_3[B]} \quad (1.164)$$

$$r_2 = k_2[Y^*][A] = \frac{k_1 k_2 [A][Y]}{k_{-1} + k_2[A] + k_3[B]} \quad (1.165)$$

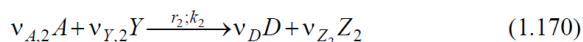
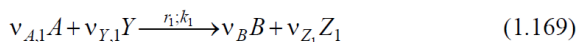
$$r_3 = k_3[Y^*][B] = \frac{k_1 k_3 [B][Y]}{k_{-1} + k_2[A] + k_3[B]} \quad (1.166)$$

Таким чином, кожна з реакцій описується незалежним одне від одного кінетичним рівнянням, що відповідає випадку розгалуження шляху паралельних реакцій на повільній стадії процесу. Ці висновки стосуються і радикально-ланцюгових реакцій.

#### 1.4.1 Паралельні реакції та їхні загальні закономірності

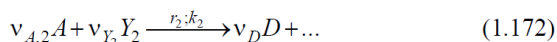
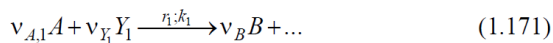
Усі паралельні (або конкуруючі) реакції за видом реагентів, що приймають участь, можливо класифікувати на дві групи:

1) Паралельні реакції з однаковими вихідними реагентами



У випадку реакцій розщеплення другий реагент відсутній, тоді як в деяких випадках можуть бути два або більше реагентів.

2) Паралельні реакції з різними другими реагентами



У випадку реакцій розщеплення в одній з них може бути відсутній другий реагент. У деяких випадках протікання таких паралельних реакцій обумовлене наявністю в реакційній масі декількох речовин, які здібні реагувати з основним реагентом.

##### 1.4.1.1 Кінетика паралельних реакцій

Якщо позначити через  $r_1$  і  $r_2$  інваріантні значення швидкостей по

кожному напрямку процесу, то для швидкостей утворення продуктів незворотних реакцій отримаємо рівняння:

$$r_B = \frac{dM_B}{Vd\tau} v_B r_1 \quad r_D = \frac{dM_D}{Vd\tau} v_D r_2 \quad (1.173)$$

Цим рівнянням відповідають зростаючі криві накопичення продуктів (рис. 5).

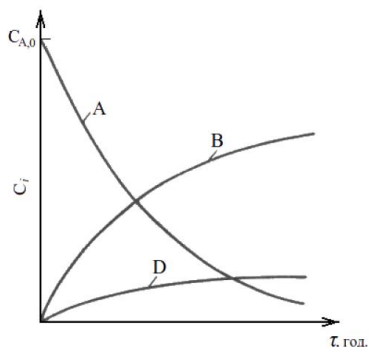


Рисунок 5 – Кінетичні криві для паралельних реакцій

Витрачання основної вихідної речовини  $A$  відбувається в усіх напрямках:

$$r_A = \frac{dM_A}{Vd\tau} = -v_{A,1}r_1 - v_{A,2}r_2, \quad (1.174)$$

що графічно зображується кривою  $A$ , яка падає.

Остаточний вид кінетичних рівнянь залежить від механізму розгалуження паралельних реакцій, яке може відбуватися:

- на повільній лімітуючій стадії;
- на нелімітуючій стадії, або на стадії, яка має порівнянні швидкості з іншими елементарними стадіями.

У першому випадку кожна з реакцій має незалежне кінетичне рівняння, а загальна швидкість витрачання реагенту  $A$  визначається сумою

$$r_A = \frac{dM_A}{Vd\tau} = -v_{A,1}r_1 - v_{A,2}r_2, \quad (1.174)$$

При розгалуженні паралельних реакцій на нелімітуючій стадії додавання рівнянь (1) і (2) за умови  $k_1[Z] \ll k_2[Y_1] + k_3[Y_2]$  приводить до

$$|r_A| = v_A \frac{k_1[A](k_2[Y_1] + k_3[Y_2])}{k_2[Y_1] + k_3[Y_2]} = v_A k_1[A] \quad (1.176)$$

Таким чином, у даному випадку існує лише одне кінетичне рівняння витрачання визначаючого (головного) реагенту  $A$ , а швидкість утворення кожного з продуктів паралельних реакцій є часткою загальної швидкості, яка визначається співвідношенням констант швидкості нелімітуючих стадій і концентрацій діючих в ній реагентів:

$$r_B = \frac{v_B}{v_A} |r_A| \frac{k_2 [Y_1]}{k_2 [Y_1] + k_3 [Y_2]} \quad (1.177)$$

Для паралельних реакцій, що мають порівняні швидкості елементарних стадій, спостерігаються більш складні співвідношення відносно загальної швидкості процесу та утворення кожного продукту. Таким чином, кінетика паралельних реакцій ускладнюється порівняно з простими через збільшення числа невідомих констант швидкостей, порядків реакцій та енергій активації.

У цьому випадку спочатку слід встановити у ізотермічних системах концентраційні залежності швидкостей при змінних початкових умовах і об'ємні швидкості (або час), а потім при різних температурах знайти енергію активації та предекспоненціальний множник. Одночасно потрібно вирішити питання про паралельність систем реакцій: кінетичним критерієм цьому служить те, що швидкості кожної з реакцій не дорівнюють 0 за умови екстраполяції до  $\tau = 0$ ,  $V/F_{A,0} = 0$  або  $X_A = 0$  (рис.5).

#### 1.4.2 Склад продуктів реакції та селективність

Для паралельних реакцій диференційне відношення кількості утворених продуктів реакції дорівнює:

$$\frac{dM_B}{dM_D} = \frac{dF_B}{dF_D} = \frac{\frac{dM_B}{Vd\tau}}{\frac{dM_D}{Vd\tau}} = \frac{r_B}{r_D} \quad (1.178)$$

При незворотних реакціях для будь-якої пари паралельно утворених продуктів маємо:

$$\frac{\frac{1}{v_B} dM_B}{\frac{1}{v_B dM_D}} = \frac{\frac{1}{v_B} dF_B}{\frac{1}{v_D dF_D}} = \frac{r_1}{r_2} \quad (1.179)$$

Диференційна селективність по цільовому продукту у загальному випадку становить:



$$\varphi_B = \frac{r_{A,1}}{\sum r_{A,1}} = \frac{1}{1 + \frac{r_{A,2}}{r_{A,1}} + \frac{r_{A,3}}{r_{A,1}} + \dots} \quad (1.180)$$

Якщо всі паралельні реакції незворотні і мають кінетичні рівняння реакцій простого типу незалежні один від одного, то

$$\frac{\frac{1}{v_B} dM_B}{1} = \frac{k_1}{k_2} ПС_i^{n_{i,1}-n_{i,2}} \quad (1.181)$$

$$v_B dM_D$$

$$\varphi_B = \frac{1}{1 + \frac{k_{A,2}}{k_{A,1}} ПС_i^{n_{i,1}-n_{i,2}} + \dots} \quad (1.182)$$

При розгалуженні паралельних реакцій на швидких нелімітуючих стадіях:

$$\varphi_B = \frac{1}{1 + \frac{k_{A,2} C_{Y_2}}{k_{A,1} C_{Y_1}}} \quad (1.183)$$

де  $k_1$  і  $k_2$  – константи швидкостей швидких елементарних стадій перетворення реакційноздатної проміжної частки.

При відомому механізмі процесу імовірно складання рівняння для визначення складу та селективності процесу, навіть без даних кінетики.

Якщо відомий тип хімічного реактора ( від цього залежить закон розподілу концентрації по об'єму) це рівняння може бути проінтегроване і тоді інтегральна селективність по цільовому продукту В для реактора ідеального витискання дорівнює

$$\Phi_B = \frac{1}{X_A} \int_0^{X_A} \varphi_B dX_A = \frac{1}{X_A} \int_0^{X_A} \frac{1}{1 + \frac{k_{A,2}}{k_{A,1}} ПС_i^{n_{i,1}-n_{i,2}}} \quad (1.184)$$

В апараті повного змішування при  $C = \text{const}$  алгебраїчне рівняння інтегральної селективності співпадає з (16), тобто диференціальної селективності.

Співвідношення констант швидкостей, які залежать від температури, визначається різницею енергій активації паралельних реакцій:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{k_{2,0} e^{-E_2/RT}}{k_{1,0} e^{-E_1/RT}} = \frac{k_{2,0}}{k_{1,0}} e^{-(E_2-E_1)/RT} \quad (1.185)$$

Таким чином, склад продуктів і селективність при паралельних реакціях залежать від наступних груп факторів:

- кінетичні параметри окремих реакцій ( $k_{2,0}/k_{1,0}$ ,  $E_2 - E_1$ ,  $n_2 - n_1$ );
- параметри процесу ( $C_{i,0}$  або  $P_{i,0}$ ,  $X_A$ ,  $T$ ); 3) тип реактора.

Враховуючи, що час не входить у ці рівняння у певній формі, то склад або селективність краще надавати, як функції ступеню конверсії при постійних значеннях  $C_{i,0}$  і  $T$ .

Рівняння мають критерій для встановлення паралельності системи реакцій: при паралельних реакціях  $tg$  кута нахилу дотичних до кривих у координатах ( $M_i/M_{A,0} - X_A$ ), де  $i$  – продукти, що не прагнуть до 0 при  $X_A \rightarrow 0$ , а селективність по любому з продуктів при  $X_A = 0$  повинна бути більше 0 і менше 1.

#### 1.4.1.3 Дослідження паралельних реакцій

##### Інтегральні методи

Для цього розглянемо паралельні реакції з однаковими вихідними реагентами А і В. Насамперед необхідно визначити порядки реакцій і для реакцій простого типу, що мають однакові порядки, матимемо наступне рівняння

$$\frac{\frac{1}{v_B} (M_B - M_{B,0})}{\frac{1}{v_D} (M_D - M_{D,0})} = \frac{\frac{1}{v_B} (F_B - F_{B,0})}{\frac{1}{v_D} (F_D - F_{D,0})} = \frac{k_1}{k_2} \quad (1.186)$$

Цей вираз для будь-якої пари реакцій може бути описаний прямою, що виходить з початку координат, а  $tg$  кута нахилу відповідає значенню  $k_1/k_2$  (рис. 6).

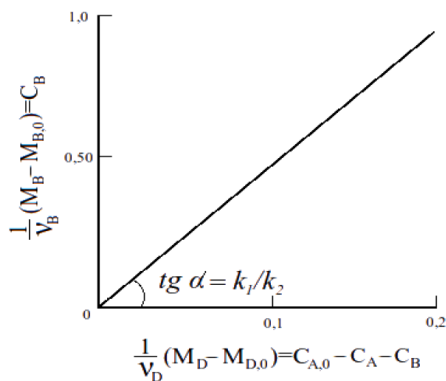


Рисунок 6 – Співвідношення продуктів при паралельних реакціях однакових порядків

Якщо ця залежність справедлива для всіх продуктів реакції, то кінетичне рівняння може мати простіший вигляд:

$$r_A = (k_{A,1} + k_{A,2} + \dots) f(C_i), \quad (1.187)$$

де суму констант визначають як для простих реакцій, а потім з визначеної суми та відношення констант обчислюють індивідуальні константи. За цими умовами легко визначаються склад продуктів та селективність процесу графічним методом (рис. 7). Таким чином,

$$\phi_B = \Phi_B \frac{1}{1 + \frac{k_{A,2}}{k_{A,1}} + \dots} \quad (1.188)$$

Такий аналіз імовірний при проведенні процесу в реакторах любого типу.

Для паралельних реакцій з різними другими реагентами і однаковими порядками по речовині А ідентифікацію реакції та її константи визначають методом графічного диференціювання у логарифмічних координатах. Для реакцій з різними порядками подібним чином можливо визначити лише відношення  $k_1/k_2$ . Індивідуальні значення констант визначають за допомогою обчислюваної техніки.

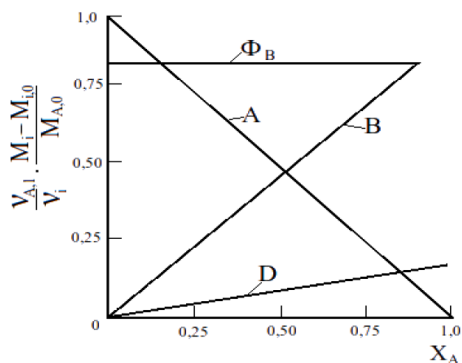


Рисунок 7 – Залежність складу продуктів і селективності для паралельних реакцій однакового порядку від ступеня конверсії

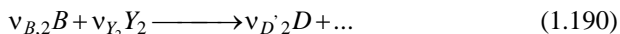
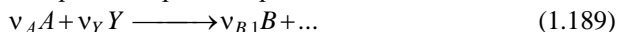
### Диференційні методи

Для аналізу реакцій використовують ті самі методи, що і для реакцій простих типів, тобто визначають швидкості витрачання ключового вихідного реагенту та утворення кожного продукту до поточних концентрацій речовин. Після чого, проводять лінеаризацію кінетичного рівняння, відкіля потім визначають рівняння для складу продуктів реакції та селективності.

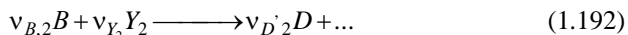
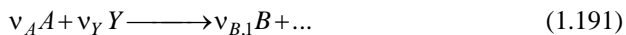
#### 1.4.2 Послідовні реакції та їхні загальні закономірності

Серед таких реакцій виділяють дві групи:

1) Власно послідовні реакції з різними реагентами на кожній стадії:



2) Послідовно-паралельні реакції із загальним реагентом на всіх стадіях:



Це, головним чином, стосується реакцій окиснення, нітрування, хлорування, де в якості У виступають  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  та інші.

Для всіх реагентів існують свої кінетичні рівняння. Відповідно вихідних сполук, які приймають участь лише на першій стадії, кінетичне рівняння має вигляд

$$|r_A| = \frac{dM_A}{Vd\tau} = \frac{dX_A}{d(V/F_{A,0})} = k_{A,1}PC_i^{n_{i,1}} + k_{A,-1}PC_i^{n_{i,-1}} \quad (1.193)$$

Зміни концентрацій вихідних, проміжних та цільових продуктів добре спостерігають графічним шляхом в координатах  $C_A - \tau$  або  $C_Y - \tau$  (рис. 8).

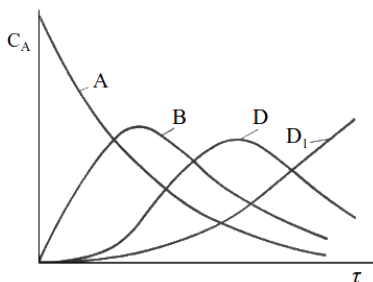


Рисунок 8 – Кінетичні криві послідовних реакцій

При цьому, для вихідного реагенту характерний вид кривої, що падає. Для кінцевих або проміжних сполук, що не реагують, рівняння має вид:

$$\frac{dM_{A,j}}{Vd\tau} = \frac{d(F_i / F_{A,0})}{d(V / F_{A,0})} = v_i r_i = v_i k_i PC_i^{n_i}, \quad (1.194)$$

а крива є зростаючою.

Якщо проміжні продукти надалі витрачаються, то рівняння має вид:

$$\frac{dM_{A,j}}{Vd\tau} = \frac{dF_j}{dV} = v_j r_j - v_{j+1} r_{j+1} = v_j k_j PC_j^{n_j} - v_{j+1} k_{j+1} PC_{j+1}^{n_{j+1}} \quad (1.195)$$

$$\frac{dM_B}{Vd\tau} = v_{B,1} r_1 - v_{B,2} r_2 \quad (1.196)$$

По мірі витрачання вихідних реагентів швидкість накопичення, наприклад речовини  $B$ , знижується, а витрачання зростає. За умови, коли  $v_{B,1} r_1 = v_{B,2} r_2$ , з'являється максимум на кривій, тобто похідна дорівнює 0. Така крива є характерною для усіх проміжних продуктів, що витрачаються.

### 1.4.2.1 Склад продуктів і селективність

Насамперед складається рівняння матеріального балансу для кожної системи послідовних реакцій, при цьому дуже важливим є баланс по ключовій речовині  $A$ . На утворення речовини  $B$  витрачається  $v_A/v_{B,1}$  молей  $A$ , на 1 моль речовини  $D$  –  $v_{B,2}/v_{D,2}$  молей речовини  $B$  або  $(v_A v_{B,2})/(v_{B,1} v_{D,2})$  молей речовини  $A$  і таке інше. У такому випадку матеріальний баланс по речовині  $A$  буде мати вигляд:

$$\frac{-v_A dM_B}{v_{B,1} dM_A} + \frac{-v_A v_{B,2}}{v_{B,1} v_{D,2}} \cdot \frac{dM_D}{dM_A} + \dots = 1 \quad (1.197)$$

Усі додатки рівняння відповідають диференційним селективностям по кожному з продуктів і тоді

$$\varphi_B = \frac{\frac{-v_A}{v_{B,1}} dM_B}{dM_A} = \frac{\frac{-v_{A,1}}{v_{B,1}} dF_B}{dF_A} = \frac{1}{r_1} (v_{B,1} r_1 - v_{B,2} r_2) = 1 - \frac{r_{B,2}}{r_{B,1}} \quad (1.198)$$

Для чисто послідовних реакцій і послідовно-паралельних з різними формами реагенту  $Y$  за умови наявності кінетичних рівнянь реакцій простого типу та незворотності процесу рівняння селективності матиме вид:

$$\varphi_B = 1 - \frac{k_{B,2}}{k_{B,1}} \frac{PC_i^{n_{i,2} - n_{i,1}}}{i} \quad (1.199)$$

За умови участі реагенту  $Y$  лише в одній концентраційній формі, наприклад у вигляді активної частки  $Y^*$ , вид рівняння дещо зміниться:

$$\varphi_B = 1 - \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{[Y^*][B]}{[Y^*][A]} = 1 - \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{C_B}{C_A} \quad (1.200)$$

Інтегрування цих рівнянь може бути проведене за умови відомості типа реактора.

Як селективність, так і склад продуктів реакції краще означати при  $C_{i,0}$  і  $T = \text{const}$ , як функцію ступеню конверсії ( $X_A$ ).

Методика досліджень послідовних реакцій буде аналогічною, тобто послідовно змінюють усі необхідні параметри процесу ( $C_{i,0}$ ,  $P_{i,0}$ ) при  $T = \text{const}$  для встановлення концентраційної форми кінетичних рівнянь та залежностей у складі продуктів і селективності. Потім з'ясовують вплив температури.

При незворотних процесах послідовних реакцій знаходять кінетичне рівняння для першої стадії процесу (по витрачання речовини  $A$ ). Більш складні реакції розраховують за допомогою обчислювальної техніки.

### 1.4.2.2 Незворотні реакції першого порядку

Розглянемо систему послідовних реакцій за умови, що



У реакторі періодичної дії речовина А витрачається згідно рівнянню:

$$\tau = - \int_{C_{A,0}}^{C_A} \frac{dC_A}{k_1 C_A} = - \frac{1}{k_1} \ln \frac{C_A}{C_{A,0}} = - \frac{1}{k_1} \ln(1 - X_A), \quad (1.202)$$

а у реакторі ідеального витискання:

$$\frac{V}{F_{A,0}} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{k_1 C_{A,0} (1 - X_A)} = - \frac{1}{k_1 C_{A,0}} \ln(1 - X_A) = - \frac{RT}{k_1 P_{A,0}} \ln(1 - X_A) \quad (1.203)$$

З цього рівняння можливо знайти значення  $k_1$  та скласти математичний опис складової матеріального балансу

$$\frac{C_A}{C_{A,0}} = 1 - X_A = e^{-k_1 \tau} = e^{(-k_1 V C_{A,0}) / F_{A,0}}, \quad (1.204)$$

яка відповідає поступовому витрачанням реагента А, лінійно залежить від ступеню конверсії та експоненціально від  $\tau$  (рис. 9).

Для першого проміжного продукту В диференціальна селективність буде мати вигляд:

$$\varphi_B = \frac{dC_B}{dC_A} = 1 - \frac{k_2 C_B}{k_1 C_A} \quad (1.205)$$

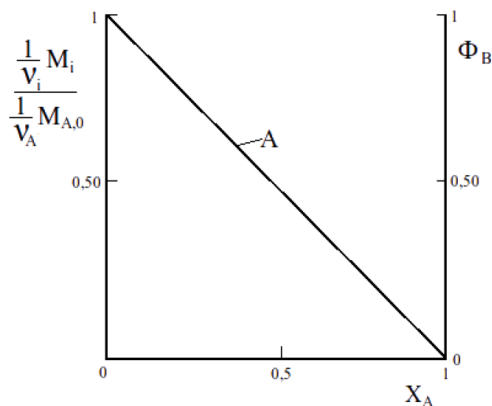


Рисунок 9 – Залежність складу продуктів послідовних продуктів від ступеню конверсії

Після ряду математичних дій отримаємо вираз

$$\begin{aligned} \frac{C_B}{C_{A,0}} &= \frac{1}{(k_2/k_1)-1} \left[ \frac{C_A}{C_{A,0}} - \left( \frac{C_A}{C_{A,0}} \right)^{k_2/k_1} \right] = \\ &= \frac{1}{(k_2/k_1)-1} \left[ 1 - X_A - (1 - X_A)^{k_2/k_1} \right] \end{aligned} \quad (1.206)$$

Як видно з рівняння, за умови незворотних послідовних реакцій, для речовини В воно пов'язане лише з характеристиками перших двох стадій процесу, незалежно від кількості наступних реакцій. Кінетична крива першого проміжного продукту залежить, таким чином, від співвідношення  $k_2/k_1$  (рис. 10).

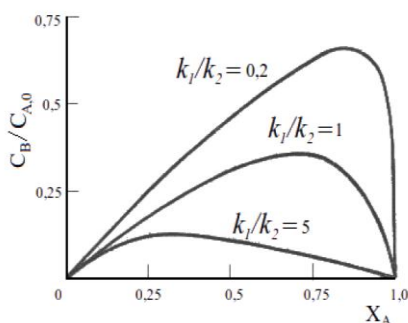


Рисунок 10 – Залежність мольної долі першого проміжного продукту послідовних реакцій першого порядку від ступеня конверсії

З рисунка видно, що максимум на кривій зміщується залежно від зміни  $k_2/k_1$ :

- чим більше це співвідношення, тим нижче максимум;
- чим більше відношення, тим ближче максимум до більш низьких значень  $X_A$ .

Для реактора періодичної дії або ідеального витискання

$$\begin{aligned} \Phi_B &= \frac{C_B}{C_{A,0} - C_A} = \frac{C_B / C_{A,0}}{1 - (C_A / C_{A,0})} = \\ &= \frac{1}{X_A [(k_2/k_1) - 1]} \left[ 1 - X_A - (1 - X_A)^{k_2/k_1} \right] \end{aligned} \quad (1.207)$$

Графічна залежність  $\Phi_B$  від  $X_A$  свідчить про ті самі закономірності, що і для мольної долі від  $X_A$  (рис. 11).



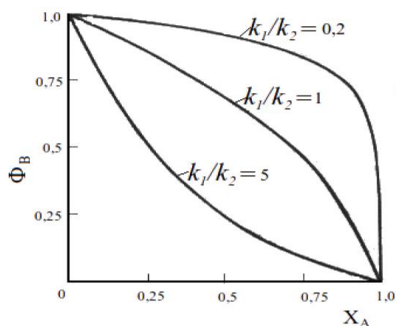


Рисунок 11 – Залежність послідовних реакцій першого порядку по першому проміжному продукту від ступеня конверсії

По мірі зростання відношення  $k_2/k_1$  крутіше падає селективність за умови зростання ступеню конверсії.

Для наступного проміжного продукту  $D$  отримаємо

$$-\frac{dC_D}{dC_A} = \frac{k_2 C_B - k_3 C_D}{k_1 C_A} \quad (1.208)$$

Якщо розділити вираз на  $C_{A,0}$  і замінити  $C_B/C_{A,0}$  отриманим виразом, то рівняння буде мати вигляд:

$$\frac{d(C_D / C_{A,0})}{d(C_A / C_{A,0})} = \frac{k_2 / k_1}{(k_2 / k_1) - 1} \left[ 1 - \left( \frac{C_A}{C_{A,0}} \right)^{(k_2 / k_1) - 1} \right] - \frac{k_3}{k_1} \cdot \frac{C_D / C_{A,0}}{C_A / C_{A,0}} \quad (1.209)$$

Після рішення рівняння отримаємо:

$$\frac{C_D}{C_{A,0}} = \frac{k_2}{k_1} \left[ \frac{1 - X_A}{\left( \frac{k_2}{k_1} - 1 \right) \left( \frac{k_3}{k_1} - 1 \right)} + \frac{(1 - X_A)^{k_2/k_1}}{\left( \frac{k_2}{k_1} - 1 \right) \left( \frac{k_2}{k_1} - \frac{k_3}{k_1} \right)} - \frac{(1 - X_A)^{k_3/k_1}}{\left( \frac{k_3}{k_1} - 1 \right) \left( \frac{k_2}{k_1} - \frac{k_3}{k_1} \right)} \right] \quad (1.210)$$

Рисунок 12 – Залежність мольної доли другого проміжного продукту необоротних послідовних реакцій першого порядку від ступеня конверсії

На рисунку 12 приведена залежність мольної доли другого продукту від ступеню конверсії відкля відно, що положення максимуму  $X_A$  значною мірою залежить від  $k_2/k_1$ , тобто зі збільшенням цієї величини максимум зміщується у бік менших  $X_A$ , як і для першого продукту реакції. Величина  $X_{A,max}$  буде тим меншою, чим більше значення  $k_3/k_2$ , тобто відношення швидкостей витрачання і утворення продукту  $D$ . Відношення  $k_3/k_2$  знаходять

експериментальним шляхом для  $C_A/C_{A,0}$ , а потім визначають  $k_3$ . Аналогічно здійснюють рішення відносно усіх  $C_i/C_{A,0}$ .

Для приблизної оцінки констант швидкостей наступної і попередньої стадій рекомендують метод, обумовлений тим, що при ступені конверсії, яка відповідає максимуму утримання даного продукту, швидкості його утворення і витрачання порівняні

$$k_i PC_i^{n_i} = k_{i+1} PC_{i+1}^{n_{i+1}} \quad (1.211)$$

Більш складні реакції потребують використання обчислювальної техніки.

### Контрольні запитання

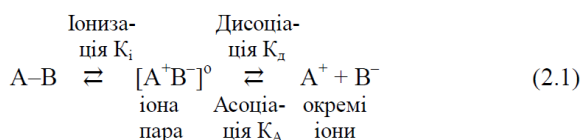
1. Які реакції відносяться до складних?
2. На які групи можна розділити паралельні реакції?
3. Кінетичне рівняння складної паралельної реакції залежить від механізму протікання реакції?
4. На які групи можна розділити послідовні реакції?
5. Що визначають у складних реакціях крім кінетичного рівняння?
6. У складних реакціях вивчається вплив температури?

## 2 ВПЛИВ РОЗЧИННИКІВ ТА СОЛЬОВОГО ЕФЕКТА

Розчини являють собою гомогенні рідкі фази, що складаються з декількох компонентів, присутніх у перемінних співвідношеннях. Речовину, що знаходиться у надлишку, називають розчинником, а ту, що в меншій кількості – розчиною речовиною. Розчинність однієї речовини в іншій залежить від природи цих речовин, температури та тиску. Зазвичай хімічно подібні речовини краще розчиняються одне в одному, ніж в сполуках, які мають іншу будову. Якщо сполуки значною мірою відрізняються за своїми хімічними структурами, то в розчині вони несумісні, наприклад ртуть і вода. В більшості випадків різні сполуки мають обмежену розчинність одне в одному, наприклад вода і ефір.

## 2.1 Іонізація та дисоціація

Розчини неелектролітів містять нейтральні молекули і не мають електропровідності, тоді як розчини електролітів (солей, кислот, лугів) із-за наявності окремих іонів ( $A^+$  і  $B^-$ ) є гарними провідниками електричного струму. Справжні електроліти (іонофори) мають іони уже в стані кристалічної решітки (галогеніди лужних металів). Потенційні електроліти  $A-B$  (іоногени) утворюють іони лише при взаємодії з розчинниками, до того ж не повністю



Іони, що знаходяться у розчині можуть існувати у вигляді вільних, незалежних одне від одного часток, або у вигляді іонних асоціатів (іонних пар), в яких  $A^+$  і  $B^-$  зв'язані між собою силами кулонівської взаємодії. Кулонівські сили, з якими притягаються два іони з зарядами  $e_1$  і  $e_2$  на відстані  $r$ , обернено пропорційні діелектричній проникності ( $\epsilon$ ) розчинника

$$K_{\text{іон-іон}} = \frac{e_1 e_2}{\epsilon r^2} \quad (2.2)$$

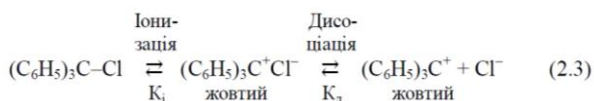
Ці сили досить сильні і діють навіть на значній відстані, але при збільшенні відстані між іонами стає більш імовірним їх взаємодія з розчинником, що приводить до зниження ефективною енергії дисоціації. Тільки розчинники з високою діелектричною проникністю здатні настільки зменшити електростатичне тяжіння між двома протилежно зарядженими іонами, щоб могли утворитися окремі іони. Такі розчинники називають дисоціюючими.

В розчинниках, які мають  $\epsilon < 10 \div 15$ , практично немає вільних іонів, тоді як з  $\epsilon > 40$  навряд чи містяться іонні пари (за умов, що розчини не дуже концентровані). При  $\epsilon = 20 \div 30$  співвідношення вільних і асоційованих іонів значно залежить від природи електроліту.

Здібність розчинника перетворювати ковалентний зв'язок у іонний, що називають іонізуючою здатністю або "іонізуючою силою" розчинника, напроти не залежить від діелектричної проникності. Тому дисоціюючий розчинник не обов'язково повинен бути іонізуючим і навпаки. Сильний електроліт в розчиннику з низькою діелектричною проникністю може бути іонізованим повністю, але іони залишаються агрегованими в іонні пари. Іонізуюча сила розчинника більшою мірою залежить від його здібності виступати в якості акцептора або донора електронів. Електроноакцепторні розчинники S сприяють іонізації зв'язків типу  $R^{\delta+}-X^{\delta-}$  відповідно до схеми:  $R^{\delta+}-X^{\delta-} \rightleftharpoons S$  (наприклад іонізація алкілгалогеніда). Електронодонорні розчинники S' підтримують іонізацію зв'язків типу  $A^{\delta-}-H^{\delta+}$  (наприклад іонізація галогеноводнів в ефірах) або  $R^{\delta-}-Me^{\delta+}$  (наприклад іонізація літій-і магнійорганічних сполук)  $A^{\delta-}-H^{\delta+} \rightleftharpoons S'$  або  $R^{\delta-}-Me^{\delta+} \rightleftharpoons S'$ .

Вода є універсальним розчинником, бо може бути як іонізуючим, так і дисоціюючим середовищем, тоді як диметилсульфоксид, тетраметиленсульфон – тільки дисоціюючими розчинниками, а диметилформамід – помірно дисоціюючим розчинником та середнім значенням  $\epsilon$ .

Класичним прикладом виявлення різниці між іонізуючою та дисоціюючою здібностями розчинника є безбарвний трифенілметилхлорид. Він розчиняється в рідкому оксиді сульфуру (IV) ( $\epsilon = 15,6$  при  $0^\circ\text{C}$ ) з інтенсивним жовтим забарвленням та при цьому частково іонізує з утворенням іонних пар, які не беруть участі як провідники струму, і при помірних концентраціях частково дисоціюють на вільні іони (саме останні є провідниками)



$$K_1 \approx 10^{-2} \text{ моль/л; } K_d \approx 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

В кислих розчинниках, де  $\epsilon = 5,5$ , трифенілметилхлорид значною мірою іонізований, але не дисоційований (відсутня провідність), тоді як ацетонітрил ( $\epsilon = 37,5$ ), у якого відсутні електроноакцепторні здібності, не може викликати іонізацію трифенілметилхлориду ( $K_1^{SO_2} / K_1^{C_6H_5NO_2} \approx 10^{10}$ ). Введення в розчин нітробензену кислот Льюїса ( $SnCl_4, AlCl_3$ ) здатне викликати іонізацію трифенілметилхлориду.

## 2.2 Сольватація

Розчинник по відношенню до розчинених іонів не є цілковито індиферентним середовищем. Молекули розчинника вступають з розчиненими іонами або молекулами в енергетичну взаємодію, в першу чергу, типа електростатичної, оскільки навіть нейтральні молекули мають електричний дипольний момент. Міжмолекулярні сили особливо важливі в розчинах електролітів тому, що іони здійснюють на молекули розчинника особливо сильну електричну дію.

Енергетична та просторова взаємодія між розчиненими частками і розчинником, яка приводить до того, що кожна розчинена частка стає оточеною шаром більш менш міцно зв'язаних молекул розчинника, має назву сольватація.

Сольватуєча здатність розчинника залежить від його здібностей утворювати з іонами або молекулами стабільні сольвати з виділенням при цьому ентальпії сольватації  $\Delta H_{\text{сольв}}$ , значення якої розраховують непрямим шляхом.

Спрощено розглядаючи сольватацію як приєднання молекул розчинника до іонів або молекул, використовують поняття – числа сольватації, тобто це число молекул розчинника, яке знаходиться безпосередньо у взаємодії з частками розчиненої речовини і обмежене для кожного розчинника. Але і більш віддалені молекули розчинника можуть мати певний вплив в процесі реакції.

Ентальпії сольватації має значення, яке наближається до енергії утворення ковалентних зв'язків (25-100 ккал/моль), що вимагає вважати розчинник учасником хімічної реакції та враховувати його в рівнянні реакції. Прикладом може служити виділення багатьох сольватів (гідрати, алкоголяти, аміакати) в більшості своїй для неорганічних субстратів. Сольватація містить різні сили взаємодій, головними з яких є міжмолекулярні сили.

Розрізняють дві групи міжмолекулярних сил. До першої відносять орієнтаційні, індукційні та дисперсійні сили, які не є специфічними і насиченими (подібні силам кулонівської взаємодії між іонами). До другої групи належать сили, які породжують утворення гідрогенних зв'язків та з перенесенням заряду, які в якості спрямованих, специфічних та насичених сил можуть приводити до утворення стехіометричних молекулярних сполук. Саме ця група сил має вагомий вплив на швидкість хімічної реакції.

### 2.2.1 Утворення гідрогенних зв'язків

Сполуки з гідроксильною або іншими групами, в яких атом гідрогену має зв'язок з невеликим електронегативним атомом X, зазвичай сильно асоційовані. Цей факт дозволяє припустити, що в таких сполуках діють особливі міжмолекулярні сили завдяки координаційній двохвалентності атома гідрогену. Енергія цих виникаючих зв'язків має більше значення ( $\approx 7$  ккал/моль) ніж неспецифічних міжмолекулярних взаємодій.

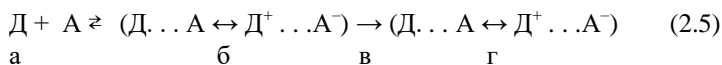
Міжмолекулярні і внутрішньомолекулярні гідрогенні зв'язки виникають при взаємодії часток X–H та :Y. Група X–H надає протон для утворення гідрогенного зв'язку і тому називається протонодонорною, а частка: Y в якості донора електронів місткової пари надає неподілену пару електронів. З цього погляду гідрогенний зв'язок можна уявити як перший етап кислотноосновної взаємодії по Бренстеду



Важливими електронодонорними атомами (:Y) є атоми кисню в спиртах, ефірах, карбонільних сполуках, атоми азоту в третинних амінах та N-гетероциклах. До протонодонорних груп належать окси-, аміно-, карбокси- і амідна групи. Розчинники, які містять подібні протонодонорні групи, називають протонними, а без таких – апротонними. Міцні гідрогенні зв'язки мають місце в угрупованнях O–H . . . O; O–H . . . N і N–H . . . O (спирти, карбонові кислоти, аміди кислот), менш міцними є N–H . . . N і слабкі в Cl<sub>2</sub>C–H . . . O та Cl<sub>2</sub>C–H . . . N. В ролі слабких акцепторів гідрогенних містків можуть бути π-електронні системи ароматичних сполук, олефінів або ацетиленів.

### 2.2.2 Взаємодія з переносом заряду

При змішуванні розчинів хлоранілу (жовтий) і гексаметилбензену (безбарвний) у чотирьохлористому вуглеці виникає інтенсивне червоне забарвлення внаслідок утворення комплексу, де один реагент є електронодонорною молекулою Д, а другий – електроноакцепторною А. Такі сили виникають шляхом взаємодії між донором електронів з низькою енергією іонізації і акцептором електронів з великою тягою до електронів. Основний електронний стан можна описати через накладання двох граничних структур (а) і (б), а стан збудження накладанням структур (в) і (г) (переважні структури підкреслені):



Іонна переважна структура (б) має відносно більший запас енергії і приймає участь в мезомерному основному стані у незначній ступені, але цього достатньо, аби викликати додатковий відносно неспецифічних сил Ван-дер-Ваальса, зв'язок з енергією близько декілька ккал/моль.

Залежно від того кому належав електрон донора (замкнута π-електронна система, неподілена пара електронів чи електрони полярного σ-зв'язку) розрізняють π-, p- та σ-донори. Серед розчинників ароматичні та олефінові вуглеводні відносять до π-донорів, спирти, аміни, аміди кислот, ефіри, кетони, сульфоксиди – до p-донорів, а алкілгалогеніди –

до  $\sigma$ - донорів.

Особливе значення для сольватації мають  $p$ -донорні розчинники, які за рахунок неподіленої пари електронів володіють основними властивостями (диметилсульфоксид, диметилформамід, ацетон, вода, метанол, піридин). Вони відмінно сольватують катіони і добре розчинюють неорганічні солі, за що отримали назву координуючі розчинники на відміну від некоординуючих, до яких належать насичені вуглеводні та хлоропохідні вуглеводні.

### **2.3 Вплив розчинників на швидкість гомогенних хімічних реакцій**

Заміна розчинника в реакційній системі може значно вплинути на швидкість і порядок гомогенної хімічної реакції. Такий вплив середовища оцінюють в двох аспектах: порівнюють швидкості реакцій в газовій та в рідкій фазах; порівнюють швидкості реакцій в рідкій фазі, але різних розчинниках. Враховуючи специфіку газозфазних реакцій, користуються частіше саме другим аспектом.

Класична теорія кінетики хімічних реакцій Ареніуса основана на уяві, що вихідні сполуки повинні подолати певний енергетичний бар'єр (енергія активації), щоб перетворитися в продукти реакції через проміжний активований комплекс ( $AB^\ddagger$ ). В розчинах як вихідні сполуки, так і активований комплекс стабілізовані в різному ступені залежно від сольватуючої здатності розчинника, при цьому сольватація може як загальмувати, так і прискорити швидкість хімічної реакції, яка буде розраховуватися різницею ентальпій сольватації вихідних сполук та активованого комплексу. Таким чином проблема впливу розчинника зводиться до визначення вільних ентальпій сольватації.

Оскільки швидкості радикальних (гомолітичних) реакцій значно менш чуйні до зміни полярності розчинника, ніж швидкості іонних (гетеролітичних) реакцій, то більшість досліджень впливу розчинників стосується саме іонних реакцій.

#### **2.3.1 Якісна теорія впливу розчинників Хьюза та Інгольда**

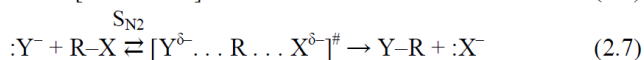
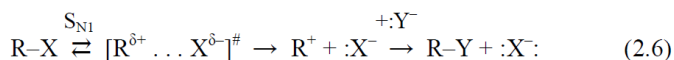
Дослідження, які проводились Хьюзом та Інгольдом, здійснювались на прикладі реакцій заміщення в ряду аліфатичних сполук на основі простої якісної моделі сольватації з урахуванням чисто електростатичної взаємодії.

Згідно цієї теорії ті реакції, при яких в перехідному стані виникають іонні заряди або існуючі раніше концентруються в меншому об'ємі, прискорюються скоріше в більш полярному середовищі, яке оточує реагенти та активований комплекс. В цих же умовах реакції загальмовуються, якщо в перехідному стані іонні заряди нейтралізуються або розподіляються в більшому об'ємі. Таким чином про ступінь сольватації заряджених часток можна зробити припущення:

- сольватація зростає по мірі збільшення заряду;
- сольватація зменшується при розподілі заряду в більшому об'ємі;
- зменшення сольватації внаслідок розподілу заряду менше, ніж внаслідок його нейтралізації.

Наприклад, реакція між двома однойменними зарядженими іонами потребує концентрування двох (чи більше) зарядів в активованому комплексі і прискорюється при підвищенні полярності розчинника. Реакція між протилежно зарядженими іонами буде протікати повільніше в розчиннику, який краще сольатує іони. Реакції, при яких в перехідному стані виникають або зникають іонні заряди, повинні значно сильніше залежати від полярності розчинника, ніж реакції, при яких в процесі активації відбувається лише розподіл зарядів.

Відповідно з цим, питома швидкість реакцій заміщення, в активованому комплексі яких виникають або зникають заряди, змінюється від 3 до 6 порядків при переході від води до безводного етанолу. Навпаки, реакції нуклеофільного характеру в етанолі протікають лише в 3-10 разів швидше, ніж у воді, де при активації відбувається лише "розмазування" заряду. У зв'язку з цим, для оцінювання впливу розчинника важливо знати до якого зарядного типу належать реагенти реакції. За допомогою запропонованих правил можливо якісно передбачити вплив розчинника для всіх гетеролітичних реакцій з відомим механізмом. Для нуклеофільних реакцій заміщення типу



результати передбачення були доведені та систематизовані експериментальним шляхом.

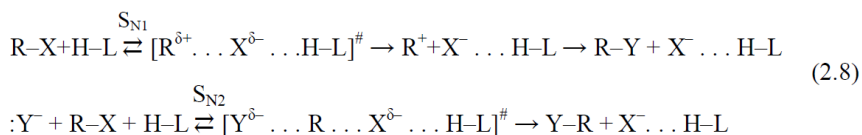
Крім того, заміна розчинника може сприяти зміні механізму реакції. Так деякі реакції трет-бутилгалогенідів у водному етанолі мають механізм  $\text{S}_{\text{N}1}$ , тоді як в ацетоні він змінюється на  $\text{S}_{\text{N}2}$ .

### 2.3.2 Специфічні сольватаційні ефекти

#### 2.3.2.1 Специфічні сольватаційні ефекти суттєво впливають на механізм реакцій.

Прискорення  $\text{S}_{\text{N}}$ -реакцій внаслідок специфічної сольватації аніона Для нуклеофільного заміщення особливо важлива сольватація аніона, що відщеплюється від субстрату. Ця сольватація відбувається переважно за допомогою гідрогенних містків з урахуванням утворення активованих комплексів, у яких необхідна для дисоціації зв'язку  $\text{R-X}$  енергія знижується на величину взаємодії  $\text{X} \dots \text{H}$





Протонні розчинники H-L мають сильний прискорюючий вплив особливо на  $S_{N1}$ -реакції. У випадку  $S_{N2}$ -реакції протонний розчинник значною мірою сольватує також атакуючий аніон Y<sup>-</sup>, зменшую тим самим його нуклеофільну реакційну здатність. Тому сольватація аніонів через утворення гідрогенних містків частіше є гальмуючим фактором для  $S_{N2}$ -реакцій. З тієї ж причини  $S_{N}$ -реакції алкілгалогенідів та ефірів сульфокислот проводять переважно у воді, спиртах або карбонових кислотах.

Зазвичай протонний розчинник присутній у великому надлишку і його участь в реакції складно виявити кінетичними методами. Однак при проведенні реакції у відносно інертному розчиннику (CCl<sub>4</sub>) легко можна помічати ефект, який викликає добавка невеликої кількості протонного розчинника, при цьому прискорення сильніше у випадку більш кислій протонної кислоти. Так мурашина кислота сольватує аніон краще, ніж фенол, а той в свою чергу краще, ніж етанол. Зміщення електронів σ-зв'язку в сторону замісника X, що викликане мурашиною кислотою, може досягнути такого ступеню, що бімолекулярна реакція у менш сольватуєчому розчиннику (безводний етанол) стане мономолекулярною у безводній мурашиній кислоті. Молекули протонного розчинника чинять на утворений аніон "електрофільну притягаючу дію" подібну каталітичній дії іонів важких металів (Ag<sup>+</sup>, Hg<sup>+</sup>) у нуклеофільних реакціях заміщення алкілгалогенідів.

Це узгоджується з тим, що дипольні апротонні розчинники (диметилформамід, диметилсульфоксид) не дивлячись на високі значення ε (36,7; 48,9) і дипольних моментів не сприяють ні іонізації алкілгалогенідів, ні  $S_{N1}$ -реакціям. Дипольні апротонні розчинники не можуть утворювати гідрогенних містків і тому погано сольвтують аніони, що відщеплюються. На цій підставі формулюють основний принцип впливу розчинника за рахунок гідрогенних містків: реакція прискорюється, якщо розчинник утворенням гідрогенних зв'язків сприяє зміщенню електронів, однак реакція уповільнюється, якщо гідрогенні містки або інші специфічні сольватаційні ефекти блокують активні центри, що приймають участь в реакції.

### 2.3.2.2 Вплив специфічної сольватації на нуклеофільність аніонів

В реакціях нуклеофільного характеру між атакуючим аніоном і субстратом виникає новий зв'язок. Оскільки нуклеофільний атом атакує своєю вільною парою електронів, то більш сильними нуклеофілами повинні бути ті реагенти, які досить легко надають свої електрони для утворення

зв'язку. Тому нуклеофільність аніона визначається його основністю та поляризуемістю, при цьому завжди переважає лише одна властивість. Тоді як розчинник майже не впливає на поляризуемість, основність аніона сильно залежить від природи розчинника.

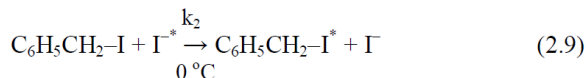
Враховуючи, що в процесі активації сольватна оболонка атакуючої нуклеофільної частки повинна руйнуватися (при одночасному утворенні нової сольватної оболонки навколо активованого комплексу), то енергія активації при заміщенні повинна бути тим більшою, а швидкість реакції тим меншою, чим міцніша сольватна оболонка аніона. Мало сольватований аніон буде мати вищі нуклеофільність та реакційну здатність.

Відносні сольватації аніонів розчинника можна розподілити згідно Паркера на протонні і диполлярні апротонні. Протонні розчинники особливо добре сольватують аніони, бо здатні утворювати гідрогенні містки. Здатність виступати акцептором гідрогенних містків зростає по мірі збільшення щільності ( $e/v$ ) заряду аніона, тому для протонних розчинників склався ряд по зменшенню сольватації та збільшенню нуклеофільності аніонів:



Диполлярні апротонні розчинники не здатні бути донорами гідрогену для утворення гідрогенних зв'язків і їх взаємодія з аніонами викликана лише іонізуючими силами, тому об'ємні аніони краще поляризуються і наведений ряд в апротонних розчинниках має протилежну послідовність. Втім додаток навіть невеликої кількості протонного розчинника зразу відновить первісну послідовність.

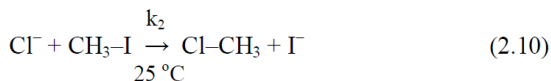
Підвищена сольватація аніонів протонними розчинниками прискорює  $S_{N1}$ -реакції та уповільнює  $S_{N2}$ -реакції. Наприклад, реакція між бензилйодидом і міченим йодистим натрієм в розчині ацетону чітко уповільнюється при додатку протонного розчинника, наприклад води, спирту чи фенолу



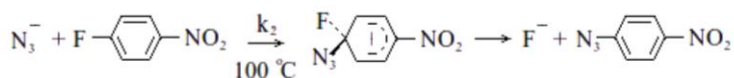
Максимальне уповільнення реакції спостерігається у разі додавання в реакційну масу фенолу, в той же час додача аполлярного апротонного розчинника ( $CCl_4$ ) практично не впливає на швидкість реакції. Ефективність впливу розчинників зростає відповідно до збільшення здатності утворювати гідрогенні зв'язки (вода < етанол < фенол) і цим доводить, що уповільнююча дія зобов'язана специфічній сольватації йодид-іону.

Враховуючи, що в диполлярних апротонних розчинниках аніони соль-

ватовані гірше, ніж в протонних, то  $S_{N2}$ - та  $S_{NAr}$ -реакції часто при переході від протонних до диполярних апротонних розчинників різко збільшують швидкість реакції. Наприклад, в реакції

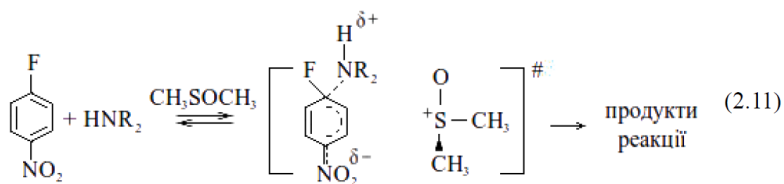


при заміні метанолу на диметилацетанлід швидкість зростає в  $10^6$  раз, а в реакції  $S_{NAr}$ -заміщення



внаслідок тієї ж заміни розчинника – в  $10^5$  раз.

Значне зростання швидкості реакції нуклеофільного заміщення в диполярних апротонних розчинниках, яке навіть зі слабкими нуклеофілами, наприклад  $F^-$ , дозволяє досягнути великих значень, пояснюється двома причинами: зростання реакційної здатності аніонів внаслідок поганої їхньої сольватації в диполярних апротонних розчинниках, де самі аніони стають "істинними" нуклеофілами, тоді як в протонних розчинниках вони замасковані. Тому буде точніше розглядати уповільнюючу дію протонного розчинника, ніж прискорюючу дію диполярного апротонного розчинника; значна сольватація диполярними апротонними розчинниками диполярного активованого комплексу з делокалізованим зарядом, який виникає при реакції нуклеофільного заміщення. Така специфічна сольватація може бути розглянута на прикладі  $S_{NAr}$ -реакції з вторинним аміном в якості нуклеофілу в розчині диметилсульфоксиду



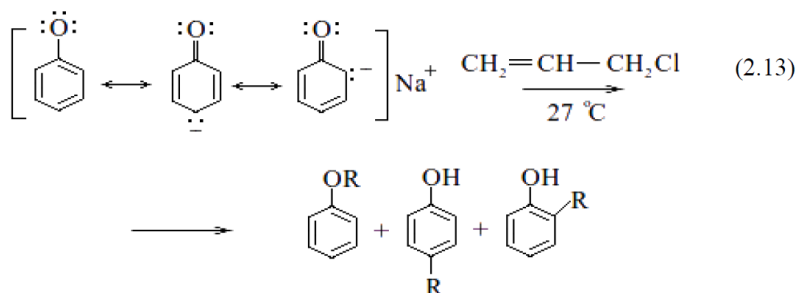
В цьому випадку між позитивним та негативним центрами активованого комплексу можуть розташовуватися дві або більше молекул диметилсульфоксиду.

#### 2.4 Вплив розчинників на реакційну здатність амбідентних аніонів

Нуклеофільні реагенти з двома реакційними центрами, наприклад  $C$  і  $O$ ,  $C$  і  $N$ , подібні мезомерним аніонам 1,3-дикарбонільних сполук або

нітроалканів і здатні приєднуватися до електрофільного партнера як атомом кисню, так і атомом карбону. Їх називають амбідентними аніонами або, в більш широкому розумінні, амбіфункціональними сполуками. Якщо вплив розчинника на реакційні центри такого аніону не однаковий, то за допомогою відповідного розчинника можна зрушити реакцію в бік утворення одного з двох вірогідних кінцевих продуктів.

Наприклад, якщо в розчині феноляту металів алкілюють алкілгалогенідами за реакцією бімолекулярного заміщення, то в спиртах, ефірах одержують виключно фенілаліловий ефір (О-алкілювання), а у воді, фенолі та подібних розчинниках одержують одночасно і суміш о-, п-алкілованих ізомерів фенолу (С-алкілювання).



### Контрольні запитання

1. Впливає природа розчинника на швидкість та напрям хімічної реакції?
2. Який вплив визначається як сольватація?
3. Чим характеризується специфічна сольватація?
4. Наявність чого необхідно для утворення водневого зв'язку?
5. Який вплив має сольватація на швидкість гетеролітичних реакцій?
6. Який вплив має розчинник на реакційну здатність амбідентних аніонів

### 3 НЕКІНЕТИЧНІ ТА КІНЕТИЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

## ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ ОРГАНІЧНОГО СИНТЕЗУ

### 3.1 Некінетичні методи дослідження хімічних реакцій

Процес хімічного перетворення вихідних сполук протікає не тільки з утворенням основних продуктів реакції, а і з накопиченням побічних продуктів за рахунок послідовно-паралельних реакцій. Іноді вони утворюються в невеликих кількостях, а у багатьох випадках достатньо, щоб бути відокремленими від основних продуктів. Чисті продукти піддають ідентифікації, при необхідності додатково очищують і знову аналізують. Для аналізу окремих сполук існують такі методи як визначення температур плавлення, кипіння, кристалізації та інші. Однак їх не можливо використовувати при наявності суміші сполук або в процесі синтезу з реакційної маси. Для визначення структури сполук, кількості компонента в суміші використовують інші методи аналізу, серед яких треба визнати спектральні та хроматографічні методи.

#### 3.1.1 Спектральні методи аналізу

За допомогою цих методів ідентифікують одноатомні та молекулярні органічні сполуки.

##### 3.1.1.1 Лінійчаті спектри

Використовують для аналізу одноатомних сполук. Цей метод можна класифікувати як адсорбційну спектроскопію атомів (атомні або лінійчаті спектри), як основана на збудженні електронів. Поглинання електромагнітного випромінювання одноатомними газами, наприклад парами натрію, приводить до високоспецифічної зміни електронної конфігурації атому (рис. 13). Якщо визначити та нанести на графік поглинання як функцію довжини хвилі, то утворюється серія дуже вузьких смуг поглинання (ліній). Кожна лінія поглинання відповідає зміні електронної енергії, якою супроводжується збудження електрону та перехід його з однієї квантово-механічної орбіталі на іншу.

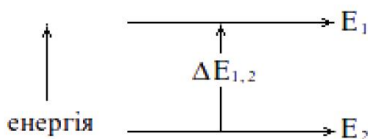


Рисунок 13 — Перехід збудженого електрону з одної орбіталі на іншу

Для ліній, які з'являються внаслідок переходу з нормального (основного) стану  $E$  у стан з більш високою енергією  $E$ , зміна енергії становить  $\Delta E_{1,2}$ . Цьому значенню відповідає частота ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) або довжина хвилі ( $\lambda$ , см) випромінювання, що поглинається, і пов'язана з нею рівнянням

$$\Delta E_{1,2} = h\nu = hc/\lambda \quad (3.1)$$

де  $h$  – постійна Планка;  
 $c$  – швидкість світла.

З урахуванням прийнятих одиниць вимірювання зміни енергії, яка супроводжує поглинання випромінювання 1 г-атомом (або молекул) сполуки, можна записати рівняння у вигляді, де значення  $\lambda$  має вираження в ангстремах ( $A=10^{-8}$  см) і тоді  $\Delta E_{1,2}$  відповідна 1 ейнштейну випромінювання

$$\Delta E_{1,2} = \frac{286000}{\lambda(A)} \text{ ккал} \quad (3.2)$$

### 3.1.1.2 Мікрохвильова спектроскопія

Основа на збудженні рівнів обертання. Спектри навіть двохатомних молекул значно складніші, ніж спектри атомів. До енергії, пов'язаної з силами електричного притягання і відштовхування в молекулі, у цьому випадку додається кінетична енергія руху обертання молекули або її часток, а також руху коливання атомів у кожному хімічному зв'язку (одне відносно іншого). Загальна енергія молекули (окрім енергії ядра) буде складатися з суми трьох енергетичних членів:

$$E = E(\text{електронна}) + E(\text{обертання}) + E(\text{коливання}) \quad (3.3)$$

Поглинання молекулою електромагнітного випромінювання може відбуватися не тільки при збудженні електронів того типу, який був наведений раніше для атомів, а також при зміні енергій коливання та обертання. Обертання і коливання молекул є квантовими, що означає імовірність тільки конкретних граничних значень кутового моменту обертання або енергії коливання. Дозволені значення енергій називають оберненими та коливальними енергетичними рівнями.

Обернені енергетичні рівні розміщені досить "тісно" відносно один одного і тому навіть низькі випромінювання енергій здатні змінити енергію молекулярного обертання. Електронні і коливальні рівні енергій відсутні один від одного значно далі, а тому для їхньої зміни необхідна значно більша енергія. Саме тому мікрохвильове поглинання умовно характеризують як практично чистий обернений спектр. Втім, цей метод вимагає складної апаратури і тому у теперішній час не може використовуватися у якості постійного метода аналізу.

### 3.1.1.3 Інфрачервона спектроскопія

Для ІЧ-спектроскопії використовують пристрій – ІЧ-спектрометр,

який серійно виробляють у промисловості. Зазвичай це пристрій, що записує, має відмінну здатність до відтворення. Частіше використовують ІЧ-спектрометри в діапазоні довжини хвиль від 2 до 15 $\mu$  ( $1\mu = 10^{-4}$  см). Робота пристрою основана на методі, який дозволяє визначати різницю у поглинанні розчиненої речовини і розчинника у вигляді перемінного електричного струму, який прямує від термопари. Отримані дані на виході електронно посилюються. Кювета, в яку уміщують зразок, та оптична частина пристрою зроблені з кам'яної солі (NaCl) або схожих матеріалів (LiF), оскільки звичайне скло не здатне пропускати ІЧ випромінювання.

Зразки можна використовувати у газовому, рідкому або твердому стані. Тверді речовини часто досліджують у вигляді тонких суспензій в різних маслах або зтирають з бромистим калієм і далі пресують за допомогою гідравлічного пресу у вигляді таблеток.

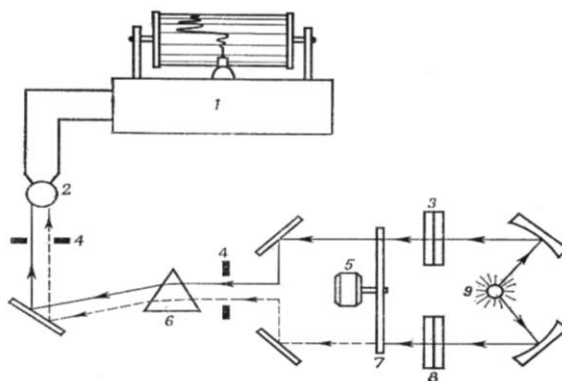


Рисунок 14 – Схематичне зображення "двохпроменевого" записувального інфрачервоного спектру

1 – самописець; 2 – детектор інфрачервоного випромінювання; 3 – кювета з розчином зразка; 4 – ущелини; 5 – мотор; 6 – призма NaCl; 7 – преривач променя; 8 – кювета з розчинником; 9 – джерело інфрачервоного випромінювання

Між спектрами твердої речовини та її розчином завжди спостерігається значна різниця, тому важливо супроводжувати спектр умовами проведення дослідження. Типовий ІЧ-спектр має вигляд (рис. 15)

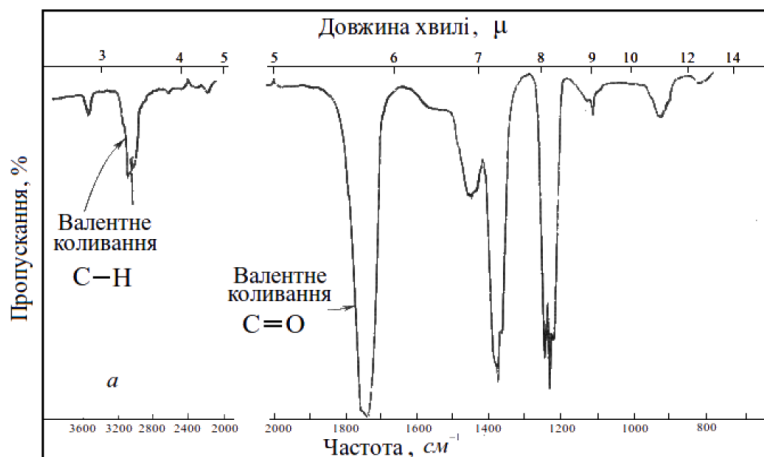


Рисунок 15 — Спектр поглинання в інфрачервоній області ацетону

Зазвичай ІЧ-спектри відображують у лінійній шкалі для хвильових чисел ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ), які пов'язані з частотами випромінювання ( $\nu$ ,  $\text{сек}^{-1}$ ) таким чином  $\nu = \nu/c$ . Також є додаткова шкала нелінійна, яка виражена у мікронах ( $\mu$ ). Для перекладу  $\nu$  в  $\lambda$  використовують співвідношення  $\lambda = 10^4/\nu$ . Для більшості функціональних груп відомі області поглинання, що дозволяє швидко встановити будову органічної сполуки.

#### 3.1.1.4 Спектри комбінаційного розсіювання (Раман-спектри)

Ці спектри зазвичай є доповненням до ІЧ-спектрів деяких сполук і для їх отримання існує достатньо простий пристрій.

Раман-спектри виникають в результаті "захоплення" на мить молекулою легких фотонів та отримання останніми (або втрати) невеликої кількості енергії внаслідок зміни коливальної або оберненої енергії молекули, після чого захоплені фотони випромінюються у вигляді розсіяного світла. Зміна коливальної та оберненої енергій приводить до зміни довжини хвилі світла, який падає; на фотоплівці спектрометра комбінаційного розсіювання це виглядає як додаткові лінії, розміщені вище та нижче довжини хвилі світла, що падає. Положення ліній в Раман-спектрах завжди має вираз у хвильових числах ( $\nu$ ).

#### 3.1.1.5 Електронні спектри органічних молекул

Поглинання світла у видимій і ультрафіолетовій (УФ) областях приводить до зміни електронної енергії молекул, пов'язаній зі збудженням



електронів, що приводить до переходу їх зі стабільних орбіталей на нестабільні. Для більшості таких змін неможливо точно відобразити структуру збудженого стану за допомогою звичайних зв'язків, оскільки збуджений електрон не може знаходитися на нормальній орбіталі. Перехід електрона з основного стану  $E_1$  у збуджений  $E_2$  супроводжується зміною коливальної та оберненої енергій молекули. Як приклад розглянемо УФ-спектр молекули ацетону у розчині циклогексану (рис. 16).

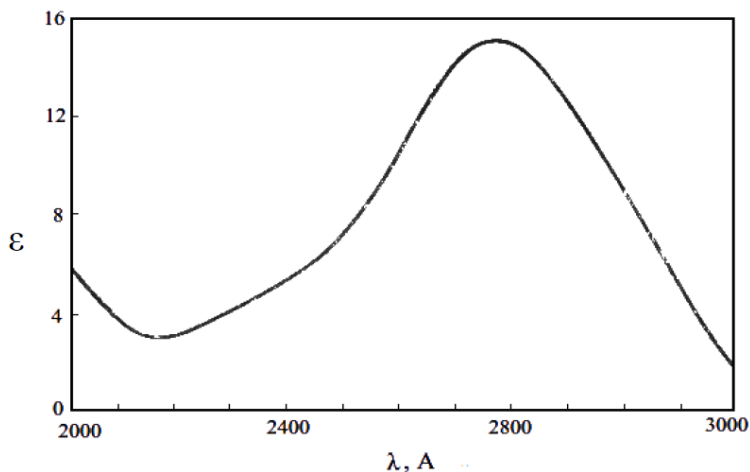
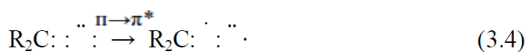


Рисунок 16 — Ультрафіолетовий спектр ацетону у циклогексані

Слабке поглинання з максимумом при  $\lambda = 2800$  А є наслідком переходу одного з неподілених електронів кисню на більш високий енергетичний рівень. Він має назву  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходу (або  $N \rightarrow A$ ), де  $\pi$  означає, що збуджений електрон є одним з неподілених  $\pi$ -електронів кисню, а  $\pi^*$ , що збуджений електрон переходить на нестабільну (так звану розрихлюючу) орбіталь подвійного зв'язку карбон – кисень. Подібний тип  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходу, майже при тій же довжині хвилі та інтенсивності, відбувається у багатьох простих сполуках, які мають загальну формулу  $R_2CO$  і  $RCNO$ , де  $R$  – карбонійний ланцюг, що немає подвійних зв'язків.



### 3.1.1.6 Спектроскопія ядерного магнітного резонансу

Спектри ЯМР надзвичайні корисні для ідентифікації та аналізу органічних сполук. Принцип метода досить простий і полягає у тому, що ядра певного роду атомів діють як крихітні магніти, які у зовнішньому

магнітному полі всі повертаються в одному напрямку, таким чином, в ЯМР-спектроскопії визначають енергію, яка потрібна для зміни напрямку магнітних ядер у зовнішньому магнітному полі. Якщо сполуку, наприклад етанол  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ , в якій ядра атомів гідрогену мають властивості магнітів, розташувати в центрі котушки між полюсами зовнішнього магніту і поступово підвищувати напруженість магнітного поля, то, при деякій напруженості останнього, аналізуєми зразок почне поглинати енергію і струм, що тече котушкою, зросте. Отриманий ЯМР-спектр має вигляд:

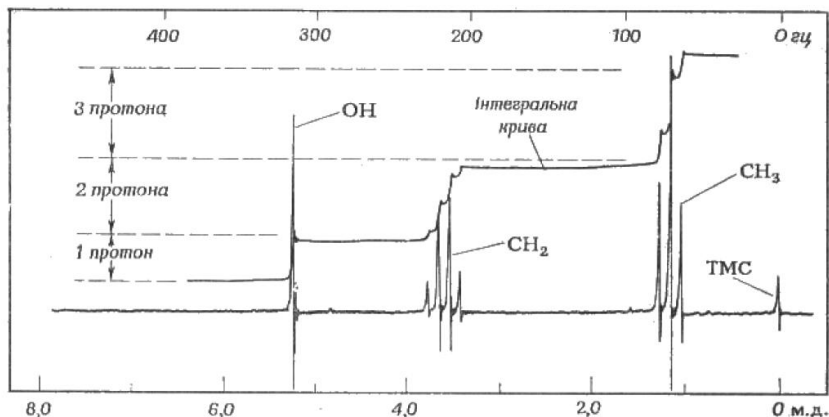


Рисунок 17 – ЯМР-спектр етилового спирту

Він містить достатнє число характерних фрагментів і є "відбитком пальців" молекули, одночасно спектр досить простий для визначення кожної лінії.

Втім, не всі сполуки можуть бути аналізовані цим методом, оскільки магнітними властивостями володіють тільки ядра атомів з масою, яка має непарні числа  $\text{H}^1, \text{C}^{13}, \text{N}^{15}, \text{O}^{17}, \text{F}^{19}, \text{P}^{31}$  і тому подібне, а також ядра, у яких маса виражена парним числом, але має непарний атомний номер  $\text{H}^2, \text{B}^{10}, \text{N}^{14}$  і тому подібне. Ядра таких атомів, як  $\text{C}^{12}, \text{O}^{16}, \text{S}^{32}$ , маса яких має парне число і парний атомний номер, не володіють магнітними властивостями та не дають сигналів ЯМР. В аналізі органічних сполук широко використовують спектри ЯМР атомів  $\text{H}^1, \text{F}^{19}$  і  $\text{P}^{31}$ . Зразки сполук для аналізу ЯМР частіше використовують у вигляді рідини або розчину. Коло розчинників для цих аналізів дуже велике – від вуглеводнів до концентрованих кислот, тому завжди можливо віднайти потрібний розчинник для будь-якої речовини.

При аналізі складних сполук можливо отримати дані у вигляді трьох факторів: хімічне зміщення, спин-спінове розщеплення (ЯМР-спектр) та кінетичне дослідження.

### 3.1.1.6.1 Хімічне зміщення

В молекулі етанолу  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$  містяться атоми гідрогену трьох типів: метильні ( $\text{CH}_3$ ), метиленові ( $\text{CH}_2$ ) та гідроксильний. В зовнішньому магнітному полі для ядер гідрогену кожного типу магнітне оточення буде різнитися, причиною цьому є зміщення валентних електронів сусідніх атомів при дії зовнішнього магнітного поля. Напруженість магнітного поля при даному ядрі зазвичай буде меншою, ніж напруженість спочатку прикладеного зовнішнього магнітного поля, оскільки рухи електронів приводять до ефекту екранування, тобто ефекту діаманітного екранування. Найбільш суттєвим є те, що ефект, який виникає внаслідок руху електронів, буде різним залежно від типу гідрогену, внаслідок чого резонансний сигнал від гідрогену кожного типу буде спостерігатися при різній напруженості поля. Крива залежності величини сигналу від напруженості поля (рис. 17) виявляє три основні групи ліній, при цьому площі піків на графіку відповідають числу атомів гідрогену кожного типу.

Різниці між напругами поля, при яких з'являються сигнали ядер одного виду, наприклад протони, але знаходяться вони в різному оточенні, називають хімічними зміщеннями (здвигами). Хімічні зміщення завжди вимірюють відносно стандартної речовини. Для протонів в органічних сполуках таким стандартом є тетраметилсілан (ТМС)  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ , який зручний тим, що дає сильний вузький резонансний сигнал в області, де майже не поглинають енергію інші види протонів. Хімічні зміщення виражають в герцах (Гц) відносно ТМС. Оскільки резонанс відбувається при частоті

$$\nu = \gamma H / 2\pi, \quad (3.5)$$

де  $H$  – напруженість, можуть використовуватися як одиниці частоти (Гц, радіан/с), так і одиниці магнітного поля (гаус).

Більшість лабораторних ЯМР-спектрометрів працюють на радіочастотах 40, 60 або 100 МГц. Хімічні зміщення прямо пропорційні частоті спектрометра тому лінії, які розташовані на 100 Гц для робочої частоти 60 Гц, проявляються на 167 Гц при частоті прибору 100 Гц. Для можливості порівняння значень хімічних зміщень, визначених на різних приборах, ділять отримане значення на частоту прибору і така одиниця виміру має назву міліонна доля (м.д.).

### 3.1.1.6.2 Спін-спінове розщеплення

З попередніх висновків видно, що протони в різних групах дають резонансні сигнали з різними хімічними зміщеннями. Кожен з цих сигналів уявляє собою групу ліній, які є наслідком "спін-спінового розщеплення". Як приклад, можна розглянути спектр йодистого етилу  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$ , в молекулі якого протони  $\text{CH}_3\text{-}$  та  $\text{CH}_2\text{-}$  груп дають основні групи ліній (рис. 18). Ці

групи складаються з ліній, які розташовані одна від одної на однаковій відстані (ефект "першого порядку"); в першій групі три, а в другій чотири, обумовлених магнітною взаємодією, яка отримала назву спін-спінової взаємодії. Для деяких ліній спектра помітне подальше розщеплення, як результат спін-спінової взаємодії "другого порядку".

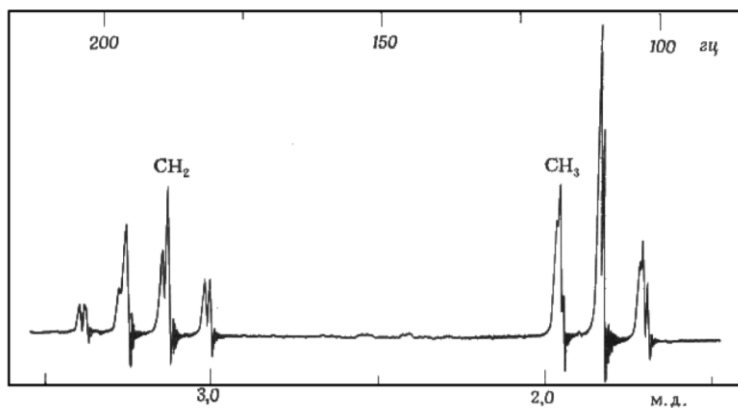


Рисунок 18 – ЯМР-спектр йодистого етилену  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$  при 60 МГц відносно ТМС (0,00 м.д.).

Щоб прочитати спектр, насамперед визначають хімічне зміщення, яке досить легко розпізнати за умови прямопропорційної залежності відстані між групами та робочої частоти  $\nu$ . Якщо подвоїти  $\nu$ , то відстань між групами теж зросте в два рази, а у випадку спін-спінової взаємодії розщеплення відстань між лініями не залежить від  $\nu$ , що дозволяє розпізнати ці фактори. Розщеплення другого порядку має складну залежність від  $\nu$ , але при підвищенні  $\nu$  з'являється тенденція до зникнення мілких ліній.

### 3.1.1.7 Мас-спектроскопія

Використання мас-спектроскопії для дослідження органічних молекул засноване на бомбардуванні їх пучком електронів середніх енергій у високому вакуумі і аналізі отриманих при цьому заряджених часток та фрагментів ("уламків").

Промисловість випускає мас-спектрометри, які пристосовані для аналізу позитивно заряджених фрагментів. Принципова схема приладу наведена на рисунку 19.

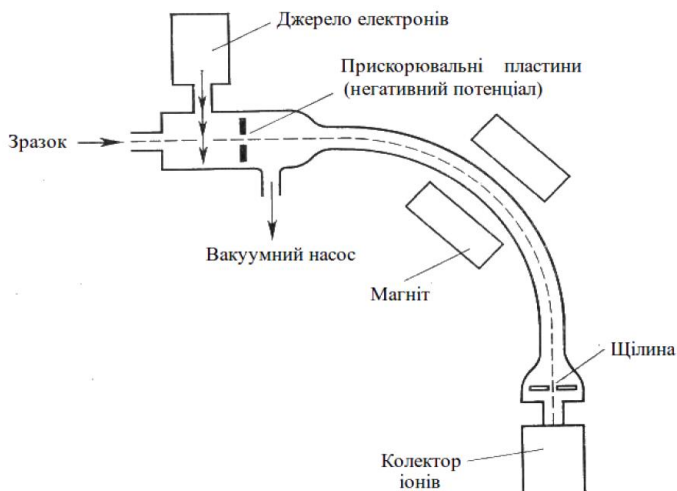


Рисунок 19 – Схема пристрою мас-спектрометра

Позитивні іони, що утворилися внаслідок бомбардування молекул електронами, розганяються негативно зарядженими прискорюючими пластинами і у вигляді потоку потрапляють у вигнутий канал аналізатора, де потім розподіляються аналізуючим магнітом залежно від співвідношення їхньої маси до заряду ( $m/e$ ). За певних умов через щілину проходять і потрапляють в колектор тільки іони однієї маси, навіть у тих випадках, коли маси знаходяться у діапазоні від декілька сотень до тисяч. Наповненість кожного з діапазонів мас може бути розрахована за допомогою графіка залежності швидкості потрапляння іонів у колектор від величини напруженості магнітного поля приладу. Типовий мас-спектр наведений на рисунку 20 для метилетилкетону, крононового альдегіду і ацетону.

Кожен пік відповідає одному з типів фрагментації молекули при ударі електроном з утворенням таких видів іонів як  $\text{CH}_3^+$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2^+$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}^+$  і таке подібне. Характер розщеплення є функцією енергії електронів, що бомбардують, і тому може служити надзвичайною характеристикою даної молекули. Інтенсивний пік, який відповідає максимальній з імовірних для молекули масі, має особливе значення, тому що при відсутності будь-яких реакцій комбінування фрагментів саме він відповідає масі вихідної молекули крім маси одного електрону.

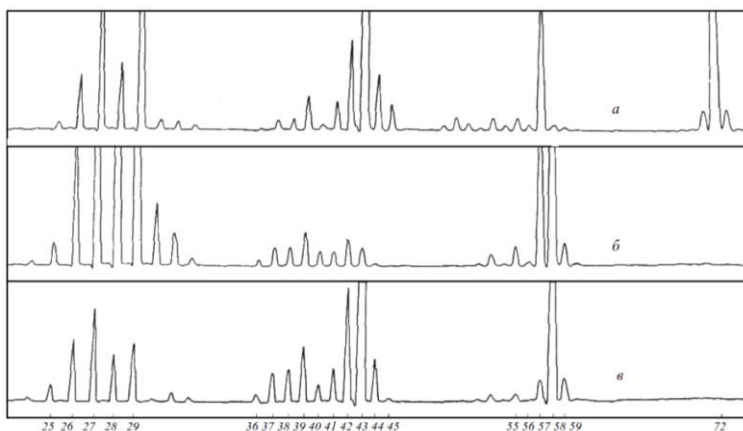


Рисунок 20 – Мас-спектри метилетилкетону (а), пропіонового альдегіду (б) і ацетону (в)

Визначення маси такого піку вважається найбільш точним методом вимірювання молекулярної ваги. Існує кореляція відносних кількостей утворених фрагментів різних мас зі структурою молекули.

### 3.1.1.8 Електронний парамагнітний резонанс (ЕПР)

Метод ЕПР має багато спільного з методом ЯМР. Явище ЕПР було відкрито в Радянському Союзі у 1944 році Є.К. Завойським. Сутність метода полягає у тому, що в статичному магнітному полі вектор спіну електрона може бути орієнтованим в двох напрямках ( $m_s = +1/2$  і  $m_s = -1/2$ ), а тому імовірні два енергетичні стани – нижчий з енергією  $E_1$  ( $m_s = -1/2$ ) та вищий з енергією  $E_2$  ( $m_s = +1/2$ ). Відстань між двома рівнями  $\Delta E = E_2 - E_1$  пропорційна напруженості статичного магнітного поля  $H$ . Щоб перевести електрон з нижнього стану у верхній, тобто "перевернути" спін у прикладеному статичному магнітному полі, йому потрібно додати енергію  $\Delta E$  шляхом дії радіочастотного поля постійної частоти. При зміні величини напруженості статичного поля  $H$  можна досягти того, що енергія радіочастотного випромінювання  $h\nu$  співпадає з величиною  $\Delta E$ , при цьому спостерігається резонансне поглинання енергії випромінювання. При постійній частоті електромагнітного випромінювання та повільній зміні зовнішнього магнітного поля реєструється зміна потужності, що поглинається зразком речовини. У спектрометрах ЕПР, що випускає промисловість, автоматично реєструється інтенсивність поглинання, або її похідна, як функція напруженості статичного магнітного поля.

Методом ЕПР досліджують молекули, атоми і радикали, що має особливу цінність, у газовій фазі, матрицях, розчинах, кристалах та

порошках. Чутливість методу дозволяє виявити, ідентифікувати вільні радикали, встановити їх електронну конфігурацію та геометрію.

### **3.1.2 Хроматографічні методи аналізу**

Хроматографію слід відносити до аналітичних методів аналізу, які ґрунтуються на процесах сорбції. Тобто розчин чи газ (ті, що потребують аналізу) приводять до зіткнення з поглинальником (сорбентом), який витягає із суміші ті або інші компоненти. Якщо поглинання проходить вибірково, то таким шляхом можливо звільнити речовину від сторонніх домішок та розділити компоненти суміші. Саме на цьому засновано хроматографічний розподіл суміші. Сорбцією називають поглинання газів, пари чи розчинених речовин твердими або рідкими поглинальниками. Визначають чотири види сорбції.

Адсорбція – поглинання речовини на поверхні твердого чи рідкого сорбенту.

Абсорбція – поглинання речовини об'ємом твердого чи рідкого сорбенту.

Хемосорбція – поглинання речовини твердим чи рідким сорбентом за умови протікання хімічної реакції з утворенням хімічних сполук.

Капілярна конденсація – утворення рідкої фази в порах та капілярах твердого сорбенту при поглинанні пари речовини.

Поглиналики – сорбенти, які використовуються в хроматографії, а також у сорбційній технології, повинні відповідати деяким вимогам:

- бути економічно вигідними;
- мати максимально імовірну поглинальну здатність, яка вимірюється в мг або мілімолях речовини, яка поглинається одиницею сорбенту;
- бути стійкою по відношенню до середовища, де використовується, та володіти механічною стійкістю в умовах експлуатації.

Усім вимогам відповідають лише деякі сорбенти, до яких належать активоване вугілля, окис алюмінію, цеоліти, деякі мінерали, целюлоза та іонообмінні смоли. Метод хроматографії вважається відокремлюючим та складається з декількох видів: хроматографія на папері (паперова), в тонких шарах (тонкошарова), іонообмінна, газова, газорідна та ін.

#### **3.1.2.1 Хроматографія на папері**

Хроматографія на папері є розподіляючою, оскільки відбувається розподіл компонентів суміші між рухомою та нерухомою фазами, які нанесені на папір – сорбент. Папір для хроматографії нагадує папір для фільтрації, але має більш високу якість. На смужку паперу, де олівцем малюють лінію старту, наносять краплину розчину, що підлягає аналізу, підсушують на повітрі і розміщують у камері, де знаходиться суміш розчинника (рухома та нерухома фази). Нерухома фаза фіксується на

волокнах паперу, а рухома розподіляє речовини суміші. Розчинник живить смужку паперу, змиває пляму, яка при цьому "подрібнюється" та просувається по паперу з різною швидкістю. Потім папір підсушують на повітрі і розшифровують шляхом порівняння з чистою речовиною, яка нанесена поряд, чи визначають за значенням  $R_f$ , яке є постійною довідковою величиною. Такий метод дозволяє провести ідентифікацію речовини з достатньою точністю. Визначення  $R_f$  проводять таким чином:

$$R_f = \frac{a}{b} \quad (3.6)$$

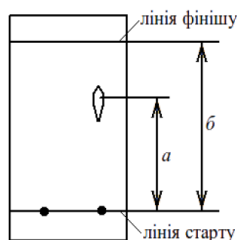


Рисунок 21 – Визначення  $R_f$  на паперовій або тонкошаровій хроматографії

$a$  – відстань між лінією старту та серединою плями;  $b$  – відстань між лініями старту та фінішу

Використовують також радіальну паперову хроматографію, яка відрізняється тим, що для аналізу беруть круглий папір і розміщують його в ексікаторі горизонтально.

### 3.1.2.2 Хроматографія в тонких шарах

Головна різниця цих методів в тім, що поглинальником служить більш якісний мілко подрібнений сорбент, нанесений на тверду підкладку, наприклад скляну пластину. Методика проведення аналізу повністю співпадає з паперовою. В сучасній тонкошаровій хроматографії використовують готові пластинки типу "Силуфоль", які легкі та зручні у використанні, здатні до тривалого зберігання.

### 3.1.2.3 Іонообмінна хроматографія

Дозволяє вирішити задачу отримання індивідуальних речовин. Це метод розподілення, оснований на хемосорбції, в якому можна використовувати майже всі типи хімічних реакцій. Іонний обмін на зерні смоли можливо вважати багатостадійним процесом. Із зовнішнього середовища іон повинен наблизитися до поверхні зерна (зовнішня дифузія) та проникнути в нього (внутрішня дифузія), далі йде стадія іонного обміну, а потім дифузія обміненого іону через зерно смоли і вихід його у зовнішнє



середовище. Всі ці процеси відбуваються майже одночасно та кінетика іонного обміну визначається самою повільною стадією. Частіше її буває внутрішня дифузія, яка залежить від температури, щільності будови зерна, розміру іона та інше.

#### 3.1.2.4 Газова хроматографія

Газовою хроматографією називають метод розділення та ідентифікації компонентів газової суміші. До хроматографії газових сумішей слід віднести препаративну хроматографію, рекуперацію летючих розчинників, осушування повітря, його очистку від отруйливих речовин та інше.

За допомогою цього метода можна контролювати багаточисленні технологічні процеси, наприклад переробку нафти, каталітичний синтез, очистку газів та інше.

В основі лежить метод витіснювальної хроматографії. В хроматографічну колонку, яка заповнена сорбентом, вводять деяку кількість газової суміші, потім пропускають скрізь неї газ-витіснювач, при цьому видаляють (елюїрують) сорбовані раніше гази. В хроматографічній колонці створюють умови, при яких відбувається спочатку сорбція, а потім десорбція окремих компонентів суміші. На кривій (рис. 22), що виходить з прибору-самописцю, будуть зафіксовані чіткі розрізнені піки.

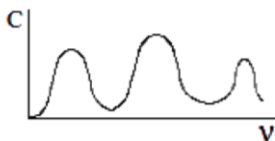


Рисунок 22 – Приклад газової хроматограми

Колонку, в яку пропустили газову суміш, що аналізується, розташовують в печі, де при підвищеній температурі змінюється сорбуємість газових компонентів, тобто температурне поле "виштовхує" сорбовані гази в кінець колонки з різною швидкістю. Для реєстрації виходу та зростання концентрації компонентів використовують спеціальні пристрої, які називають детекторами. Зазвичай це теплові пристрої – катарометри. В цілому хроматограф складається з декілька пристроїв: осушувач; хроматографічна колонка (різної довжини та форми); піч; вимірювач швидкості газу (реометр) та реєструючих пристроїв – детектора і самописця-гальванометра. Основним недоліком прибору є періодичність дії.

#### 3.1.2.5 Газорідинна хроматографія

Метод газорідинної хроматографії заснований на абсорбції газів або

пари об'ємом рідкого сорбенту. Аналіз проводять в хроматографічній колонці, яка заповнена шихтою – пористою твердою речовиною, наприклад силікагелем, вугіллям або іншим. Але в цьому випадку шихта не є сорбентом газів, а лише носієм нерухомої рідкої фази, яка і сорбує газову суміш. Чим вища поверхня, змочена рідиною, тим активніше протікає процес, але поверхня повинна бути легко доступною для поділеної газової суміші. За цих обставин не слід використовувати носії з тонкопористою структурою, оскільки мілкі пори, до того ж заповнені рідиною, не прийматимуть участь у сорбції. Другою важливою умовою вибору шихти і нерухомої рідкої фази є наступне: рідина повинна добре змочувати поверхню носія та добре утримуватися на ній; не повинна випаровуватися з поверхні сорбенту під час експерименту. Асортимент таких рідин не дуже великий. Враховуючи, що аналіз протікає при високих температурах, в якості нерухомої рідини можуть бути речовини, які при кімнатній температурі знаходяться у твердій фазі: парафін, ефіри себацінової кислоти, вакуумні мастила ("апіезонові мастила") та ін. Ці речовини у вигляді розчину у відповідному органічному розчиннику наносять на пористу шихту, яку далі підсушують з метою видалення розчинника, та заповнюють отриману твердою сумішшю хроматографічну колонку. В печі прибору при 100-200 °С сорбент розплавляється і утворює нерухому рідку фазу.

Процес розділення парової суміші аналізуємих сполук здійснюється таким чином: у верхню частину колонки за допомогою дозуючого пристрою, наприклад, мікрошприца, додають невелику кількість проби рідкої реакційної маси чи то газової суміші, потім в колонку подають струм газу-носія (водень, аргон, гелій або азот). Процес розділення в колонці нагадує метод фракційної перегонки. Пари сполук розподіляються між газом-носієм та рідкою фазою, що знаходиться на пористій основі. Газ-носіє проходить скрізь об'єм рідини і збагачується менш розчиненими компонентами, ця суміш абсорбується наступними шарами та далі поглинає сполуки, що десорбуються. Подібний процес сорбції та десорбції з постійним відставанням добре розчинених сполук відбувається десятки тисяч разів за час проходження газу-носія вздовж всієї довжини колонки. Нарешті суміш розподіляється по всій колонці окремими зонами, що містять чисті, або майже чисті компоненти, які рухаються вздовж шихти і виходять з колонки, а потім рееструються пристроями – катарометрами.

Газорідинна хроматографія визначається, як дуже точний, доступний метод аналізу, який використовується не тільки для ідентифікування сполук, а і для визначення їх кількості безперервним методом. Саме це дозволяє вивчати кінетику процесів при використанні ГРХ-хроматографії (рис. 23)

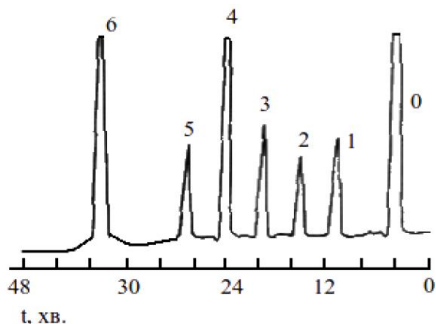


Рисунок 23 – Приклад газорідинної хроматограми

### Контрольні питання

1. Які методи дослідження хімічних реакцій можна віднести до некінетичних?
2. Які частини піддаються спектральному аналізу?
3. Які особистості характерні для ІЧ-спектроскопії?
4. Характерні методи адсорбції лежать в основі яких методів хроматографічного аналізу?
5. Яка сполука виконує роль сорбенту у газовій хроматографії?
6. Яка сполука виконує роль сорбенту у газОВО-рідинній хроматографії?
7. Метод хемосорбції лежить в основі якого методу хроматографічного аналізу?
8. Який з методів хроматографічного аналізу використовується у технологічних процесах?
9. Який з методів хроматографічного аналізу є як якісним, так і кількісним?

### 3.2 Кінетичне дослідження хімічних реакцій

Хімічна кінетика є наука про хімічний процес, його механізм та закономірності протікання в часі.

Хімічний процес (хімічна реакція) полягає в перетворенні однієї або декілька речовин, які називають вихідними сполуками, в одну чи більше інших хімічних сполук (продуктів реакції). Сукупність елементарних реакцій, з яких складається хімічний процес, називають механізмом, або схемою хімічних перетворень.

Кількісні характеристики і закономірності протікання хімічних реакцій в часі нерозривно пов'язані з механізмом, що є важливішою

різницею кінетичних (часових) характеристик хімічних реакцій від термодинамічних, які не залежать від шляху, по якому протікає хімічна реакція. Частки, які утворюються на одних стадіях процесу та витрачаються на інших, називають проміжними частками. У випадку, коли вони достатньо стійкі і здібні існувати у вигляді індивідуальної сполуки, їх називають проміжними речовинами.

Системи, в яких відбуваються хімічні перетворення, можуть бути замкненими чи відкритими. В замкнених системах відсутній матеріальний обмін з навколишнім середовищем. В таку систему вводять деякі об'єми речовин, які шляхом хімічних перетворень переходять в продукти реакції та залишаються в межах системи. Для таких систем використовують реактори ідеального витискання. Системи з безперервним потраплянням вихідних речовин та відведенням продуктів реакції шляхом дифузії чи інших видів масопередачі, які мають обмін з навколишнім середовищем, називають відкритими, а реакторами служать реактори ідеального змішування.

### 3.2.1 Основні кількісні характеристики протікання хімічних реакцій

Основною кількісною характеристикою протікання хімічної реакції в часі є швидкість реакції. Це поняття повинно характеризувати кількість речовини, що була витрачена чи утворилася на протязі реакції в одиницю часу. Оскільки в складних реакціях, де можуть утворюватися проміжні частки і не спостерігається простих стехіометричних співвідношень, розглядають не швидкість хімічного процесу в цілому, а швидкість його по деякому компоненту системи.

В замкненій системі зміна кількості речовини визначається як  $dn/dt$ , де  $n$  – число молів речовини у момент часу  $t$ . Числове значення цієї похідної в конкретній системі одиниць залежить від природи процесу, умов його протікання (концентрація компонентів, температура та інше) та кількості вихідних речовин. Вплив останнього фактора на швидкість процесу можна виключити, якщо похідну віднести до величини, яка постійно характеризує початкові кількості вихідних речовин. Для гомофазних хімічних процесів це є об'єм  $V$ . Таким чином, в замкненій системі швидкістю реакції по деякому компоненту називають зміну кількості цієї речовини в одиницю часу в одиниці об'єму

$$v = \frac{1}{V} \frac{dn}{dt} \quad (3.7)$$

Якщо обрана вихідна речовина, то визначають швидкість витрачання. За умови

$$V = \text{const, то } v = \frac{1}{V} \frac{dn}{dt} = \frac{d}{dt} \left( \frac{n}{V} \right) = \frac{dc}{dt},$$

де  $c$  – концентрація речовини.

Визначення швидкості реакції в момент часу  $t$  постає в знаходженні похідної  $dn/dt$  або  $dc/dt$ . Зазвичай аналітичний вид функції, яка описує експериментально знайдену залежність заздалегідь невідома, тому ці функції апроксимілюють відносно окремої аналітичної функції, наприклад ступінчата, з експериментально підібраними параметрами, а потім обчислюють похідну цієї функції. Більш зручний є метод графічного диференціювання.

Графічні методи достатньо поширені в розрахунках хімічної кінетики. Крива, що відображує зміни концентрації речовини в часі, називається кінетичною кривою, тому залежність  $c=f(t)$  називають рівнянням кінетичної кривої. Швидкість реакції по деякому компоненту в момент часу  $t$  легко визначається як тангенс кута нахилу дотичної до кінетичної кривої цього компоненту, проведеною через точку з абсцисою  $\tau'$  (рис. 24).

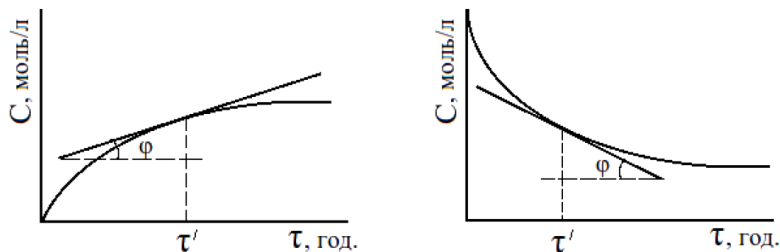


Рисунок 24 – Кінетична залежність концентрації речовини від часу

При заданих зовнішніх умовах (температура, тиск, розчинник) швидкість хімічного перетворення є функцією лише концентрацій компонентів реакційної суміші. Рівняння, що описує залежність швидкості хімічного процесу від концентрації компонентів реакційної суміші, вважають кінетичним рівнянням хімічного процесу є порядком реакції по компоненту А.

$$v = k[A_1]^{n_1} \cdot [A_2]^{n_2} \cdot \dots [A_i]^{n_i}, \quad (3.8)$$

де  $n_i = 1, 2$ .

Сума порядків по усіх реагентах дає сумарний порядок реакції. В елементарних реакціях порядок співпадає зі стехіометричними коефіцієнтами і, в такому випадку, слід вважати, що має місце відповідність між кінетичним

та стехіометричним рівняннями. Втім у більшості випадків ця відповідність не спостерігається, до того ж значення  $n_i$  не обов'язково повинні бути цілим числом.

Множник  $k$  в кінетичному рівнянні, який показує з якою швидкістю відбувається хімічний процес при концентраціях реагуючих компонентів дорівняних 1, має назву константи швидкості хімічного процесу. Поряд з швидкістю константа швидкості хімічної реакції є основною величиною в хімічній кінетиці. Особливе значення мають реакції I, II і III порядків. Константи швидкості мають одиниці вимірювання залежно від порядку реакції та визначаються кінетичним рівнянням, так  $k_I = [t]^{-1}$ , тобто  $s^{-1}$ ;

$$k_{II} = [C]^{-1}[t]^{-1} \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}; \quad (3.9)$$

$$k_{III} = [C]^{-2}[t]^{-1} \text{ л}^2\text{/(моль}^2 \cdot \text{с)} \quad (3.10)$$

Іноді замість секунд (с) використовують години (год). Константа швидкості хімічної реакції різко росте з підвищенням температури процесу і у більшості випадків ця залежність відповідає рівнянню Ареніуса

$$k = k_0 e^{\frac{-E}{RT}} \quad (3.11)$$

Враховуючи, що концентрації реагуючих речовин практично не залежать від температури, то відповідне співвідношення може використовуватися і для швидкості процесу

$$v = v_0 e^{\frac{-E}{RT}}, \quad (3.12)$$

$$\text{де } v_0 = k_0[A_1]^{n_1}[A_2]^{n_2}.$$

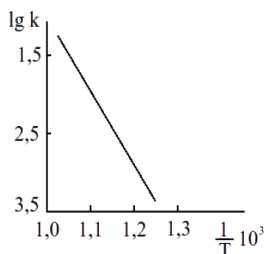
Відносне зростання швидкості реакції з температурою характеризується логарифмічною похідною  $v$  по  $T$ , тобто

$$\frac{d \ln v}{dT} = \frac{dv}{v dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (3.13)$$

Таким чином, чим більше значення  $E$  (енергія активації), тим швидше зростає швидкість реакції з температурою. Величина  $E$  показує, яку мінімальну енергію повинні мати реагуючі частки, щоб вони мали змогу вступити в хімічну взаємодію. У випадку складних реакцій, які складаються з декількох стадій, параметр  $E$  не має такого простого фізичного зиску і є деякою функцією енергій активації окремих стадій, тому таке  $E$  прийнято вважати ефективною чи емпіричною енергією активації.

Параметр  $k_0$  називають предекспоненціальним множником. Значення  $E$  і  $k_0$  визначають з залежності константи швидкості реакції від температури за допомогою рівняння виду

$$\lg k = \lg k_0 - \frac{0,434E}{R} \frac{1}{T} \quad (3.14)$$



Завдяки лінійній залежності  $\lg k$  від  $1/T$  (рис. 25) методом найменших квадратів легко знаходять параметри  $\lg k_0$  і  $E/R$ , а потім значення  $E$  та  $k_0$ .

Рисунок 25 – Залежність константи швидкості від температури у координатах Ареніуса

Для визначення  $E$  і  $k_0$  можна використовувати емпіричні формули для відомих значень констант швидкості  $k_1$  та  $k_2$ , отриманих при температурах  $T_1$  і  $T_2$  відповідно

$$E = \frac{R \ln(k_2 / k_1)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \quad (3.15)$$

Більш точним буде визначення при чотирьох різних температурах. У випадку виконання рівняння Ареніуса залежність константи швидкості від температури в координатах  $\lg k - 1/T$  повинна на графіку мати вигляд прямої лінії (рис. 25). Енергія активації може бути визначена графічним шляхом як тангенс кута нахилу прямої лінії

$$E = 2,303R |\operatorname{tg} \varphi| \xi, \quad (3.16)$$

де  $\varphi$  – кут нахилу прямої до осі абсцис;

$\xi$  – відношення масштабів осі абсцис до осі ординат.

Втім, для складних реакцій лінійна залежність може не виконуватися і тоді  $E$  визначають по куту нахилу дотичної до отриманої кривої.

### 3.2.2 Реакції простих типів

Якщо хімічна реакція протікає в одну елементарну стадію, то її кінетичне рівняння можна записати у вигляді

$$v = k \prod_{i=1}^n [A_i]^{a_i} \quad (3.17)$$

по аналогії з хімічним рівнянням



Майже всі хімічні реакції є оборотними, але рівновага в більшості випадків здвигнута в той чи інший бік, тому рівняння хімічної реакції записують як незворотне.

У випадку зворотної реакції, при однакових швидкостях прямої та зворотної реакцій, спостерігаємо сумарна швидкість реакції може бути виражена таким чином

$$\vartheta = k \prod_{i=1}^l [A_i]^{a_i} - k' \prod_{j=1}^m [B_j]^{b_j} \quad (3.19)$$

У стані рівноваги швидкості дорівнюють і сумарна швидкість стає рівною 0 ( $v = 0$ ) і тоді

$$\frac{\prod_{j=1}^m [\overline{B}_j]^{b_j}}{\prod_{i=1}^l [\overline{A}_i]^{a_i}} = \frac{k}{k'} \quad (3.20)$$

де  $[\overline{A}_i]^{a_i}$ ,  $[\overline{B}_j]^{b_j}$  – рівновагові концентрації;

$\frac{k}{k'} = K$  – константа рівноваги

Реакції, кінетичні рівняння яких мають наданий вид, називають реакціями простих типів.

У випадку гомофазної хімічної реакції, що протікає в замкненій системі та має наведене раніше стехіометричне рівняння, концентрації вихідних сполук і продуктів реакції пов'язані між собою співвідношеннями

$$-\frac{d[A_i]}{a_i} = \frac{d[B_j]}{b_j} \quad (i = 1, 2, \dots, l; j = 1, 2, \dots, m) \quad (3.21)$$

або в інтегральній формі

$$\frac{[A_i]_o - [A_i]}{a_i} = \frac{[B_j] - [B_j]_o}{b_j} \quad (3.22)$$

де  $[A_i]_o$  та  $[B_j]_o$  – початкові концентрації вихідних сполук і продуктів



реакції, при цьому  $[B_j]_0 = 0$ . Для спрощення подальшого викладання вводять перемінну  $X$

$$X = \frac{[A_i]_0 - [A_i]}{a_i} = \frac{[B_j] - [B_j]_0}{b_j} \quad (3.23)$$

яка характеризує глибину протікання хімічної реакції: вона дорівнює 0 в початковий момент часу та зростає з накопиченням продуктів реакції. За допомогою співвідношення можна відобразити поточну концентрацію усіх вихідних сполук і продуктів реакції через  $X$

$$[A_i] = [A_i]_0 - a_i X \quad (3.24)$$

$$[B_j] = [B_j]_0 + b_j X \quad (3.25)$$

Це дозволить записати кінетичне рівняння у вигляді

$$v = k \prod_{i=1}^l ([A_i]_0 - a_i X)^{n_i} \quad (3.26)$$

або

$$v = k \prod_{i=1}^l ([A_i]_0 - a_i X)^{a_i} - k' \prod_{j=1}^m ([B_j]_0 + b_j X)^{b_j} \quad (3.27)$$

У замкненій системі при  $V = \text{const}$   $v = dt \backslash dx$  і тому можна записати

$$\frac{dx}{dt} = k \prod_{i=1}^l ([A_i]_0 - a_i X)^{n_i} \quad (3.28)$$

або

$$\frac{dx}{dt} = k \prod_{i=1}^l ([A_i]_0 - a_i X)^{a_i} - k' \prod_{j=1}^m ([B_j]_0 + b_j X)^{b_j} \quad (3.29)$$

Ці рівняння є диференціальними, інтегрування яких при початкових умовах  $X = 0$  і  $t = 0$  дозволяє визначити  $X$  як функцію  $t$ . Оскільки в диференціальних рівняннях в якості параметрів містяться константи швидкостей та початкові концентрації, то можна записати для необоротної реакції

$$X = f([A_i]_0, k, t), \quad (3.30)$$

а для зворотної

$$X = f([A_i]_0, [B_j]_0, k, k', t) \quad (3.31)$$

до того ж вони легко підлягають інтегруванню.

Враховуючи, що в рівняннях  $X$  однозначно пов'язана з концентраціями всіх сполук, то для визначення  $X$  достатньо знайти поточну концентрацію одного компонента та швидкість реакції відносно нього. За допомогою наведених раніше функцій, з тієї ж причини, легко визначається рівняння кінетичної кривої для будь-якого компонента реакції, але зовнішній вид цих кривих залежатиме від порядку реакції відносно даного компонента.

В кінетиці реакцій простих типів вирішуються, головним чином, слідуючи задачі.

**Пряма задача.** Відомі порядок реакції і константа (або константи для зворотних реакцій) швидкості. Потрібно знайти концентрацію однієї з вихідних сполук чи продуктів реакції у конкретний момент часу, або час, за який концентрація однієї з сполук досягне знаного значення. Рішення задачі відбувається шляхом знаходження функції ( $X = f([A], k, t)$ ).

**Зворотна задача.** Отримані експериментальні данні з кінетики раніше не дослідженої реакції. Потрібно визначити порядок реакції і константу (або константи) швидкості реакції.

Якщо експериментально отримана залежність швидкості реакції  $v$  від концентрації вихідної сполуки  $[A_i]$  або, у випадку зворотної реакції,  $v$  від  $[A_i]$  і концентрації продуктів реакції  $[B_j]$ , то задача вирішується за допомогою кінетичного рівняння для зворотної реакції. Для необоротної реакції логарифмування кінетичного рівняння приводить до співвідношення

$$\lg v = \lg k + \sum_{i=1}^l n_i \lg [A_i] \quad , \quad (3.32)$$

яке є лінійним відносно  $\lg k$  і усіх  $n_i$ . Одночасно з визначенням  $n_i$  знаходять  $\lg k$  і потім значення константи швидкості реакції  $k$ . У випадку зворотної реакції простого типу питання про порядок прямої і зворотної реакцій не постає, оскільки порядок по будь-якому з компонентів співпадає зі стехіометричним коефіцієнтом цього компонента. Константи  $k$  і  $k'$  легко знаходяться із кінетичного рівняння, яке лінійне відносно шуканих величин.

Якщо з експерименту можливо знайти залежність концентрації одного з компонентів від часу (кінетична крива реакції), то це сприяє віднаходженню залежності  $X$  від  $t$ .

### 3.2.3 Рівняння кінетичних кривих реакцій простих типів у замкнених системах

#### 3.2.3.1 Незворотні реакції першого порядку

Для незворотних реакцій першого порядку диференціальне рівняння

$$\frac{dx}{dt} = k \prod_{i=1}^n ([A_i]_0 - a_i X)^{n_i} \quad (3.33)$$

прийме вид

$$\frac{dx}{dt} = k([A_o] - a_i X) \quad (3.34)$$

Якщо в реакції приймають участь більше однієї вихідної сполуки, то під  $A$  розуміють речовину, концентрація якої визначає швидкість хімічної реакції.

У початкових умовах інтегрування, коли  $X = 0$  при  $t = 0$  функція  $X$  прийме вид

$$X = \frac{[A_o]}{a} (1 - e^{-akt}) \quad (3.35)$$

При  $t = \infty$  величина  $X = [A_o]/a$ , тому її можна означити як  $X_\infty$ . З увагою на це

$$X = X_\infty (1 - e^{-akt}) \quad (3.36)$$

У більшості випадків  $a=1$  і наведені рівняння можна переписати у вигляді

$$\frac{dx}{dt} = k([A_o] - X) \quad (3.37)$$

$$X = [A_o] (1 - e^{-kt}) = X_\infty (1 - e^{-kt}) \quad (3.38)$$

В цьому рівнянні можна замінити  $X$  на  $[A]$  за допомогою співвідношення

$$[A_o] = [A_o] - X$$

тоді

$$[A] = [A_o] e^{-kt} \quad (3.39)$$

Логарифмування цього рівняння приводить до співвідношення

$$\ln[A] = \ln[A_o] - kt \quad (3.40)$$

або

$$\lg [A] = \lg[A_o] - 0,434kt \quad (3.41)$$

Відповідно через  $X$  рівняння прийме вид

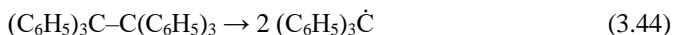
$$\lg([A_o] - X) = \lg[A_o] - 0,434kt \quad (3.42)$$

Таким чином, залежність  $\lg[A]$  або  $\lg([A_o] - X)$  від часу, так звана полулогарифмічна анаморфоза кінетичної кривої, для незворотних реакцій першого порядку повинна мати зображення прямої лінії. Виконання такої лінійної залежності вважається головним критерієм, що дозволяє вважати досліджену реакцію першого порядку. По тангенсу кута нахилу отриманої прямої лінії легко визначають константу швидкості реакції першого порядку. Для цього можна також використовувати емпіричну формулу виду

$$k = \frac{2,303}{t} \cdot \lg \frac{[A_o]}{[A]} = \frac{2,303}{t} \cdot \lg \frac{[A]_o}{[A]_o - X} \quad (3.43)$$

У цьому випадку  $k$  знаходять для кожної експериментальної точки та беруть середнє на підставі усіх отриманих значень. Розрахунок  $k$  за допомогою рівняння (10) імовірний лише при відомості значення  $[A_o]$ , що не завжди виконується. Наприклад, якщо час, необхідний для встановлення в реакторі необхідних для протікання хімічної реакції умов (температура, рН середовища, тиск та інше), співпадає з часом протікання реакції, то помітна доля вихідної сполуки встигає прореагувати. Оскільки інтегрування (1) проводилось за умови, що  $k$  є постійною, то рівняння (10) може використовуватися лише з моменту встановлення в реакторі постійних умов, тому величина, визначена з кількості внесеної вихідної сполуки, не може бути отождненою зі значеннями  $[A_o]$  в рівняннях (6) – (10). У таких випадках слід визначати  $k$  за допомогою співвідношень (7) – (8) одночасно з визначенням  $[A_o]$  або  $X$  від часу в пологарифмічних координатах, або розраховуючи шляхом найменших квадратів.

В якості приклада незворотної реакції першого порядку розглянемо реакцію розпаду гексафенілетану на два вільні радикали трифенілметилу:



Кінетика цієї реакції вивчалася у присутності оксиду нітрогену (11), який зв'язує отримані вільні радикали, по кількості витраченого  $NO$ , з якого розраховували кількість непрореагувавшего гексафенілетану. На рисунку 16 наведені кінетична крива розпаду гексафенілетану і її полулогарифмічна анаморфоза.

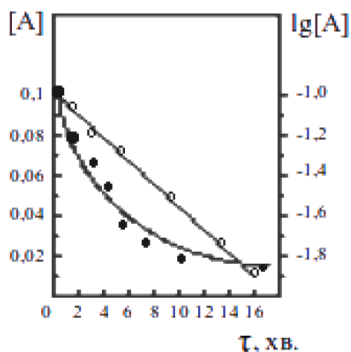


Рисунок 16 – Кінетична крива розпаду гексафенілетану та її полулогарифмічна анаморфоза.

Видно, що експериментальні дані задовільно вкладаються на пряму лінію в координатах  $\lg[A] - \tau$ , де  $[A]$  – поточна концентрація гексафенілетану, що свідчить про дійсно перший порядок цієї реакції. Визначений тангенс кута нахилу прямої дорівнює  $0,060$ , а

константа швидкості відповідно  $0,138 \text{ хв}^{-1}$ .

В таблиці приведені значення констант швидкості, які обчислені за допомогою рівняння (10) для різних пар значень  $[A]$  та  $\tau$ , звідкіля видно, що  $k$  співпадають у межах розкиду експериментально отриманих точок.

Таблиця 1 – Значення констант швидкості обчислені за допомогою емпіричних формул

t, хвилини	Концентрація гексафенілетану [A], моль/л	$k = \frac{2,3}{\tau} \cdot \lg \frac{[A_0]}{[A]}$
0	0,1000	-
0,50	0,0934	0,138
1,05	0,0867	0,136
2,20	0,0733	0,141
3,65	0,0600	0,140
5,50	0,0465	0,139
7,85	0,0334	0,140
9,45	0,0265	0,140
14,75	0,0134	0,136

Середнє значення:  $0,139 \text{ хв}^{-1}$

З рівняння (10) видно, що у формулу для обчислення  $k$  входять не самі значення  $[A]$ ,  $[A_0]$ ,  $X$ , а відношення величин  $[A]$  чи  $X$  до  $[A_0]$ . В такому випадку, для визначення константи швидкості можливе використання не лише концентрацій сполук, а також інших пропорційних їм величин, наприклад, тиску, оптичної щільності, обергання площини поляризації. Крім того, достатньо знати закон зміни розглядаємої властивості в період протікання реакції для всієї системи в цілому і немає потреби вимірювати зміни відповідних величин для окремих компонентів системи на протязі всієї реакції. Умовно означимо деяку властивість як  $G$ , тоді

$$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{G_0 - G_\infty}{C - C_\infty} \quad (3.45)$$

$$\lg|C - C_\infty| = \lg|C_0 - C_\infty| - 0,434 kt \quad (3.46)$$

Значення  $k$  визначають по куту нахилу прямої в координатах  $\lg|G - G_\infty|$  від  $t$ , а щоб використати формулу (11) необхідно точно знати величину  $G_0$ .

Залежності, аналогічні рівнянням (1) – (10), можуть дотримуватися і в реакціях з більш високими порядками у наступних приватних випадках.

1. Швидкість реакції пропорційна концентрації будь-якої речовини і, окрім того, є функцією концентрації каталізатора  $C$ . У такому випадку –

$$-\frac{d[A]}{dt} = f([C])[A] \quad (3.47)$$

Оскільки каталізатор в реакції не витрачається, то його концентрація і  $f([C])$  залишаються постійними. Такого роду випадки зустрічаються при розгляданні реакцій кислотного каталізу.

2. Концентрації усіх компонентів реакції, окрім одного, який витрачається по закону реакції першого порядку, підтримуються постійними.

3. Реакція підпорядковується закону першого порядку по одному з компонентів, а інші присутні у такому надлишку, що зміною їхніх концентрацій на протязі хімічного перетворення можна знехтувати. Наприклад



де  $A_2$  має великий надлишок.

Тоді

$$-\frac{d[A_1]}{dt} = k[A_1][A_2] = k'[A_1] \quad (3.49)$$

де  $k' = k[A_2] \approx \text{const}$  – константа першого порядку, що такою здається.

Згідно лінійної залежності  $\lg[A_1]$  від  $t$  можливо визначити  $k'$ . Щоб встановити, чи є ця величина істиною, необхідно перевірити як впливає на отриману константу першого порядку зміна початкових концентрацій інших компонентів, тобто перевірити виконання закону першого порядку не тільки в часу, а і по початкових концентраціях реагуючих чи присутніх в системі речовин.

Час, на протязі якого реакція пройде на частку  $\xi$ , можна записати як

$$t_{\xi} = -\frac{1}{k} \ln(1 - \xi) = -\frac{2,303}{k} \lg(1 - \xi) \quad (3.50)$$

Таким чином, величина  $t_{\xi}$  доля реакції першого порядку не залежить від початкової концентрації вихідної сполуки та однозначно визначається значенням константи швидкості процесу. Час, на протязі якого вихідна сполука витрачається навпіл (час полуперетворення) дорівнює

$$t_{1/2} = \frac{2,303 \lg 2}{k} = \frac{0,693}{k} \quad (3.51)$$

Таким чином видно, що в якості кількісної характеристики швидкості реакції першого порядку можливо замість константи швидкості використовувати період полуперетворення.

### 3.2.3.2 Зворотні реакції першого порядку

В зворотних реакціях першого порядку обидві реакції, пряма і зворотна, є реакціями першого порядку і рівняння для них має вид

$$\frac{dx}{dt} = k([A]_o - X) - k'([B]_o + X) \quad (3.52)$$

або

$$\frac{dx}{dt} = k[A]_o - k'[B]_o - (k + k')X \quad (3.53)$$

де  $A$  – вихідна сполука;  $B$  – продукт реакції.

Інтегрування рівнянь при початкових умовах  $X = 0$ ,  $t = 0$  приводить до співвідношення

$$X = \frac{k[A]_o - k'[B]_o}{k + k'} \left( 1 - e^{-(k+k')t} \right), \quad (3.54)$$

враховуючи, що  $k/k' = K$  – константа рівноваги

$$X = \frac{K[A]_o - [B]_o}{1 + K} \left( 1 - e^{-(k+k')t} \right) \quad (3.55)$$

Рівноважне значення  $\bar{X}$  (при  $t \rightarrow \infty$ ) дорівнює

$$\bar{X} = \frac{K[A]_o - [B]_o}{1 + K}, \quad (3.56)$$

а тому зміна  $X$  у часі може бути виражена рівнянням

$$X = \bar{X} \left( 1 - e^{-(k+k')t} \right) \quad (3.57)$$

яке аналогічне для незворотних реакцій першого порядку.

У стані рівноваги значення  $[A]$  і  $[B]$  визначаються на підставі рівнянь

$$[A] = [A] + ([A]_o - [A]) e^{-(k+k')t}; \quad (3.58)$$

$$[B] = [B] - ([B] - [B]_o) e^{-(k+k')t}, \quad (3.59)$$

де  $\bar{[A]}$  і  $\bar{[B]}$  – рівноважні значення концентрацій цих речовин, які можна визначити при відомих початкових концентраціях та константи рівноваги  $K$ :

$$\bar{[A]} = \frac{[A]_o + [B]_o}{1 + K}; \quad \bar{[B]} = \frac{K}{1 + K} ([A]_o + [B]_o) \quad (3.60)$$

Значення  $k$  і  $k'$  знаходять в два прийоми. З експериментальних даних

отримують рівноважні значення концентрацій сполук  $\bar{[A]}$  або  $X$ , обчислюють константу рівноваги за формулою

$$K = \frac{\bar{[B]}}{[\bar{A}]_o + [B]_o - \bar{[B]}} = \frac{[A]_o + [B]_o - \bar{[A]}}{[\bar{A]}} = \frac{[B]_o + \bar{X}}{[\bar{A}]_o - \bar{X}} \quad (3.61)$$

Знаючи рівноважні концентрації, по формулам (14)-(16) на підставі експериментальних даних визначають суму констант швидкостей прямої та зворотної реакцій:

$$k + k' = \frac{2,303}{t} \cdot \lg \frac{[A]_o - \bar{[A]}}{[\bar{A}] - \bar{[A]}} \quad (3.62)$$

або

$$k + k' = \frac{2,303}{t} \cdot \lg \frac{\bar{X}}{\bar{X} - X} \quad (3.63)$$

Співвідношення (3.62) і (3.63) можна записати у вигляді



$$\lg([A] - [\bar{A}]) = \lg([A_0] - [\bar{A}]) - 0,434(k + k')t \quad (3.64)$$

$$\lg(\bar{X} - X) = \lg\bar{X} - 0,434(k + k')t \quad (3.65)$$

Таким чином, у зворотній реакції першого порядку повинна спостерігатися лінійна залежність  $\lg [A] - A$  або  $\lg(X - \bar{X})$  від часу. По куту нахилу прямої може бути обчислена сума констант швидкостей прямої і зворотної реакцій, а потім і значення індивідуальних констант за допомогою формул:

$$k = \frac{K}{1+K}(k+k'); \quad k' = \frac{k+k'}{1+K} \quad (3.66)$$

### 3.2.3.3 Незворотні реакції другого порядку

Швидкість незворотних реакцій другого порядку пропорційна добутку концентрацій двох вихідних сполук  $A_1$  і  $A_2$  чи квадрату концентрації однієї вихідної речовини  $A$ . Рівняння має вигляд

$$\frac{dx}{dt} = k([A_1]_0 - a_1X)([A_2]_0 + a_2X) \quad (3.67)$$

або

$$\frac{dx}{dt} = k([A]_0 - aX)^2 \quad (3.68)$$

Якщо в реакції другого порядку приймають участь дві вихідні речовини, то звичайно  $a_1=a_2=1$  і рівняння (3.67) приймає вигляд

$$\frac{dx}{dt} = k([A_1]_0 - X)([A_2]_0 + X) \quad (3.69)$$

Рівняння (3.69) приймає вид (3.68), якщо початкові концентрації  $A_1$  і  $A_2$  відповідають  $[A_1]_0=[A_2]_0=[A]_0$ . У цьому випадку при  $a=1$

$$\frac{dx}{dt} = k([A]_0 - X)^2 \quad (3.70)$$

Інтегрування (3.69) при початкових умовах  $X=0, t=0$  приводить до

$$k([A_2]_0 - [A_1]_0)t = \ln \frac{[A_1]_0([A_2]_0 - X)}{[A_2]_0([A_1]_0 - X)} \quad (3.71)$$

або у вигляді відносно  $X$

$$X = \frac{[A_1]_o [A_2]_o \left( e^{k([A_2]_o - [A_1]_o)t} - 1 \right)}{[A_2]_o e^{k([A_2]_o - [A_1]_o)t} - [A_1]_o} \quad (3.72)$$

Після деяких перетворень можна записати

$$lg \frac{[A_2]_o - [A_1]_o + [A_1]}{[A_1]} = lg \frac{[A_2]_o - X}{[A_1]_o - X} = lg \frac{[A_2]_o}{[A_1]_o} + 0,434k([A_2]_o - [A_1]_o)\tau \quad (3.73)$$

У зв'язку з цим, в реакції другого порядку повинна дотримуватися лінійна залежність  $lg\{([A_2]_o - [A_1]_o + [A_1])/[A_1]\}$  або  $lg\{([A_2]_o - X)/([A_1]_o - X)\}$  від часу. По куту нахилу прямої обчислюють константу швидкості бімолекулярної реакції.

Інтегруванням рівняння (3.70) та деяких перетворень отримують вирази

$$ak[A]_o \tau = \frac{[A]_o - [A]}{[A]} \quad (3.74)$$

$$[A] = \frac{[A]_o}{1 + ak[A]_o \tau} \quad (3.75)$$

Звідки витікає, що

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_o} + ak\tau \quad (3.76)$$

тобто  $1/[A]$ , лінійно залежить від часу. Аналогічно

$$\frac{1}{X} = \frac{a}{[A]_o} + \frac{1}{k[A]_o^2} \frac{1}{\tau} \quad (3.77)$$

з чого  $1/X$  лінійно залежить від  $1/\tau$ .

По куту нахилу прямих в координатах  $1/[A]$  від  $\tau$  чи  $1/X$  від  $1/\tau$  обчислюють константи швидкості реакції. Співвідношення (3.75)-(3.77) можуть бути використані ще у двох випадках:

- коли в реакції приймають участь дві речовини  $A_1$  та  $A_2$  зі стехіометричними коефіцієнтами 1 та їх початкові концентрації порівняні одна з одною, тобто в усіх співвідношеннях  $a = 1$ ;

- в реакції приймає участь одна сполука, швидкість реакції пропорційна квадрату концентрації цієї сполуки і  $a = 2$ .

### 3.2.3.4 Зворотні реакції другого порядку

Зворотні реакції другого порядку це реакції, в яких одна з них, пряма

чи зворотна, є реакцією другого порядку, а друга може мати перший або другий порядок. Швидкість реакції другого порядку пропорційна добутку концентрацій двох речовин, або квадрату концентрації однієї сполуки.

З точки зору кінетики, всі вірогідні випадки зворотних реакцій аналогічні один одному. Розглянемо лише один випадок, коли



Кінетичне рівняння має вигляд

$$\frac{dx}{dt} = k([A_1]_o - X)([A_2]_o - X) - k'([B_1]_o + X)([B_2]_o + X) \quad (3.79)$$

Константа рівноваги  $K$  буде визначатися з рівняння

$$K = \frac{([B_1]_o + \bar{X})([B_2]_o + \bar{X})}{([A_1]_o - \bar{X})([A_2]_o - \bar{X})} \quad (3.80)$$

де  $\bar{X}$  та  $\bar{X}'$  зв'язані між собою виразом

$$\bar{X} + \bar{X}' = \frac{l}{K-1} (K([A_1]_o + [A_2]_o + [B_1]_o + [B_2]_o)) \quad (3.81)$$

з урахуванням цього рівняння можна записати як

$$\frac{dx}{dt} = k'(K-1)(X - \bar{X})(X - X') = (k - k')(X - \bar{X})(X' - X) \quad (3.82)$$

При рішенні цих рівнянь наведеним раніше математичним методом у всіх випадках диференціальне рівняння має вид

$$\frac{dx}{dt} = a(\bar{X} - X)(\bar{X}' - X), \quad (3.83)$$

його рішення

$$\ln \left( \frac{\bar{X}}{\bar{X}'} \left\| \frac{(\bar{X}' - X)}{(\bar{X} - X)} \right\| \right) = (\bar{X}' - X)at \quad (3.84)$$

Зі співвідношення (30) витікає, що, у випадку зворотної реакції другого порядку, повинна мати місце лінійна залежність  $\lg|(X' - X)/(X - X)|$  від часу. По куту нахилу прямої може бути визначена величина  $a(X' - X)$  та, оскільки значення  $X'$  і  $X$  відомі, розраховані також константи швидкості прямої та зворотної реакцій.

### 3.2.3.5 Реакції третього порядку

Кінетичне рівняння третього порядку у випадку, коли відбувається взаємодія між трьома сполуками, має вигляд

$$dx/d\tau = k([A_1]_0 - X)([A_2]_0 - X)([A_3]_0 - X) \quad (3.85)$$

Якщо приймають участь дві речовини, але по одній з них спостерігається другий порядок, то рівняння прийме вид

$$dx/d\tau = k([A_1]_0 - X)([A_2]_0 - 2X)^2, \quad (3.86)$$

а якщо порівняні початкові концентрації усіх трьох речовин, то

$$dx/d\tau = k([A]_0 - X)^3 \quad (3.87)$$

У загальному випадку слід користуватися звичайним кінетичним рівнянням реакцій простих типів

$$\frac{dx}{d\tau} = k \prod_{i=1}^l ([A_i]_0 - a_i X)^{n_i} \quad (3.88)$$

### 3.2.4 Методи визначення порядку реакції

Найбільш загальним методом є використання співвідношення

$$\lg v = \lg k + \sum_{i=1}^l n_i \lg [A_i], \quad (3.89)$$

яке буде лінійним відносно невідомих величин  $\lg k$  і  $n_i$ . Щоб скористатися цим, необхідно знайти з експерименту залежність  $v$  від усіх  $[A_i]$ , тобто визначити значення  $v$  при достатньо великому наборі значень  $[A_i]$  (не менш ніж  $l + 1$ ).

Для реакцій, які протікають у замкненій системі чи реакторі ідеального змішування та мають однакові стехіометричні рівняння, достатньо визначити швидкість реакції по одному з компонентів як функцію концентрації його, оскільки значення інших концентрацій у замкненій системі визначають за допомогою співвідношення

$$X = \frac{[A_i]_0 - [A_i]}{a_i} = \frac{[B_j] - [B_j]_0}{b_j} \quad (3.90)$$

Залежність  $v$  від  $[A_i]$  визначається безпосередньо, якщо реакцію проводять в реакторі ідеального змішування.

Для знаходження кінетичного рівняння широко використовують початкові швидкості  $v_0$  при різних наборах початкових концентрацій  $[A_i]_0$ . Ця залежність має той же вигляд

$$l g v_o = l g k + \sum_{i=1}^l n_i l g [A_i]_o \quad (3.91)$$

Досить просто вирішується задача, якщо швидкість реакції можна отримати як функцію концентрації лише одного з реагентів, що імовірно в наступних випадках:

- реакції приймає участь одна вихідна речовина;
- в реакції приймають участь декілька вихідних речовин, але їхні концентрації, зокрема однієї, не входять в кінетичне рівняння;
- швидкість реакції залежить від концентрацій однієї сполуки та каталізатора. Оскільки концентрація каталізатора на кінець реакції залишається без зміни, то множник, який утримує постійну концентрацію каталізатора, при визначенні порядку реакції по реагенту повинен бути складовою отриманої константи швидкості;
- концентрації всіх реагентів, окрім одного, підтримують постійними штучним шляхом. Наприклад, проводять реакцію за участю іона  $\text{OH}^-$ , як реагенту (лужне плавлення), при постійній рН середовища у присутності буфера чи шляхом утримання постійної концентрації іонів  $\text{OH}^-$  в реакційній масі протягом всього процесу;
- усі реагенти, окрім того, по якому визначають порядок реакції, використовують з великим надлишком, внаслідок чого їхні концентрації майже не змінюються за період реакції і тому можуть вважатися постійними;
- експериментальним шляхом знаходять залежність початкової концентрації одного з компонентів реакції при постійному наборі початкових концентрацій інших компонентів системи. В такому випадку

$$l g v = l g k_{\text{здав}} + n l g [A] \quad (3.92)$$

$$l g v_o = l g k_{\text{здав}} + n l g [A]_o \quad (3.93)$$

де  $A$  – компонент, концентрація якого змінюється;

$n$  – порядок реакції по цьому компоненту;

$k_{\text{здав}}$  – добуток константи швидкості на функції концентрацій інших компонентів (здавана константа швидкості).

У випадках (1) і (2)  $k_{\text{здав}}$  є істиною константою швидкості; у випадках (3) – (6) вона є функцією концентрацій решти компонентів.

Для визначення порядку реакцій за рівняннями (3.92) і (3.93) можливо використання графічного методу, коли порядок визначають як тангенс кута нахилу прямої в координатах  $l g v$  від  $l g [A]$ .

Поряд з графічним використовують метод визначення порядку за

значеннями  $v_0$  для двох початкових концентрацій реагенту  $A: [A]_{0,1}$  та  $[A]_{0,2}$  по формулі

$$n = \frac{\lg \frac{v_{0,2}}{v_{0,1}}}{\lg \frac{[A]_{0,2}}{[A]_{0,1}}} \quad (3.94)$$

В деяких випадках зручно використовувати рівняння кінетичної кривої свавільного порядку

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n \quad (3.95)$$

Інтегрування при початкових умовах  $[A]=[A]_0$  і  $t=0$  приводить при  $n \neq 1$  до співвідношення

$$\frac{1}{n-1} \left\{ \left( \frac{[A]_0}{[A]} \right) - 1 \right\} = k[A]_0^{n-1} \cdot \tau \quad (3.96)$$

або з використанням величини  $\zeta = [A]/[A]_0$  – частки невитраченого компонента  $A$

$$\frac{1}{n-1} \left( \frac{1}{\zeta^{n-1}} - 1 \right) = k[A]_0^{n-1} \cdot \tau \quad (3.97)$$

Якщо з експерименту отримані декілька кінетичних кривих при різних початкових концентраціях реагенту  $A$ , то краще використовувати рівняння (3.96), визначив заздалегідь з цих кривих час  $t_\zeta$ , що відповідає визначеній частці перетворення вихідної речовини, тобто значенню  $\zeta$ . У такому разі, для усієї серії експериментів величина, що знаходиться в лівій частині рівняння (3.96) буде однаковою і  $\lg t_\zeta + (n-1) \lg [A]_0 = \text{const}$ . Саме це рівняння буде лінійним відносно шуканого параметра  $(n-1)$ .

За умови точного визначення  $t_\zeta$  достатньо провести два експерименти з початковими концентраціями  $[A]_{0,1}$  і  $[A]_{0,2}$  та знайти відповідне їм значення  $t_{\zeta 1}$  і  $t_{\zeta 2}$

$$n = 1 + \frac{\lg \frac{\tau_{\zeta 0,1}}{\tau_{\zeta 0,2}}}{\lg \frac{[A]_{0,2}}{[A]_{0,1}}} \quad (3.98)$$

$$n = 1 + \frac{\lg \frac{\tau_{\zeta 0,1}}{\tau_{\zeta 0,2}}}{\lg \frac{[A]_{0,2}}{[A]_{0,1}}} \quad (3.98)$$

Можливо визначити також  $n$  з однієї кінетичної кривої при відомих значеннях  $\zeta_1$  та  $\zeta_2$ , які будуть відповідати двом моментам часу  $t_1$  і  $t_2$ . За допомогою рівняння (3.98), взятого для  $t_1$  і  $t_2$ , після розділу його лівої та правої частки отримаємо рівняння, яке дасть рішення відносно

$$\frac{\frac{1}{\zeta_2^{n-1}} - 1}{\frac{1}{\zeta_1^{n-1}} - 1} = \frac{\tau_2}{\tau_1} \quad (3.99)$$

Це рівняння можна спростити, якщо обрати два значення  $\zeta$ , зв'язані співвідношенням  $\zeta_1^2 = \zeta_2$ , враховуючи при цьому  $t_2 > t_1$ , а відтоді  $\zeta_2 < \zeta_1$ . У такому разі отримаємо відносно  $n$

$$n = 1 + \frac{\lg\left(\frac{\tau_2}{\tau_1} - 1\right)}{|\lg\zeta_1|} \quad (3.100)$$

Як приклад можна розглянути реакцію розпаду  $\text{NO}_2$ , кінетична крива якої (рис. 17) описується рівнянням другого порядку. На наступному рисунку приведена у логарифмічних координатах залежність швидкості витрачання  $\text{NO}_2$ , яку визначили методом графічного диференціювання (за кутовим коефіцієнтом нахилу дотичної лінії у різних точках кінетичної кривої) від концентрації невитраченого  $\text{NO}_2$ . Відповідно рівнянню (3.97) ця залежність має вид прямої, тангенс кута нахилу якої дорівнює 1,98, тодто порядок реакції становить 2.

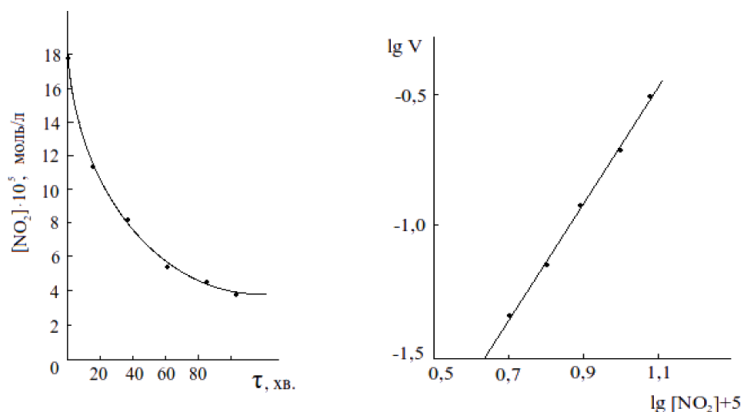


Рисунок 17 — Кінетична крива витрачання  $\text{NO}_2$

Для визначення порядку цієї реакції можна скористатися також формулою. Для цього потрібно вибрати на кінетичній кривій витрачання  $\text{NO}_2$  дві

точки, які відповідають вимогам  $\zeta^2 = \zeta$ , тобто в даному випадку  $[\text{NO}_2]_1^2/[\text{NO}_2]_0^2 = [\text{NO}_2]_2/[\text{NO}_2]_0$ . Цим вимогам відповідають, наприклад, такі точки, як

$$t_1 = 20 \text{ с}, [\text{NO}_2]_1 = 10,6 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}, \zeta_1 = 0,595$$

$$t_2 = 52 \text{ с}, [\text{NO}_2]_2 = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}, \zeta_2 = 0,354$$

За формулою отримуємо

$$n = 1 + \frac{\lg\left(\frac{52}{20} - 1\right)}{\ll \lg 0,595 \ll} = 1 + \frac{0,204}{0,226} = 1,9 \quad (3.101)$$

В якості наступного приклада розглянемо реакцію термічного розпаду діоксану при температурі при 804 °С, яка відбувається за рівнянням

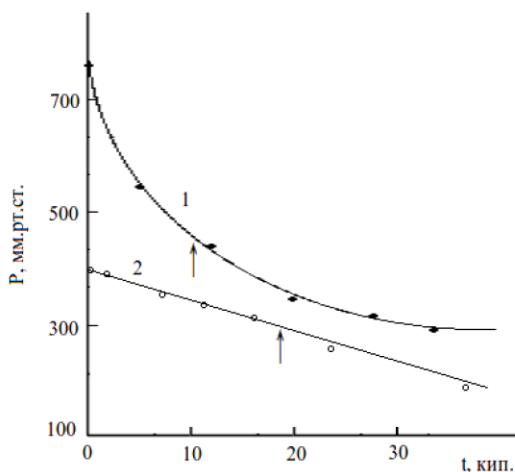
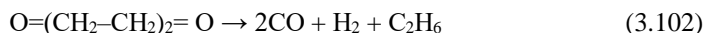


Рисунок 18 – Кінетичні криві витрачання діоксану при різних початкових концентраціях

На рисунку 18 наведені кінетичні криві витрачання діоксану при двох різних початкових концентраціях:  $[A]_{0,1} = 800$  мм.рт.ст. (крива 1);  $[A]_{0,2} = 400$  мм.рт.ст. (крива 2). За нахилом дотичних, які проведені до початкових точок кривих, визначені початкові швидкості. Потім за формулою порядок реакції



$$n = \frac{\lg \frac{14,7}{42,5}}{\lg \frac{400}{800}} = 1,54 \quad (3.103)$$

На цих же кривих помічено час 50 % перетворення, який відповідає 13,9 і 19,0 хв відповідно. Згідно формулі

$$n = 1 + \frac{\lg \frac{13,9}{19,0}}{\lg \frac{400}{800}} = 1,46 \quad (3.104)$$

Таким чином, обидва методи дають майже однакові значення  $n \approx 1,5$ . Знаючи  $n$  легко визначити  $k_{\text{спостер}}$  за допомогою формул або. Визначена таким чином  $k_{\text{спостер}}$  може далі використовуватися для знаходження порядку реакції за іншими компонентами. Наприклад, нехай швидкість реакції залежить від концентрацій компонентів  $A_1$  і  $A_2$ :

$$v = k[A_1]^{n_1}[A_2]^{n_2} \quad (3.105)$$

Скориставшись одним з методів, наведених раніше, при постійній концентрації, наприклад  $[A_2]$ , визначають  $n_1$  та

$$k_{\text{спостер}} = k [A_2]^{n_2} \quad (3.106)$$

Потім треба виконати аналогічні виміри  $k_{\text{спостер}}$  при декількох значеннях  $[A_2]$ , можна знайти значення  $n_2$  з отриманої залежності за допомогою співвідношення

$$\lg k_{\text{спостер}} = \lg k + n_2 \lg [A_2] \quad (3.107)$$

Якщо визначені порядки реакцій по окремим компонентам  $n$ , то сумарний порядок реакції дорівнює сумі усіх  $n_i$ . Втім, сумарний порядок реакції може бути визначеним шляхом використання деяких особливостей кінетичних рівнянь простих типів. Якщо внести в рівняння замість  $X$  величину  $\zeta = X/[A_1]_0$ , зробити диференціювання, а потім інтегрування рівняння кінетичної кривої, то  $n$  можна визначити через  $t_\zeta$  для двох різних концентрацій  $[A_1]_0$ .

$$n = 1 + \frac{\lg \frac{t_{\zeta 2}}{t_{\zeta 1}}}{\lg \frac{[A_1]_{0,1}}{[A_1]_{0,2}}} \quad (3.108)$$

Відповідальним попереднім етапом дослідження є розробка його методики, яка б забезпечувала достатню точність та відтворювання експерименту. Сюди належать вибір та перевірка реакційного апарата, регулюючих пристроїв та вимірювальних приборів, методик аналізів реакційної маси та ін. Відтворювання експерименту часто залежить від якості і стаціонарності властивостей, якими володіють використані сполуки. Тому їхня якість, спосіб виготовлення та очистки повинні бути наданими та залишатися постійними під час проведення експерименту. Але і при цих умовах відтворювання експерименту слід періодично перевіряти за допомогою базового експерименту.

Розроблена методика оцінювання за результатах паралельних експериментів, так званою, величиною їх середньої квадратичної помилки (стандартне відхилення)

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (C - C_i)^2}{(m-1)}} \quad (3.109)$$

або дисперсії відтворювання

$$\sigma^2 = \frac{\sum (C - C_i)^2}{m-1}, \quad (3.110)$$

де  $C_i$  – вихідні концентрації сполук, за якими аналізують стан системи;

$C$  – їхнє середнє арифметичне;

$m$  – число паралельних експериментів.

Коли помилка експерименту стає допустимою, починають виконувати експеримент, змінюючи при цьому параметри процесу. Зазвичай спочатку проводять експерименти при постійній температурі та різних початкових концентраціях і співвідношеннях реагентів, кількості каталізатора, тривалості реакції (для періодичних процесів) и таке інше. Потім з меншим числом експериментів виявляють вплив температури. При такому методі дослідження використовують однофазний експеримент, коли в кожній серії спроб змінюється тільки один параметр при постійних інших. Втім цей метод досить тривалий, тому краще використовувати багатофакторний експеримент, при якому змінюються зразу два чи більше параметрів, що суттєво знижує тривалість досліджень. Внаслідок зміни параметрів отримують ряд кривих або таблиць, на підставі яких роблять

напівкількісні висновки про вплив тих чи інших факторів. Далі постає задача вибору математичних рівнянь, які б адекватно описували результати експериментів та віднаходження параметрів цих рівнянь (константи швидкості, коефіцієнти адсорбції, порядки реакцій, енергії активацій). Для цього потрібно зробити імовірне припущення (гіпотезу) щодо механізму реакції та послідовності утворення продуктів, вивести на цій підставі кінетичне рівняння, вирішити його для даного типу реактора та перевірити відповідність експерименту.

### 3.2.4.1 Дослідження впливу температури

В кінетичне рівняння кожної реакції входить константа швидкості, яка змінюється залежно від температури процесу відповідно рівнянню Ареніуса. Тому для знаходження повного рівняння швидкості

$$|r_i| = k_{i,0} e^{-\frac{E}{RT_j}} (C_j) \quad (3.111)$$

необхідно визначити предекспоненціальний множник  $k_{i,0}$  та енергію активації  $E$ . Згідно методики проведення та обробки експерименту, спочатку при  $T = \text{const}$  знаходять концентраційні залежності, які зазвичай зберігають свій вигляд і при інших температурах. Потім при 2-3 інших температурах визначають відповідні константи швидкості, а для визначення  $k_{i,0}$  і  $E$  використовують логарифмічну формулу рівняння Ареніуса

$$\lg k_i = \lg k_{i,0} - \frac{E}{2,303RT} \quad (3.112)$$

В координатах  $\lg k_i - 1/T$  це буде пряма лінія, яка відсікає на осі ординат значення  $\lg k_{i,0}$ , а тангенс кута нахилу її дорівнює  $E/2,3R$ . Для прямолінійної залежності ці ж величини можна визначити методом найменших квадратів. При використанні рівняння важливо знати, що діють вони лише для концентраційних форм речовин, а не для парціального тиску.

### 3.2.5 Матеріальний баланс та його характеристики

Для кожної закритої системи справедливе рівняння матеріального балансу, яке основане на законі збереження маси:  $\sum dm_i = 0$ . Таке рівняння неможливо записати через число молей, але, для будь-якої простої реакції



вірна нерівність

$$\frac{1}{-v_A} \Delta M_A = \frac{1}{-v_Y} \Delta M_Y = \frac{1}{v_B} \Delta M_B = \frac{1}{v_Z} \Delta M_Z \quad (3.114)$$

де  $M_i$  – число молей речовини;

$v_i$  – стехіометричний коефіцієнт, який для вихідної сировини має знак “–”, а для продуктів реакції – “+”, оскільки перші витрачаються, а другі накопичуються під час реакції.

Останнє рівняння дозволяє виразити зміну числа молей кожної речовини через число молей одного з них

$$\Delta M_y = \frac{v_y}{v_A} \Delta M_A; \quad \Delta M_B = \frac{v_B}{-v_A} \Delta M_A \text{ та інше.} \quad (3.115)$$

Таким чином, для кожної простої реакції можна вибрати одну визначену (ключову) речовину, згідно якої роблять висновки щодо матеріального балансу системи, і яку надалі позначимо через  $A$ .

Для періодичного процесу попереднє рівняння відповідає матеріальному балансу однієї операції і  $\Delta M_i$  виражають у молях. Для безперервних процесів баланс повинен складатися для деякого періоду часу  $\Delta \tau$ :

$$\Delta F_i \frac{\Delta M_i}{\Delta \tau} \text{ (моль/год)} \quad (3.116)$$

$\Delta F_i$  вважається мольною швидкістю даної речовини, що подається в реакційний апарат або виходить з нього і рівняння (1) буде справедливим і для цієї величини.

Однією з найбільш важливих характеристик матеріального балансу і технологічного процесу в цілому є ступінь конверсії (перетворення) визначеного реагенту. Вона дорівнює відношенню прореагованої речовини  $A$  до її вихідної кількості.

$$X_A = \frac{M_{A,O} - M_A}{M_{A,O}} = 1 - \frac{M_A}{M_{A,O}} = \frac{F_{A,O} - F_A}{F_{A,O}} = 1 - \frac{F_A}{F_{A,O}} \quad (3.117)$$

Ступінь конверсії є величиною без розміру, яка може змінюватися від 0 до 1, але її також виражають у %.

$$M_A = M_{A,O}(1 - X_A) \text{ чи } F_A = F_{A,O}(1 - X_A) \quad (3.118)$$

$$dM_A = -M_{A,O} dX_A \text{ чи } dF_A = -F_{A,O} dX_A \quad (3.119)$$

Зокрема цієї фактичної конверсії для зворотних реакцій важлива рівноважна ступінь конверсії  $X$ :

$$\bar{X}_A = \frac{M_{A,O} - \bar{M}_A}{M_{A,O}} = \frac{F_{A,O} - \bar{F}_A}{F_{A,O}} \quad (3.120)$$

де  $M_A$  та  $F_A$  віднесені до кількості речовини  $A$  у рівноважній

суміші. Для зворотних реакцій  $X_A$  може змінюватися від 0 до  $X_A$ .

Для виразу зміни кількості другої речовини часто використовують відношення початкового числа його молей до числа молей визначного реагенту:

$$\beta_y = \frac{M_{yI0}}{M_{A10}} = \frac{F_{yI0}}{F_{A10}}, \quad (3.121)$$

що дозволяє отримати

$$F_y = F_{yI0} - \frac{v_y}{v_A} F_{A10} \cdot X_A = \beta F_{A10} - \frac{v_y}{v_A} F_{A10} \cdot X_A = F_{A10} \left( \beta_y - \frac{v_y}{v_A} X_A \right),$$

Оскільки в рівняння швидкості хімічної реакції входять не кількості, а концентрації речовин або їхній парціальний тиск розраховують на підставі матеріального балансу системи. Для періодичного процесу

$$C_i = \frac{M_i}{V} \text{ моль/л}, \quad (3.122)$$

де  $V$  – об'єм реакційної маси.

При безперервних процесах для знаходження концентрації речовини потрібно розділити мольну швидкість  $F$  на об'ємну швидкість потоку  $W$ , яка виражена в л/с або м<sup>3</sup>/год

$$C_i = \frac{F_i}{W} \quad (3.123)$$

Якщо об'єм протягом реакції не змінюється, то між  $C_i$  і  $F_i$  (або  $M_i$ ) зберігається пряма пропорційність та в усіх попередніх формулах кількість (молі) можна замінити на концентрації. В протилежному випадку розрахунок концентрацій ускладнюється, тому для простих реакцій можна скористатися безрозмірним коефіцієнтом зміни об'єму  $\varepsilon$ , який дорівнює різниці між кінцевим об'ємом системи (за умови повного завершення реакції, тобто при  $X_A = 1$ ) і початковим об'ємом, віднесеної до початкового об'єму системи

$$\varepsilon = \frac{W_{X_{A=1}} - W_o}{W_o} = \frac{V_{X_{A=1}} - V_o}{V_o} \quad (3.124)$$

Важливою характеристикою складних реакцій є селективність, яка характеризує долю перетвореного реагенту  $A$ , витрачену на утворення кінцевого продукту  $B$ . При безкінечно малій зміні селективності використовують поняття диференційної селективності  $\phi$

$$\Phi_B = \frac{\frac{1}{v_B} dM_B}{-\frac{1}{v_A} dM_A} = \frac{\frac{1}{v_B} dF_B}{-\frac{1}{v_A} dF_A} \quad (3.125)$$

а роботу реакційного пристрою в цілому характеризують інтегральною селективністю  $\Phi$

$$\Phi_B = \frac{\frac{1}{v_B} (M_B - M_{B_1O})}{-\frac{1}{v_A} (M_A - M_{A_1O})} = \frac{\frac{1}{v_B} (M_B - M_{B_1O})}{\frac{1}{v_A} M_{A_1O} X_A} = \frac{\frac{1}{v_B} (F_B - F_{B_1O})}{\frac{1}{v_A} F_{A_1O} X_A} \quad (3.126)$$

Інтегральна селективність не має розміру та змінюється від 0 до 1, але може визначатися у %. Між інтегральною та диференціальною селективностями має місце зв'язок:

$$\Phi_B = \frac{1}{X_A} \int_0^{X_A} \Phi_B dX_A \quad (3.127)$$

Особливістю селективності є те, що вона враховує лише хімічні перетворення реагенту в цільовий та побічні продукти. На відміну від цього, вихід на перетворену сировину враховує втрати речовин на різних стадіях підготовки, розділення і таке інше. Якщо означити ці втрати через  $\eta$ , то вихід на перетворену сировину буде дорівнювати  $\Phi_B(1 - \eta)$ . Також використовують такий показник як вихід на завантажену сировину, величина якого визначається за формулою  $X_A \Phi_B(1 - \eta)$ . Та нарешті, витратні коефіцієнти з сировини у вагових одиницях на 1тону готової продукції.

### 3.2.6 Ідеальні хімічні реактори

Для вирішення результатів процесу при великих змінах стану системи, тобто для реактора в цілому, потрібне рішення диференціальних рівнянь швидкості реакції від початкового до кінцевого станів системи. Це рішення буде різним для кожного типу хімічних реакторів. Такий реактор має свій математичний опис і вирішується в комплексі з диференціальними рівняннями швидкості реакції та теплопередачі. Найпростіше це досягається для ідеальних хімічних реакторів. Існує три типи реакторів, які класифіковані на підставі будови потоку реакційної маси: один з них є періодичної дії, а два інші – безперервної дії (ідеального витискання та повного змішування).

### 3.2.6.1 Ідеальний періодичний реактор

Реактор відрізняється відсутністю градієнта концентрацій по об'єму ( $dC_i/dV = 0$ ), що є досяжним при високій інтенсивності перемішування, та веде до постійної температури по об'єму ( $dT/dV = 0$ ).

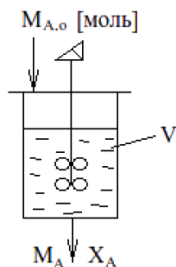


Рисунок 19 – Схема ідеального періодичного реактора

Додаткова умова ідеальності такого реактора полягає в одночасному і миттєвому завантаженні усіх компонентів вихідної суміші.

Оскільки кількості та концентрації усіх компонентів вихідної суміші змінюються в реакторі тільки в часі, то за безкінечно малий проміжок часу отримаємо рівняння матеріального балансу:

$$dM_i = r V dt \quad (3.128)$$

Інтегрування в межах від 0 до  $\tau$  при зміні кількості речовини від  $M_{i,0}$  до  $M_i$  приводить до

$$\int_0^{\tau} d\tau = \tau = \int_{M_{i,0}}^{M_i} \frac{dM_i}{V r_i} \quad (3.129)$$

Це рівняння справедливе для кожного компонента простої чи складної реакції, при цьому для рішення інтеграла потрібно підставити в нього функцію  $r_i = f(k_i, C_i, T)$  та визначити усі кількості і концентрації через одну перемінну. Для періодичних апаратів реакційний об'єм є постійним (або з незначними змінами, якими можна знехтувати), що приводить до іншого виду рівняння

$$\tau = \int_{C_{i,0}}^{C_i} \frac{dC_i}{r_i} \quad (3.130)$$

Частіше роботу апарата характеризують по визначеному реагенту А, для якого  $r_A = -v_A r$ , що приводить до

$$\tau = \int_{C_{A,0}}^{C_A} \frac{dC_A}{r_A} = \tau = \int_{C_{A,0}}^{C_A} -\frac{dC_A}{v_A r} = -\tau = \int_{C_{A,0}}^{C_A} \frac{dC_A}{|r_A|} = \tau = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{|r_A|} \quad (3.131)$$

де  $|r_A|$  – абсолютний вираз швидкості реакції по речовині А.

При рішенні інтеграла потрібно враховувати знак швидкості: мінус для речовин, що витрачаються, а плюс для тих, що утворюються.

Періодичні умови зазвичай використовують для вивчення кінетики рідкофазних процесів та винятково для газофазних. Об'єм реакційної маси залишається постійним і для опису дійсно рівняння реактора ідеальної періодичної дії, яке зазвичай використовують в концентраційній формі. Коли підставити в нього загальний вираз для швидкості незворотної реакції з кінетичним рівнянням реакцій простого типу при проведенні досліджень за умов постійної температури, коли константу швидкості можна винести за знак інтеграла, отримаємо

$$\tau = - \int_{C_{A_1 O}}^{C_A} \frac{dC_A}{|r_A|} = - \frac{1}{k_A} \int_{C_{A_2 O}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^{n_A} C_A^{n_A}} \quad (3.132)$$

Якщо реагує тільки одна сполука А, а другий реагент відсутній, має постійну концентрацію чи знаходиться у великому надлишку, або реакція має нульовий порядок, то у підінтегральному виразі залишається лише перемінна  $C_A$  і рівняння приймає вид

$$\tau = - \frac{1}{k_A} \int_{C_{A_1 O}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^{n_A}} \quad (3.133)$$

У випадку взаємодії двох реагентів, використовують метод ізолювання – експеримент ведуть спочатку з надлишком однієї, а потім іншої сполуки. В цих умовах (псевдонульовий порядок по сполуці, що має надлишок) її концентрація практично не змінюється і може бути внесеною у значення константи швидкості

$$|r_A| = k_A C_A^{n_A} C_I^{n_I} = k_A^I C_A^{n_A} \quad (3.134)$$

У результаті стає придатним попередній інтегральний вираз. Втім, метод ізолювання потребує багато часу і, крім того, його можливо використовувати не завжди. Частіше вивчають процес з порівняними концентраціями реагентів, коли в підінтегральному виразі знаходяться дві або більше перемінних ( $C_A$ ,  $C_B$ ...). Для рішення інтеграла ці значення виражають через одну перемінну з використанням рівняння матеріального балансу при  $V = \text{const}$

$$C_B = C_{B_1 O} - \frac{V_y}{V_A} (C_{A_1 O} - C_A), \quad (3.135)$$

що дає



$$\tau = -\frac{1}{k_A} \int_{C_{A,0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^n \left( C_{V,0} - \frac{V_Y}{V_A} (C_{A,0} - C_A)^n \right)} \quad (3.136)$$

Для визначення  $n$  і  $k$  проводять експерименти в ізотермічних умовах, тобто змінюють значення  $C_A$  в часі. За отриманими даними будують кінетичну криву або серію кривих при різних значеннях  $C_{A,0}$ . Подальша задача полягала в обробці даних з метою отримання єдиного математичного рівняння. Прийнято вирішувати вище наведені інтеграли після попереднього знаходження порядків реакції. Іноді спочатку задають порядки, вирішують інтеграл, а потім перевіряють його відповідність експерименту. Такий метод обробки називають інтегральним. Рішення інтегралів для більшості порядків наведені в спеціальних довідкових таблицях. Втім найбільш зручним засобом перевірки є метод лінеаризації (спрямування) кінетичних кривих у визначених координатах, який дозволяє візуально визначити відповідність рівнянь.

### 3.2.6.2 Безперервний реактор ідеального витискання

Такий реактор є винятковим випадком безперервно діючих апаратів витискання, в яких реакційна маса рухається вздовж осі потоку, "витискаючи" послідовні шари. Умова ідеальності такого реактора полягає в тому, що кожен елемент реакційної маси в даному поперечному перерізі рухається вздовж осі потоку з однаковою лінійною швидкістю. Саме цим виключається гальмування потоку насадкою або стінками та дифузійні явища, з яких особливо суттєвим є зворотне або прокольне перемішування вздовж осі потоку.

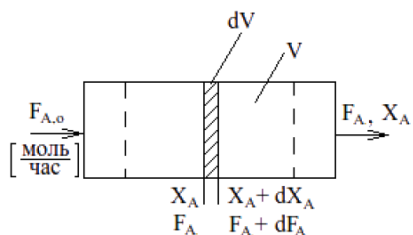


Рисунок 20 — Схема безперервного реактора ідеального витискання

У стаціонарному режимі роботи, тобто при постійних в часі швидкості, составі потрапляючої суміші та теплопередачі, кожен елемент реакційної маси знаходиться в реакторі ідеального витискання однаковий час, а концентрації реагентів і температура в кожному поперечному перерізі залишаються постійними. У цьому випадку концентрації змінюються лише по довжині апарата, що дозволяє скласти диференціальне рівняння матеріального балансу для об'єму  $dV$  в одиницю часу

$$dF = r dV \quad (3.137)$$

Інтегруванням по цілому об'єму  $V$ , коли кількість речовини змінюється від  $F_{i,0}$  до  $F_i$ , отримуємо

$$\int_0^V dV = V = \int_{F_{i,0}}^{F_i} \frac{dF_i}{r_i} \quad (3.138)$$

Це рівняння справедливе для усіх компонентів, але частіше за все використовують для визначеного реагенту  $A$ .

$$V = \int_{F_{A,0}}^{F_A} \frac{dF_A}{r_A} = \int_{F_{A,0}}^{F_A} -\frac{dF_A}{v_{A'}} = F_{A,0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{|r_A|} \quad (3.139)$$

або

$$\frac{V}{F_{A,0}} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{|r_A|} \quad (3.140)$$

Величина  $F_{A,0}/V$  вважається питомим навантаженням реактора по речовині  $A$  (число молей в одиницю часу на одиницю об'єму). Для безперервно діючих апаратів вводять додатково

$$U = \frac{W_0}{V} \text{ год}^{-1}, \quad (3.141)$$

Цю величину називають приведеною об'ємною швидкістю (об'єм вихідної суміші, приведений до тиску та температури в реакторі, і який подають на одиницю його об'єму в одиницю часу). Якщо об'єм суміші під час реакції не змінюється і  $W_0 = W = \text{const}$ , то

$$U^{-1} = \frac{V}{W_0} = \tau, \quad (3.142)$$

де  $\tau$  – істинний час реакції (час контакту).

В загальному випадку  $\tau = U^{-1}$  називають умовним часом контакту. Для гетерогеннокаталітичних реакцій, де швидкість має вираз на одиницю маси каталізатора, використовують рівняння

$$\frac{W_k}{F_{A,0}} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{|r_A|} \frac{\text{маса} \cdot \text{час}}{\text{моль}} \quad (3.143)$$

при цьому  $W_k/F_{A,0}$  також називають умовним часом контакту, хоча і немає розмірів часу.

Такі реактори, які характеризуються проведенням процесу в потоці при постійному тиску, використовують для вивчення газофазних реакцій, у тому числі гетерогеннокаталітичних. До ідеальної моделі наближаються трубчасті реактори, в яких лінійна швидкість газу переважає над швидкістю дифузії.

Оскільки в газофазних реакціях часто відбувається зміна об'єму, то часто використовують загальне рівняння реактора ідеального витискання.

Якщо підставити в нього рівняння швидкості незворотної реакції то при ізотермічних умовах отримаємо:

$$\frac{W_k}{F_{A_1O}} \left[ \text{або} \frac{V}{F_{A_1O}} \right] = \frac{1}{k_A} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{PC_I} = \frac{1}{k_{A_1O}^I} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{PP_i^{n_i}} \quad (3.144)$$

Таким чином, при дослідженні процесу в цих реакторах потрібно змінювати питоме навантаження. При цьому визначаються відповідні ступені конверсії, пов'язані одне з одним попереднім рівнянням. Дослідження в таких реакторах досить складні, тому доцільно використовувати багатфакторний експеримент. Обробка отриманих результатів інтегральним методом аналогічна періодичним умовам, рішення інтегралів також наведені в довідкових таблицях, де у квадратних дужках надані рівняння для лінеаризації. Якщо кінетичні рівняння виявляються більш складними для інтегрального методу, то використовують диференціальні методи.

До них належать:

- диференціальні способи обробки експерименту, проведеного в інтегральних реакторах;
- дослідження процесу в диференціальних або безградієнтних реакторах, де концентрація реагентів зовсім не змінюється ні в об'ємі, ні в часі, або ж ці зміни настільки незначні, що ними можна знехтувати;

Розглянемо перший метод. Якщо отримані дві чи більше кінетичні криві  $C_A - \tau$  (для реактора періодичної дії) або  $X_A - V/F_{A_1O}$  (в реакторі ідеального витискання) при різних початкових умовах, то по них можна визначити швидкості реакцій шляхом графічного чи численного диференціювання, а при невеликих змінах параметрів – відношенням кінцевих різниць:

$$|r_A| = \frac{dC_A}{dt} \approx \frac{\Delta C_A}{\Delta t}; \quad |r_A| = \frac{dX_A}{d(V/F_{A_1O})} \approx \frac{\Delta X_A}{\Delta(V/F_{A_1O})} \quad (3.145)$$

Подальший аналіз цих даних здійснюється за логарифмічними формами рівнянь, для котрих імовірна лінеаризація експерименту. Отримана пряма ( $\lg|r_A| - \lg C_A$ ) відсікає на осі ординат відрізок, що відповідає значенню  $\lg k_A$ , а  $\text{tg}$  кута нахилу –  $n_A$  (рівняння має вид  $\lg|r_A| = \lg k_A + n \lg C_A$ ).

Другий метод більш відповідає реактору повного змішування, представником якого є проточно-циркуляційні установки для газозфазних реакцій.

### 3.2.6.3 Безперервний реактор повного змішування

Реактор відрізняється тим, що реакційна маса в ньому інтенсивно перемішується, а умовами ідеальності є відсутність градієнтів концентрацій і температури по об'єму ( $dC_i/dV = 0$ ,  $dT/dV = 0$ ), до того ж при стаціонарному режимі концентрації і температура постійні і у часі. У такому апараті концентрація речовини  $A$  у вихідній суміші  $C_{A,o}$  миттєво падає (через розведення у великому об'ємі реакційної маси) до величини  $C_A$ , що дорівнює його концентрації у суміші, яка виходить з реактора. Саме ця особливість реактора надає можливість при стаціонарних умовах роботи скласти рівняння матеріального балансу в цілому по апарату без його диференційної форми

$$F_i - F_{i,o} = r_i V \quad (3.146)$$

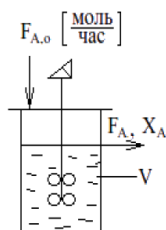


Рисунок 21 — Схема безперервного реактора повного змішування

У випадку визначеного реагенту  $A$  маємо  $F_A - F_{A,o} = -F_{A,o} \Delta X_A$ , що приводить до

$$\frac{V}{F_{A,o}} = \frac{\Delta X_A}{|r_A|} \quad (3.147)$$

Такі реактори називають ще безградієнтними на відміну від інтегральних реакторів періодичної дії та безперервного ідеального витискання, де концентрації і швидкості реакцій є перемінними. Для гетерогеннокаталітичних реакцій

$$\frac{V}{F_{A,o}} C_{A,o} = \frac{V}{W_o} = u^{-1} = \tau = \frac{C_{A,o} - C_A}{|r_A|} \quad (3.148)$$

За умови постійних концентрацій по всьому об'єму безградієнтних реакторів, для них можливо визначати швидкість реакції без графічного

диференціювання чи відношення кінцевих різниць. Таким чином, можливе використання наведених раніше загальних рівнянь таких апаратів, котрі здатні перетворитися до виду:

$$|r_A| = \frac{F_{A_1O} \cdot X_A}{V} = 4C_{A_1O} \cdot X_A \quad (3.149)$$

при постійному об'ємі  $W = W_0$ ,

$$|r_A| = \frac{V_A}{V_B} \cdot u \cdot (C_B - C_{B_1O}) \quad (3.149)$$

Саме дослідження складається у варіюванні при постійній температурі приведеної об'ємної швидкості ( $u$ ) (чи питомого навантаження  $F_{A_1O}/V$ ), початкових концентрацій і співвідношення реагентів. Маючи цей набір даних, обробку експерименту проводять за допомогою тих же лінійних логарифмічних формул, що і по першому методу графічним шляхом чи методом найменших квадратів.

В хімічній технології зустрічаються й більш складні процеси. Методика їх досліджень в реакторах різних типів аналогічна розглянутим нами раніше, але декілька складніша. Тому для рішення таких процесів рекомендують використовувати програми обчислюваної техніки.

Усі виведені рівняння пов'язують кінетичні параметри реакції ( $k_i$ ,  $n$ ,  $E$ ) і параметри процесу ( $P_{i,0}$ ,  $C_{i,0}$ ,  $T$ ) з його результатами ( $P_i$ ,  $C$ ,  $X_A$ ). При відомому кінетичному рівнянні реакції з'являється можливість вибору параметрів процесу та метода розрахунку реакції.

### Контрольні запитання

1. Що вивчає кінетика?
2. Які величини служать кількісною характеристикою хімічної реакції?
3. Що таке швидкість хімічної реакції?
4. У чому фізичний сенс константи швидкості хімічної реакції?
5. Що таке порядок реакції?
6. Як називається рівняння  $c=f(t)$ ?
7. Який вигляд має кінетичне рівняння хімічної реакції?
8. Що відображує залежність рівняння Ареніуса?
9. Що таке енергія активації процесу?
10. Коли спостерігається зворотна реакція другого порядку?
11. Що є основним критерієм, який дозволяє вважати досліджувану хімічну реакцію першого порядку?
12. Які величини дозволяють описати матеріальний баланс хімічної

реакції?

13. Які ідеальні хімічні реактори використовують для матеріального опису хімічного процесу?

## КАТАЛІТИЧНІ ТА ГЕТЕРОФАЗНІ РЕАКЦІЇ ОСНОВНОГО ОРГАНІЧНОГО СИНТЕЗА

### 4.1 Гомогеннокаталітичні реакції

Гомогенними вважаються реакції, що відбуваються в об'ємі однієї фази, у випадку гомогеннокаталітичної реакції у тому ж об'ємі знаходиться і розчинений каталізатор.

Усі кінетичні рівняння, що були наведені на підставі принципу стаціонарності концентрацій, можуть бути використані для перетворювання кінетичних рівнянь реакцій гомогенного каталізу з урахуванням матеріального балансу системи.

#### 4.1.1 Перетворювання кінетичних рівнянь з урахуванням різних форм стану реагентів

Раніше, в рівняннях некаталітичних реакцій концентрації сполук означали в квадратних дужках, наприклад  $[A]$ , підкреслюючи те, що дана діюча концентрація належить тільки тій формі реагенту, що відображена в квадратних дужках. Вона не обов'язково дорівнює його аналітичній концентрації, оскільки при утворенні проміжних комплексів реагент здатен мати в системі різні форми, і тільки підсумовування концентрацій усіх форм дає підсумкову концентрацію реагенту, яку визначають в результаті аналізу і, по якій судять про кінетику процесу. Таким чином, аналітична концентрація реагенту дорівнює

$$C_A = \Sigma [A_i] \quad (4.1)$$

Розглянемо два приклади, що витікають з цього висновку.

**Приклад 1** – відбувається реакція між карбоною кислотою і аміном



яка має кінетичне рівняння

$$r = k[\text{RCOOH}][\text{R}_2\text{NH}], \quad (4.3)$$

в якому присутні концентрації реагентів тільки у вільному, тобто не зв'язаному, вигляді. Втім, при взаємодії кислоти з аміном утворюється сіль, яка переводить значну частину реагентів у менш реакційний стан:



З урахуванням цієї рівноваги аналітичні концентрації кислоти та аміну будуть дорівнювати:

$$\begin{aligned} C_{RCOOH} &= [RCOOH] + [RCOO^- N^+ H_2 R_2] = \\ &= [RCOOH] + K [RCOOH] [R_2 NH] \end{aligned} \quad (4.5)$$

$$C_{R_2 NH} = [R_2 NH] + [RCOO^- N^+ H_2 R_2] = [R_2 NH] + K [RCOOH] [R_2 NH] \quad (4.6)$$

Загальне рішення цієї системи рівнянь дає складний вираз, який спрощується за умови еквімолярного співвідношення реагентів, коли

$$[RCOOH] = [R_2 NH] = \frac{-I + \sqrt{I + 4KC_{RCOOH}}}{2K} = \frac{-I + \sqrt{I + 4KC_{R_2 NH}}}{2K} \quad (4.7)$$

Після підстави отриманих значень концентрацій у вихідне кінетичне рівняння, отримаємо

$$r = k [RCOOH] = [R_2 NH] = k \left[ \frac{-I + \sqrt{I + 4KC_{RCOOH}}}{2K} \right]^2 = \frac{k}{4K^2} \left[ \sqrt{I + 4KC_{RCOOH}} - I \right]^2$$

При великих константі рівноваги і аналітичній концентрації реагентів можна знехтувати "1" під коренем, що дасть

$$r \approx \frac{k}{4K^2} \left[ 2\sqrt{KC_{RCOOH}} - I \right]^2 \quad (4.8)$$

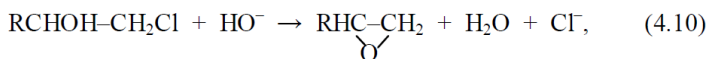
Якщо можливо знехтувати "1" в останньому виразі порівняно з  $2\sqrt{KC_{RCOOH}}$ , то отримаємо

$$r = \frac{k}{4K^2} = 4KC_{RCOOH} = \frac{k}{K} C_{RCOOH} = \frac{k}{K} C_{R_2 NH} \quad (4.9)$$

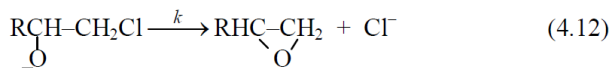
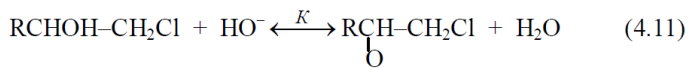
Таким чином, реакція, яка згідно кінетики була бімолекулярною, перетворилася в реакцію першого порядку зі спостережаною константою швидкості, яка обернено пропорційна константі рівноваги проміжної реакції утворення нереакційнодатного комплексу між реагентами.

**Приклад 2** – реакція утворення  $\alpha$ -оксидів шляхом лужного дегідрохлорування хлоргідринів





яка протікає через такі елементарні реакції:



Рівновага на першій стадії встановлюється майже моментально і швидкість процесу буде лімітована другою стадією з відповідним кінетичним рівнянням

$$r = k[\text{ClCH}_2-\text{CHRO}^-] \quad (4.13)$$

Аналітичні концентрації луги та хлоргідрину дорівнюють:

$$C_{\text{OH}^-} = [\text{HO}^-] + [\text{ClCH}_2-\text{CHRO}^-], \quad (4.14)$$

$$C_{\text{ХГ}} = [\text{RCHOH-CH}_2\text{Cl}] + [\text{ClCH}_2-\text{CHRO}^-] \quad (4.15)$$

Якщо один з реагентів, наприклад хлоргідрин, знаходиться у надлишку відносно другого, вважається справедливою рівність

$$C_{\text{ХГ}} \approx [\text{RCHOH-CH}_2\text{Cl}] \quad (4.16)$$

Тоді

$$C_{\text{HO}^-} = [\text{HO}^-] + [\text{ClCH}_2-\text{CHRO}^-] = \frac{[\text{ClCH}_2-\text{CHRO}^-]}{KC_{\text{ХГ}}} + [\text{ClCH}_2-\text{CHRO}^-]$$

$$[\text{ClCH}_2-\text{CHRO}^-] = \frac{KC_{\text{HO}^-}C_{\text{ХГ}}}{1 + KC_{\text{ХГ}}}; \quad (4.17)$$

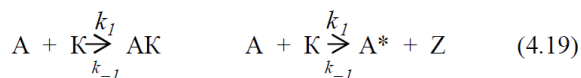
$$r = kK \frac{C_{\text{HO}^-}C_{\text{ХГ}}}{1 + KC_{\text{ХГ}}} \quad (4.18)$$

При дуже невеликій константі рівноваги можна знехтувати в знаменнику  $KC_{\text{ХГ}}$  порівняно з "1", що призводить до рівняння другого порядку. При великій константі рівноваги знехтують "1" і внаслідок отримують рівняння першого порядку. За умови проміжних значень констант рівноваги буде спостерігатися дрібний порядок, що спостерігається, по хлоргідрину, який змінюється від 0 до 1.

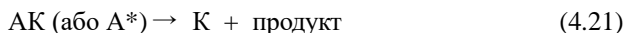
Таким чином, навіть у простих некаталітичних реакціях кінетичні рівняння, виражені за допомогою аналітичних концентрацій, будуть суттєво змінюватися і ускладнюватися через знаходження реагентів в декількох концентраційних формах, при цьому вид рівнянь буде залежати від величини константи рівноваги процесу утворення комплексів, співвідношення реагентів та інших факторів, які визначаються властивостями як реагентів, так і умовами проведення процесу. У більшій мірі це стосується каталітичних реакцій, оскільки саме в них концентрація каталізатору мала і його присутність у різних формах суттєво впливає на вид кінетичного рівняння.

#### 4.1.2 Двохстадійна реакція гомогенного каталізу з однією стадією, що лімітує

У типових випадках гомогенного каталізу спочатку за зворотною реакцією утворюється активний комплекс каталізатору  $K$  з одним з реагентів (субстрат  $A$ ), до того ж ця стадія полягає у приєднанні або заміщенні:



Потім утворений комплекс (або активна частка) за бімолекулярною реакцією взаємодіє з другим реагентом чи за мономолекулярною реакцією розпадається з утворенням молекули продукту и регеруванням каталізатору



Для аналізу кінетичних залежностей розглянемо найбільш типовий випадок, коли перша стадія полягає у заміщенні, а друга є бімолекулярною взаємодією і тоді швидкість реакції дорівнює

$$r = k_2[A^*][Y], \quad (4.22)$$

де  $k_2$  – істина константа швидкості каталітичної реакції.

Концентрацію активного комплексу (або частки) знаходять з умов стаціонарності:

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[K][A] - k_{-1}[A^*][Z] - k_2[A^*][Y] = 0 \quad (4.23)$$

відділя

$$[A^*] = \frac{k_1[K][A]}{k_{-1}[Z] + k_2[Y]} \quad (4.24)$$

$$r = k_2 \frac{k_1[K][A][Y]}{k_{-1}[Z] + k_2[Y]} \quad (4.25)$$

Якщо перша стадія є приєднанням, то  $[Z]$  в рівнянні зникає, перетворюючись в 1. У випадку мономолекулярності другої стадії те саме відбувається з  $[Y]$ . Подібні зміни спостерігаються, коли ці сполуки знаходяться у великому надлишку, або є розчинниками, що дозволяє внести їх концентрації у відповідні константи швидкості. У разі аналізу рівняння цікаві два граничних випадки.

1) Швидкість перетворення проміжного комплексу на другій стадії значно перевищує швидкість його зворотного розпаду на вихідні речовини, тобто  $k_2[Y] \gg k_{-1}[Z]$ . У цьому випадку величиною  $k_{-1}[Z]$  у знаменнику можна знехтувати, а комплекс не здатен накопичуватися в помітній кількості. Якщо інші форми стану речовин відсутні, то  $[K] = CK$  і  $[A] = CA$ , що приводить до  $r = k_1CKCA = k_{\text{еф}}CA$ . Реакція має перші порядки по каталізатору і реагенту першої стадії, нульовий порядок по реагенту другої стадії та не гальмується речовиною  $Z$ . Константа швидкості реакції дорівнює константі швидкості елементарної стадії утворення проміжного комплексу ( $k_1$ ), яку легко знайти, якщо поділити, отриману з експерименту, ефективну константу  $k_{\text{еф}}$  на концентрацію каталізатору. Таким чином, наведене кінетичне рівняння містить у собі характеристики лише першої стадії процесу, яка виявляється лімітуючою.

2) Швидкість другої стадії реакції значно менша швидкості зворотного перетворення проміжного комплексу у вихідні сполуки, тобто  $k_2[Y] \ll k_{-1}[Z]$ . Це дозволяє знехтувати величиною  $k_2[Y]$  у знаменнику рівняння (3), що приводить до

$$r = k_2 \frac{k_1[K][A][Y]}{k_{-1}[Z]} = k_2 K_1 \frac{[K][A][Y]}{[Z]} \quad (4.26)$$

Видно, що в рівняння входять константа швидкості другої стадії та лише константа рівноваги першої, що відповідає лімітуванню загальної швидкості процесу другою стадією – перетворенням проміжного комплексу в продукти реакції.

Рівноважна концентрація проміжного комплексу може досягати значної величини і тоді аналітична концентрація каталізатору може мати вигляд суми концентрацій

$$C_k = [K] + [A^*] = [K] + K_1 \frac{[A][K]}{[Z]}, \quad (4.27)$$

відкіля

$$[K] = \frac{C_k}{1 + K_1 \frac{[A]}{[Z]}} \quad (4.28)$$

Якщо реагенти знаходяться в системі у надлишку, то доцільно прийняти, що  $[A] \approx C_A$ ,  $[Z] \approx C_Z$ ,  $[Y] \approx C_Y$ , що дозволяє записати наступне кінетичне рівняння:

$$r = k_2 K_1 \frac{C_k C_A C_Y}{C_Z \left(1 + K_1 \frac{C_A}{C_Z}\right)} = k_2 K_1 \frac{C_k C_A C_Y}{C_Z + K_1 C_A} \quad (4.29)$$

При дуже малій константі рівноваги у знаменнику можна знехтувати величиною  $K_1 C_A$ , що дає

$$r = k_2 K_1 \frac{C_k C_A C_Y}{C_Z} = k_{\text{еф}} \frac{C_A C_Y}{C_Z} \quad (4.30)$$

Якщо перша стадія приєднання або речовина  $Z$  є розчинником, концентрація якого входить до значення константи, то отримаємо

$$r = k_2 K_1 C_k C_A C_Y = k_{\text{еф}} C_A C_Y \quad (4.31)$$

Коли друга стадія мономолекулярна, чи у значному надлишку знаходиться речовина  $Y$ , то кінетичне рівняння буде мати вид

$$r = k_2 K_1 C_k C_A = k_{\text{еф}} C_A \quad (4.32)$$

Розглянутій кінетиці відповідають багато реакцій з незначною рівноважною концентрацією проміжних комплексів або часток.

Якщо константа рівноваги при утворенні проміжного комплексу велика, то  $K_1 C_A$  у знаменнику рівняння знехтувати не можливо. За відсутності речовини  $Z$  (коли перша стадія приєднання) або при наявності великого надлишку його (розчинник) рівняння перетворюється у

$$r = k_2 K_1 C_k \frac{C_A C_Y}{1 + K_1 C_Z} = k_{\text{еф}} \frac{C_A C_Y}{1 + K_1 C_Z} \quad (4.33)$$

Якщо  $Y$  є розчинником або друга стадія мономолекулярна, то з

рівняння (9) зникає  $C_Y$ . При великому значенні  $K_1$  іноді можна знехтувати "1" і тоді

$$r = k_2 C_k C_Y = k_{\text{эф}} C_Y \quad (4.34)$$

З'ясувалося, що в цьому випадку реакція має нульовий порядок по реагенту  $A$  першої стадії. Фізична сутність цього складається з того, що при майже кількісному утворенні проміжного комплексу подальше підвищення концентрації  $A$  вже не призводить до прискорення реакції.

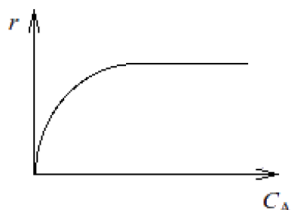


Рисунок 22 – Залежність швидкості реакції від концентрації речовин

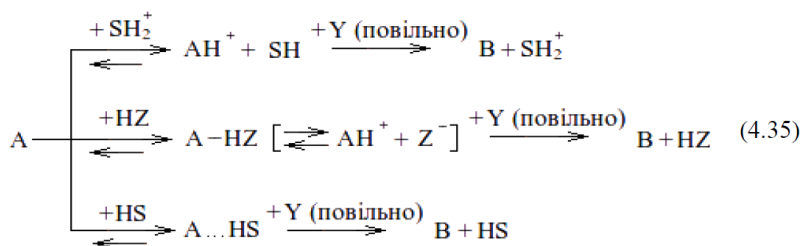
З розглянутих рівнянь видно, що швидкість реакції залежить від концентрації речовини  $A$  від першого порядку (якщо незначна  $K_1 C_A$  порівняно з  $C_Z$  або 1) до нульового (при значній  $C_A$ ). У проміжній області концентрацій буде спостерігатися поступово сповільнюючий ріст швидкості, що іноді плутають з дрібним порядком реакції. Ці взаємовідносини добре спостерігаються на графіку, при цьому горизонтальної ділянки кривої легко знаходять істину константу швидкості каталітичної реакції  $k_2$ , яка дорівнює ефективній константі, поділеній на концентрацію каталізатору.

### 4.1.3 Особливості кінетики основно-кислотного каталізу

Кислотний та основний каталізи в повній мірі відповідають усім викладеним раніше закономірностям, але мають при цьому і деякі особливості.

Протонні кислоти (чи основи) зазвичай знаходяться у реакційній масі в декількох формах: іона ліонію ( $\text{SH}^+$ ) (або ліату  $\text{S}^-$ ); недисоційованої кислоти  $\text{HZ}$  (або сполученої основи  $\text{Z}^-$ ); а також протонованих форм реагентів та продуктів (або сполучених їм основ). Крім того, сам розчинник може володіти кислотними і (або) основними властивостями. При цьому каталіз здійснюється або тільки іонами ліонію і ліату (специфічний кислотно-основний каталіз), або усіма формами кислот та основ (загальний кислотно-основний каталіз).

При загальному кислотному каталізі активування одного з реагентів досягається передачею йому протону або утворенням комплексу з недисоційованими формами кислот; ці стадії завжди протікають зворотно та з високою швидкістю. Тому загальна швидкість лімітована наступними перетвореннями активних комплексів:



Кожна з проміжних активних часток (або комплексів) реагує далі зі своєю константою швидкості, а ефективна константа швидкості буде визначатися сумою:

$$k_{\text{еф}} = k_0 + k_{HZ}[HZ] + k_{SH_2^+}[SH_2^+], \quad (4.36)$$

де  $k_0$  – константа швидкості реакції, що каталізована розчинником, концентрація якого міститься в значенні  $k_0$  (заввичай цю реакцію вважають некаталітичною).

Аналогічно для основного каталізу маємо рівняння

$$k_{\text{еф}} = k_0 + k_{Z^-}[Z^-] + k_{S^-}[S^-], \quad (4.37)$$

В розбавлених розчинах концентрації різних форм кислот і основ визначаються рівноважними реакціями іонізації чи сольволізу:

$$K_a^{HZ} = \frac{[SH_2^+][Z^-]}{[HZ]} \quad K_b^Z = \frac{[S^-][HZ]}{[Z^-]} \quad (4.38)$$

Враховуючи, що ступінь дисоціації кислоти в даному розчиннику дорівнює

$$\alpha = \frac{[SH_2^+]}{C_K} \quad (4.39)$$

отримаємо для кислотного каталізу вираз

$$k_{\text{еф}} = k_0 + (1 - \alpha)k_{HZ}C_K + \alpha k_{SH_2^+}C_K \quad (4.40)$$

Таким чином, при загальному кислотно-основному каталізі кінетичне рівняння має вид багаточлена, який відповідає множинному каталізу різними формами кислот та основ, що присутні в розчині.

У разі специфічного кислотного (чи основного) каталізу в цьому рівнянні залишиться лише член з  $k_{S^-}^H$  ( $k_{S^-}$ ). За умови кислотного каталізу повністю дисоційованими сильними кислотами  $\alpha = 1$  з рівняння зникає

член з  $k_{HZ}$ . При каталізі кислотами середньої та слабкої кислотності і навіть сильними кислотами, але розчиненими в органічних розчинниках, ступінь дисоціації знижується зі зростанням концентрації кислоти.

Оскільки більш сильною кислотою в даному розчиннику завжди є іон ліонію, то  $k_{S_2}^H > k_{HZ}$ . Це зумовлює згасаючий характер кривої залежності швидкості від концентрації кислотного каталізатору на відміну від прямої для тих кислот, що повністю іонізовані в розбавлених розчинах. У разі не повністю іонізованих кислот ступінь дисоціації знижується при введенні в систему однойменного аніону, що призводить до зниження швидкості за умови додавання відповідних солей.

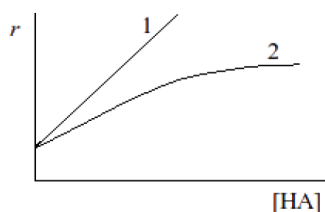


Рисунок 23 – Залежність швидкості реакції від концентрації кислотного каталізатору при повній та неповній його іонізації

Величини  $k_{S_2}^H$  чи  $k_{S_2}^-$  у даному розчиннику не залежать від природи кислоти чи основи, а  $k_{HZ}$  і  $k_Z$  – функцією цієї кислоти чи основи. У зв'язку з цим,  $k_{сф}$  швидкості реакцій, що каталізують не повністю іонізованими кислотами чи основами, залежать від сили цих кислот та основ і мають вираз згідно рівняння Бренстеда:

$$lgk_a = lgG_a + \alpha lgK_a \quad (4.41)$$

$$lgk_b = lgG_b + \beta lgK_b \quad (4.42)$$

Величини  $\alpha$  і  $\beta$  вказують на чутливість даної реакції до змін кислотності чи основності каталізатору, до того ж  $\alpha$  і  $\beta$  завжди менше 1, але більше 0. У логарифмічних координатах рівняння відповідає прямій, за тангенсом кута нахилу якої знаходять  $\alpha$  (чи  $\beta$ ), а відрізок по осі ординат відповідає  $lgG$ .

Оскільки відсутні дані для  $K_a$  та  $K_b$  у неводних середовищах, то часто використовують значення їх у водних середовищах.

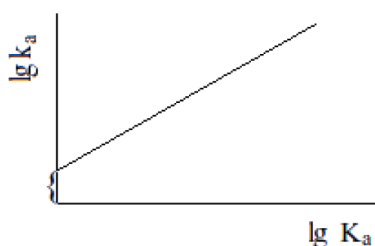


Рисунок 24 – Залежність швидкості реакції окису етилену з карбоновими кислотами від їхньої кислотності

Втім, константи кислотності і основності є абсолютною мірою сили кислоти чи основи, які необхідні для порівняння їхньої каталітичної активності у різних розчинниках та реальних розчинах. Так, в аміаку і амінах навіть відносно слабкі кислоти повністю іонізовані, але здібність віддавати протон у іонів  $\text{RNH}_3^+$  дуже мала завдяки його міцному зв'язку з атомом нітрогену. Навпаки, ступінь іонізації такої сильної кислоти, як хлорнуватиста, у розчині оцтової кислоти досягає лише  $1,6 \cdot 10^{-4}$ , хоча кислотні властивості хлорнуватистої кислоти тут вищі, ніж у воді, завдяки більшій кислотності  $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$  порівняно з  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

З метою створення абсолютної шкали кислотності і основності Гамет запропонував використовувати індикаторний метод, а за стандарт взяти кислотність іонів гідроксонію  $\text{H}_3\text{O}^+$  або гідроксила  $\text{HO}^-$  у безкінечно розбавлених водних розчинах. У індикаторів нейтральна (В) та протонувана ( $\text{BH}^+$ ) форми мають різний колір, тому за допомогою спектрофотометричного метода можна легко визначити концентрації цих форм. Маючи набір індикаторів з різними константами кислотності та основності, вимірними у розбавлених водних розчинах, можливо визначити абсолютну кислотність чи основність любого середовища.

Для рівноваги іонізації кислоти, сполученій індикатору



константа кислотності, що має вираз через активність, дорівнює

$$K_a^{\text{BH}^+} = \frac{a_{\text{B}} \cdot a_{\text{SH}_2^+}}{a_{\text{BH}^+}} = \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]} a_{\text{SH}_2^+} \frac{\gamma_{\text{B}}}{\gamma_{\text{BH}^+}} \quad (4.44)$$

величина

$$h_o = K_a^{\text{BH}^+} \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]} a_{\text{SH}_2^+} \frac{\gamma_{\text{B}}}{\gamma_{\text{BH}^+}} \quad (4.45)$$

характеризує термодинамічну активність протона у даному середовищі та має назву за Гаметом кислотність  $h$ .

При зростанні  $h_o$  підвищується доля протонуваного індикатору  $\text{BH}^+$  порівняно з нейтральною формою В. На рівнянні основане визначення кислотності середовища шляхом аналізу кольору розчину індикатора з відомою кислотністю його протонуваної форми  $K^{\text{BH}^+ M}$ . Для



розбавлених водних розчинів  $\gamma_B = \gamma_{BH^+} = 1$ , а  $a_{SH_2}$  приймають рівною концентрації іонів гідроксонію  $H_3O^+$  (як стандарту в шкалі кислотності), тобто  $h_O = [H_3O^+]$  моль/л. За аналогією з розбавленими водними розчинами використовують і зворотній логарифм кислотності, який має назву функція кислотності Гамета

$$H_o = -\lg h_o \quad (4.46)$$

Очевидно, що вона аналогічна  $pH = -\lg[H_3O^+]$ . Якщо тепер у середовище з відомою кислотністю вводити реагент  $A$ , то рівновага реакції



буде визначатися виразом

$$K_b^A = \frac{a_{AH^+}}{a_A a_{SH_2^+}} = \frac{[AH^+]}{[A] a_{SH_2^+}} \cdot \frac{\gamma_{AH^+}}{\gamma_A} \quad (4.48)$$

Після черги перетворень отримаємо

$$\frac{[AH^+]}{[A]} = h_o K_b^A \quad (4.49)$$

Це рівняння дозволяє за відомими кислотністю даного середовища ( $h_o$ ) та константою основності реагенту ( $K_b$ ) розрахувати концентрацію його протонованої форми ( $AH^+$ ), від якої залежить швидкість кислотно-каталітичної реакції.

Якщо індикатор та реагент мають різні заряди на вихідній та протонованій формах, то відношення коефіцієнтів основності не буде постійним і рівняння не виконуватиметься. Зазвичай,  $h_o$  і  $H_o$  відповідають нульовій зарядності вихідного реагенту та індикатору. Окрім них для визначення інших форм зарядності у протолітичних рівновагах існують такі функції як  $H_-$ ,  $H_+$ , та інші, при цьому, наприклад,  $H_-$  вже характеризує не кислотність, а основність середовища. Функції кислотності та основності виміряні для багатьох сполук у розбавлених і концентрованих розчинах (вода, органічні розчинники) та наведені у довідкових таблицях. Зміни функції кислотності  $H_o$  для сульфатної кислоти мають наступну графічну залежність:

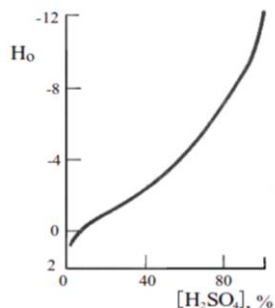


Рисунок 25 – Залежність функції кислоти  $H_0$  водного розчину сульфатної кислоти від її концентрації

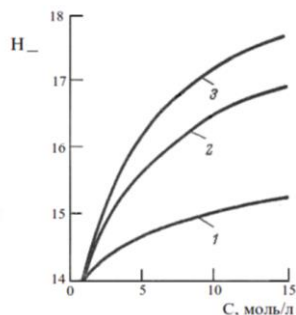


Рисунок 26 – Залежність функції  $H_-$  від концентрації аніонів  $OH^-$

1 –  $OH^-$  в ідеальному водному розчині; 2 – NaOH в реальному водневому розчині; 3 – теж для KOH

Функція  $H_0$  швидко зростає з підвищенням концентрації сульфатної кислоти і для 97 %  $H_2SO_4$   $H_0 = 9$ ,  $h_0 = 109$  моль/л, що значно вище імовірної концентрації іонів гідроксонію. Це має місце тому, що кислотність концентрованої сульфатної кислоти, головним чином, визначається її недисоційованою і протонованою формами.

На наступному рисунку наведена залежність функції  $H_-$  від концентрації водного розчину NaOH. Згідно наведених даних, лужність реальних розчинів зростає швидше, ніж їх концентрація. Це пояснюють зменшенням концентрації вільних молекул води через утворення сольватованих гідроксильних іонів  $OH^-(H_2O)_n$ . В результаті рівновага відщеплення протону



сильніше зміщена вправо, ніж в ідеальних розчинах.

Розглянуті функції кислотності дозволяють кількісно описувати кінетику кислотно-основного каталізу в реальних розчинах та порівнювати результати, отримані в різних розчинниках.

Якщо реакція протікає у концентрованій сульфатній кислоті (лузі), то імовірно, що утворення активного комплексу  $AH^+$  не вплине на аналітичну концентрацію кислоти, тобто на її кислотність, тоді як для реагенту  $A$  маємо

$$C_A = [A] + [AH^+] \quad (4.51)$$

Спільне рішення дає

$$C_A = \frac{[AH^+]}{h_o K_b^A} + [AH^+] \quad (4.52)$$

відкіля

$$[AH^+] = \frac{C_A}{1 + \frac{1}{h_o K_b^A}} \quad (4.53)$$

Якщо константа швидкості другої (лімітуючої) стадії перетворення активного комплексу  $AH^+$  дорівнює  $k_2$  то вираз для ефективної константи буде мати вигляд:

$$k_{\text{эф}} = \frac{k_2}{1 + \frac{1}{h_o K_b^A}} \quad (4.54)$$

Для невеликої величини

$$h_o K_b^A : k_{\text{эф}} = k_2 k_b^A h_o \quad \text{або} \quad \lg k_{\text{эф}} = \lg(k_2 K_b^A) - H_o \quad (4.55)$$

У цьому випадку  $k_{\text{эф}}$  лінійно залежить від кислотності  $h_o$ , а її логарифм від функції кислотності  $H_o$  (рис. 27, крива 1). При великих значеннях

$$K_b^A h_o \quad k_{\text{эф}} = k_2 \quad (4.56)$$

ефективна константа швидкості досягає своєї максимальної величини, яка відповідає повному протонуванню реагенту у середовищі з високою кислотністю, та більше не впливає на швидкість реакції (крива 2).

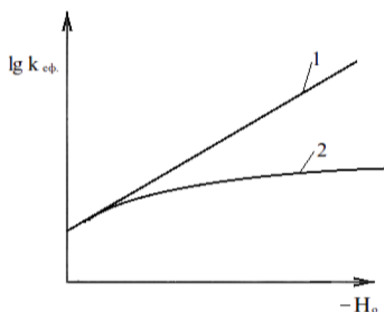


Рисунок 27 – Залежність константи швидкості від кислотності Гамета

Ці закономірності аналогічні тим, що отримані для реакцій гомогенного каталізу при значному надлишку каталізатору порівняно з реагентами. До

таких процесів належать сульфонування та нітрування ароматичних сполук, конденсація у присутності протонних кислот та інші.

#### 4.1.4 Реакції з порівняними швидкостями двох стадій та

### багатостадійні реакції

1. Двостадійна реакція з порівняними швидкостями перетворення проміжного комплексу

$$r = k_1 \frac{k_f [K][A][Y]}{k[Z] + k_2 [Y]} \quad (4.57)$$

Втім часто буває, що швидкості перетворення проміжного комплексу за зворотною реакцією першої стадії і за другою стадією мають порівняні значення. Якщо ще і реагенти знаходяться у надлишку по відношенню до каталізатору, то  $[A] \approx C_A$ ,  $[Z] \approx C_Z$ ,  $[Y] \approx C_Y$ , тоді

$$r = k_1 k_2 [K] \frac{C_A C_Y}{k_{-1} C_Z + k_2 C_Y} \quad (4.58)$$

Тут багаточленний знаменник з'являється незалежно від присутності каталізатору у різному стані. При незначних концентраціях активного комплексу порівняно з аналітичною концентрацією каталізатору у попередньому рівнянні замість  $[K]$  можна підставити  $C_K$ , при цьому за умови мономолекулярності першої стадії з рівняння випадає  $C_Z$ , при мономолекулярності другої стадії –  $C_Y$ , що також відбувається при великому надлишку сполук  $Z$  і  $Y$ , коли вони служать, наприклад, розчинниками.

Якщо концентрацією проміжного комплексу неможливо знехтувати, то  $[K]$  визначають з балансу по каталізатору за допомогою рівняння для величини  $[A^*]$

$$C_K = [K] + [A^*] = [K] + \frac{k_1 [K] C_A}{k_1 C_Z + k_2 C_Y} \quad (4.59)$$

$$[K] = \frac{C_K}{1 + \frac{k_1 C_A}{k_{-1} C_Z + k_2 C_Y}} \quad (4.60)$$

що при підставі у формулу (4.58) дає

$$\begin{aligned} r &= k_1 k_2 C_K \frac{C_A C_Y}{(k_{-1} C_Z + k_2 C_Y) \left(1 + \frac{k_1 C_A}{k_{-1} C_Z + k_2 C_Y}\right)} \\ &= k_1 k_2 C_K \frac{C_A C_Y}{k_1 C_A + k_{-1} C_Z + k_2 C_Y} \end{aligned} \quad (4.61)$$

Існують приватні форми цього рівняння, наприклад, при ферментативному чи металокомплексному каталізі перша стадія є реакцією приєднання, а друга – мономолекулярне перетворення:

$$v = k_1 k_2 C_K \frac{C_A}{k_1 + k_2 + k_1 C_A} = k_2 C_K \frac{C_A}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + C_A} = k_2 C_K \frac{C_A}{K_M + C_A} \quad (4.62)$$

Це рівняння Міхаеліса для ферментативного каталізу, де  $K_M$  (константа Міхаеліса) – віднесення суми констант швидкостей витрачання проміжного комплексу до константи швидкості його утворення.

#### 4.1.5 Багатостадійні реакції

Думка, що наступна за лімітуючою швидка стадія не впливає на загальну швидкість реакції та вид кінетичного рівняння справедлива лише тоді, коли продукти наступних стадій, в тому числі продукти реакції, не впливають на діючі концентрації реагентів і каталізатору. Якщо ж, наприклад, при реакції



продукт В може зв'язувати каталізатор та знижувати його діючу концентрацію  $[K]$ . Коли ж швидкості обох перших стадій порівняні, баланс по каталізатору буде таким

$$C_K = [K] + [A] + [KB] = [K] + \frac{k_1 [K] C_A}{k_{-1} + k_2} + K_3 [K] [B] \quad (4.66)$$

Відкіля

$$[K] = \frac{C_K}{1 + \frac{k_1 C_A}{k_{-1} + k_2} + K_3 [B]} \quad (4.67)$$

$$r = \frac{k_1 k_2 C_A C_K}{(k_{-1} + k_2) \left( 1 + \frac{k_1 C_A}{k_{-1} + k_2} + K_3 [B] \right)} \quad (4.68)$$

або з використанням  $K_M$

$$r = k_2 C_K \frac{C_A}{C_A + K_M(1 + K_3[B])} \quad (4.69)$$

Таким чином, коли спостерігається зв'язування каталізатору (або реагентів) у знаменнику з'являється член, який відображує гальмуючу дію цієї сполуки на швидкість реакції. Іноді такою речовиною стає інгібітор, або навпаки, продукти сприяють прискоренню реакції, наприклад автокаталітичні реакції

$$r = k_o[A] + k_a[B][A] = (k_o + k_a[B])[A] \quad (4.70)$$

де  $k_o$  і  $k_a$  – константи швидкості некаталітичної і автокаталітичної реакцій.

### Контрольні запитання

1. Які реакції відносять до гомогеннокаталітичних?
2. У чому особливість кінетичних рівнянь, що описують гомогеннокаталітичні реакції?
3. Якими бувають реакції гомогеннокаталітичного характеру?
4. Основно-кислотний каталіз характеризується застосуванням як каталізатору яких речовин?
5. Як здійснюється специфічний кислотний каталіз?
6. Як здійснюється специфічний основний каталіз?
7. Як називається показник  $\text{H}_a$ ?

### 4.2 Гетерогеннокаталітичні реакції

Гетерогенний каталіз широко використовується як для гомолітичних реакцій (гідрування, окислення), так і для гетеролітичних (гідратація, алкілування, етерифікація).

Переваги гетерогенного каталізу перед гомогенним полягають насамперед у невеликому витрачання каталізатору на одиницю кількості отриманої речовини, зниження чи повної відсутності токсичних стічних вод та витрат реагентів на промивання реакційної маси. Це пояснюють тим, що гетерогенний каталізатор твердий і легко відділяється від реакційної маси або зовсім не виноситься неї. До того ж зменшується корозія обладнання, знижуються капітальні витрати та інше.

За методом здійснення гетерогеннокаталітичні процеси поділяють на такі: зі стаціонарним шаром (нерухомим) каталізатору, що використовується у вигляді крупних гранул (0,3-1 см); з рухомим

каталізатором (плавучий, диспергований), коли використовується у подрібненому вигляді та переміщується під впливом потоку реагенту. Кожен з цих процесів може протікати як у газовій, так і у рідкій фазах.

#### 4.2.1 Гетерогенні каталізатори

Гетерогенні каталізатори класифіковані відповідно механізму хімічної реакції на три групи: іонні, під впливом яких протікають гетеролітичні (іонні) реакції; електронні, що каталізують гомолітичні реакції; біфункціональні, що прискорюють як іонні, так і електронні реакції.

До іонних каталізаторів належать:

1) Кислотно-основні каталізатори (оксиди металів  $Al_2O_3$ ,  $W_2O_3$ ; нейтральні та кислі солі  $Ca_3(PO_4)_4$ ,  $CaHPO_4$ ; протонні та апротонні кислоти на носіях, іонообмінні смоли.

2) Комплексоутворюючі солі перехідних металів на носіях  $Cu_2Cl_2$ ,  $HgCl_2$  та інші.

Вони є іонними провідниками електричного струму.

Гетерогенні каталізатори гомолітичних реакцій є електронними провідниками струму і містять наступні групи речовин:

1) Перехідні метали першої підгрупи (Cu, Ag) і восьмої (Fe, Ni, Co, Pt, Pd).

2) Оксиди металів ( $MgO$ ,  $ZnO$ ,  $CuO$ ,  $Fe_2O_3$ ), сульфідні ( $WS_2$ ,  $MoS_3$ ) та суміші оксидів з більшою часткою одного з них (модифіковані оксидні каталізатори).

3) Складні оксидні та сульфідні каталізатори з порівняним співвідношенням компонентів, а також солі – напівпровідники ( $CuO \cdot Cr_2O_3$ ,  $ZnO \cdot Cr_2O_3$ , вольфрамат, молібдати та інші).

Метали зазвичай використовують в процесах гідрування, оксиди для дегідрування, такі оксиди як  $CuO$ ,  $V_2O_5$  для окислення. Серед металів для процесів гідрування більш активними є Pt та Pd, а менш – Ni.

Між двома типами каталізаторів важко провести різку межу, оскільки деякі з них здібні прискорювати як іонні, так і гомолітичні реакції. Це значною мірою стосується оксидів, таким чином вони є біфункціональними. Кращим прикладом вважається  $ZnO$  на  $Al_2O_3$ . В останні роки широко використовують біфункціональні каталізатори на носіях кислотного типу ( $Al_2O_3$ ) з нанесеним на нього металом (Pt, Pd).

Гетерогенні каталізатори повинні відповідати наступним вимогам: висока каталітична активність; достатньо велика селективність відносно цільової реакції; простота отримання, що забезпечує відтворення всіх його властивостей; висока механічна стійкість до ударів, стискання та стирання; стабільність усіх властивостей каталізатору протягом його використання та здатність до регенерації; невеликі економічні витрати при отриманні одиниці

продукції. Ці вимоги забезпечені за умов розробки складу та методу отримання каталізатору.

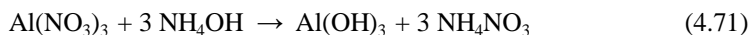
Гетерогенні каталізатори рідко використовуються індивідуально і у більшості випадків містять добавки, що називають модифікаторами, мета яких полягає у підвищенні активності каталізатору (прототори), вибиранні, покращенні механічних чи структурних властивостей. Деякі модифікатори здатні змінити характер каталітичної активності каталізатору. В змішаних каталізаторах можливе утворення нових, більш активних сполук, при цьому їх властивості не є сумою властивостей його компонентів. До числа модифікаторів можна віднести носії (трегери), які часто використовують у випадку дорогих металевих каталізаторів (Pt, Pd, Ni, Co). Роль носія полягає у підвищенні активної поверхні, зростанні термостійкості та механічної міцності каталізатору. В якості носіїв використовують алюмосилікати, оксиди алюмінію, хрому, активоване вугілля, пемзу та інші природні матеріали.

Великий вплив на властивості каталізатору чинить метод його отримання. Оскільки хімічна реакція відбувається на поверхні, то важливо отримати каталізатор з максимально розвиненою поверхнею, тобто з великою кількістю пор. Важливі також форма, розмір зерен каталізатору, оскільки саме від цього залежить питома продуктивність та гідравлічний опір шара каталізатору.

Розрізняють декілька типів промислових каталізаторів:

- 1) Осаджені (сольові, оксидні) – монолітні, таблетовані або порошкоподібні, формовані;
- 2) Каталізатори на носіях (сольові, оксидні, металеві) – зерняті, таблетовані, формовані;
- 3) Природні (силікати, алюмосилікати);
- 4) Плавлені (металеві, оксидні), у тому числі метали у вигляді дровових сіток, спіралей і таке інше;
- 5) Скелетні (металеві).

Методи отримання каталізаторів ділять на мокрі та сухі. Найбільше поширені мокрі методи, суть яких полягає в осадженні активної основи каталізатору у вигляді гелю чи водного розчину солі під дією різних осаджувателів, наприклад



При осадженні двох або більше гідроксидів з суміші солей готують прототовані, змішані або сольові каталізатори. Таким же методом отримують синтетичні носії.

На властивості каталізатору впливає вибір реагентів та ступінь їхньої чистоти. Активність і поруватість каталізатору залежать від



температури, швидкості осадження, концентрації розчинів, часу визрівання осаду, рН середовища. Структура каталізатору також залежить від наступної обробки гелю, що складається з відмивки, фільтрування, сушки та прожарювання. За цих операцій утворюються пори шляхом вилуджування домішків і видалення вологи. Потім каталізатору надають потрібну форму, оскільки при прожарюванні сухого гелю утворюється моноліт, який далі потребує подрібнення до необхідних розмірів. Для отримання порошоків або спеціально подрібнених матеріалів використовують формування у вологому стані чи таблетування. Каталізатори на носіях готують методом насичення, коли носій у певній формі насичують декілька разів водним розчином солі, або іншою речовиною, доти не буде досягнуто потрібного вмісту компонентів, після чого здійснюють фільтрацію, сушку та прожарювання.

Сухим методом отримують плавлені каталізатори (оксидні та металеві), а також одержують дисперговані каталізатори шляхом термічного розпаду їхніх солей.

Особливо слід визначити групу скелетних каталізаторів, з яких частіше за все використовують нікель Реня. Його отримують вилуджуванням нікель-алюмінієвого сплаву зі співвідношенням 50:50 надлишком гарячого NaOH, при цьому весь алюміній видаляється зі сплаву, а залишається губчаста (скелетна) маса нікелю, яку слід зберігати під шаром інертної рідини. Більш перспективним вважається каталізатор Бага, який отримують тим же методом, але вилуджують алюміній лише з поверхнього шару, що дозволяє потім регенувати його шляхом подальшого вилуджування алюмінію у глибоких шарах.

Важливою характеристикою каталізатору є питома площа поверхні віднесена до одиниці кількості каталізатору. Її визначають шляхом адсорбції або газохроматографічним методом. Усі фізичні характеристики каталізатору обов'язково містяться в паспорті промислового каталізатору.

#### 4.2.2 Теорія гетерогенного каталізу

Перша теорія гетерогенного каталізу припускала утворення проміжних сполук між реагентом і каталізатором, наприклад гідридів металів при гідруванні або вищих оксидів при окисленні. Втім такі сполуки виявлені не були і тому ця теорія не стала переважною, але і відкинути її повністю не має сенсу.

Більш широке розповсюдження получили адсорбційні теорії гетерогенного каталізу, які мають ряд різновидів. В основі цих теорій лежить уява про первинну адсорбцію реагентів на поверхні каталізатору. За умов фізичної адсорбції, що викликана силами Ван-дер-Ваальса з невеликим виділенням тепла, активування реагентів майже не відбувається. В той час як активована адсорбція протікає з виділенням великої кількості тепла ( $\approx 20$  ккал/моль) і потребує подолання певного активаційного бар'єра,

що свідчить про глибоку взаємодію реагенту з поверхнею каталізатору (хемосорбція). Таким чином, фізичну адсорбцію можна відобразити як  $A \dots K$ , а хемосорбцію  $A^* \rightarrow K$ , де  $A^*$  – активована молекула реагенту або реакційна частка, отримана з неї.

Механізм активування реагенту на активному центрі більш зрозумілий для гетерогенного каталізу іонних реакцій. Каталізатори кислотного типу мають великі значення  $h_0$  і  $H_0$ , тому можуть дезактуватися лугами ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{NH}_3$ ) і за кількістю адсорбованого аміаку та теплоті його адсорбції можливо визначити кількість активних центрів та їх розподіл за енергією сорбції і активності. Для протонних гетерогенних каталізаторів ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) можна говорити лише за протонні (бренстедовські) активовані центри, тоді як на оксидних чи солевих каталізаторах мають місце апротонні (льюїсовські) активні центри, що з'являються за рахунок дефіциту електронів на атомах, наприклад на атомах алюмінію. Відносна кількість активних центрів різного типу залежить від багатьох факторів, у тому числі від температури прожарювання каталізатору. Роль кислотних активних центрів при іонному каталізі доведена кореляційним аналізом та спектральним методом. В гетерогенному каталізі гомолітичних реакцій існує багато не зрозумілого, але у ряді випадків вдалося віднайти кореляцію між активністю каталізатору і міжатомною відстанню в його кристалевій решітці.

Інші теорії каталізу засновані на одноточечній хемосорбції реагентів. Ф. Волькенштейн для пояснення каталіза гомолітичних реакцій використовує зонну теорію напівпровідників та розглядає активні центри як локальні рівні енергії нейтрального, донорного (вільний електрон) чи акцепторного (дірка) типу. Адсорбовані частки також вважаються домішками, що викликають появу відповідних домішкових енергетичних рівень. У разі взаємодії часток з активним центром утворюються поверхневі радикали або іон-радикали, які пов'язані з поверхнею слабким одноелектронним або сильним двоелектронним зв'язком



В реакції приймають участь лише молекули або частки, які знаходяться у певних формах зв'язку з поверхнею.

Більш перспективною є теорія електронного каталізу, яка базується на будові центральних атомів (іонів) кристалевій решітці каталізатору. Більшість каталізаторів являють собою атоми перехідних металів, які мають незавершені d-електронні орбіталі. Внаслідок перекриття s, p- і d- орбіталей у кристалах металів утворюються складні валентні зони, при цьому частка зв'язків здійснюється за рахунок неспарених d-електронів, що обумовлено відсотком d-стану. В деяких

випадках каталітична активність корелюється з відсотком d-стану, оскільки d-орбіталі мають високу здібність до комплексоутворення, а механізм сорбції і активування реагенту легко пояснюється утворенням донорно-акцепторного зв'язку з активним центром, який здійснюється шляхом «втягування» електронів реагенту в решітку каталізатору. В ненасичених сполуках утворюються  $\pi$ -комплекси, а каталізатор називають  $\pi$ -активуєчим, а в інших випадках – за рахунок окиснено-відновленого перетворення і каталізатори називають  $\sigma$ -активуєчими.

#### 4.2.3 Основи кінетики гетерогеннокаталітичних реакцій

В загальному випадку гетерогеннокаталітичний процес протікає через чергу послідовних стадій, які відрізняються за механізмом:

- 1) дифузія реагентів з потоку до зовнішньої поверхні зерен каталізатору;
- 2) дифузія реагентів до внутрішньої поверхні зерен каталізатору (до порів);
- 3) адсорбція реагентів на поверхні;
- 4) хімічна реакція;
- 5) десорбція продуктів реакції з поверхні каталізатору;
- 6) дифузія продуктів з внутрішньої поверхні зерен каталізатору;
- 7) дифузія продуктів з зовнішньої поверхні зерен у потік.

Кожна з цих стадій може бути лімітуючою і, таким чином, кінетичні закономірності можуть контролюватися законами дифузії чи адсорбції, хімічної кінетики чи їх сукупністю, тому кінетика гетерогенного каталізу має свої особливості.

Відрізняють кінетичні та дифузійні області протікання гетерогеннокаталітичних процесів. У першій загальну швидкість процесу визначає хімічна реакція (або хемосорбція реагентів), в другій – дифузія реагентів. Більш детально відрізняють чотири області:

- 1) зовнішньодифузійна – швидкість процесу в цілому визначається швидкістю дифузії реагентів з потоку до зовнішньої поверхні зерна каталізатору (або дифузії продуктів реакції від поверхні в потік);
- 2) внутрішньодифузійна – процес лімітує дифузія реагентів від зовнішньої поверхні зерна каталізатору до внутрішньої (або навпаки для продуктів реакції);
- 3) зовнішньокінетична – лімітується самою хімічною реакцією на зовнішній поверхні зерна каталізатору. Це імовірно, якщо її швидкість більше швидкостей стадій 2 або 6, але значно нижча стадій 1 або 7;
- 4) внутрішньокінетична – визначається швидкістю хімічної реакції, яка протікає і на внутрішній поверхні зерна каталізатору, що імовірно, якщо хімічна реакція значно повільніша ніж зовнішня та внутрішня дифузії.

Чіткі границі між цими областями відсутні і місця перехрещування

називають перехідними областями, в яких містяться закономірності різних областей.

Для гомолітичних реакцій хімічна кінетика будується на законі діючих мас, тоді як у випадку гетерогенного каталізу – на законі діючих поверхонь, згідно якому швидкість хімічної реакції прямопропорційна двохмірній (поверхневій) концентрації реагентів  $\eta_i$  в моль/м<sup>2</sup>. За умови мономолекулярної реакції лімітуючою стадією може бути перетворення речовини на одному активному центрі поверхні каталізатору чи взаємодія речовини з вільним, сумісним з ним, активним центром. Таким механізмам відповідають кінетичні рівняння:

$$r_s \approx k_s \cdot \eta_i \quad (4.73)$$

$$r_s \approx k_s \cdot \eta_i \cdot \eta_0 \quad (4.74)$$

де  $r_s$  і  $k_s$  – швидкість та константа швидкості, віднесені до одиниці поверхні каталізатору;

$\eta_0$  – поверхнева концентрація вільних активних центрів. Для біомолекулярних реакцій також імовірні варіанти:

1) сорбовані обидва реагенти, які взаємодіють один з одним в активованому стані:

$$r_s = k_s \cdot \eta_A \cdot \eta_Y \quad \text{або} \quad r_s = k_s \cdot \eta_A^2 \quad (4.75)$$

2) сорбований лише один з реагентів, активації якого достатньо для реакції з налітаючою з об'єму молекулою другого реагенту

$$r_s = k_s \cdot \eta_A \cdot C_Y \quad (4.76)$$

де  $C_Y$  – концентрація речовини в об'ємі, пов'язана з парціальним тиском і для ідеальних газів становить  $P_i = C_i RT$ .

Оскільки величина робочої поверхні каталізатору у більшості випадків невідома, краще віднести швидкість реакції та її константу до одиниці маси каталізатору (але не насипного об'єму). Якщо на одиниці поверхні каталізатору є "n" активних центрів, кожен з яких здатен адсорбувати одну молекулу реагенту, і поділити n на число Авогадро  $N$  то отримаємо максимальну сорбційну здатність одиниці поверхні каталізатору  $n/N$  в моль/м<sup>2</sup>. Але, зазвичай, речовиною зайнята лише частка поверхні  $\theta_i$  (в долях одиниці), тому концентрація її на одиниці поверхні буде дорівнювати

$$\eta_i = \frac{n}{N} \cdot \theta_i, \quad (4.77)$$

а множенням на питому площу поверхні каталізатору  $S$  (м<sup>2</sup>/г) отримаємо концентрацію сорбованої речовини, розрахованої на одиницю маси каталізатору (в моль/г). Тоді швидкість буде мати вираз

$$r = r_S S = k\Pi \left( \frac{n}{N} S \theta_i \right)^{n_i}, \quad (4.78)$$

де  $(n/N)S$  – сорбційна ємкість одиниці кількості каталізатору, моль/г;  
 $k$  – істина константа швидкості гетерогеннокаталітичної реакції, віднесена до одиниці кількості каталізатору, і має одиницю вимірювання  $[\text{моль}^{1-\sum n_i} \cdot \text{г}^{\sum n_i - 1} \cdot \text{с}^{-1}]$ .

Враховуючи, що  $n/N$  і  $S$  є постійними величинами, їх можна ввести в значення константи  $k$  і надалі кінетичне рівняння використовувати у вигляді

$$r = k' \Pi (S_i \theta_i)^{n_i} = k'' \Pi \theta_i^{n_i}, \quad (4.79)$$

Оскільки значення  $\theta_i$  експериментальним шляхом не визначається, то її потрібно замінити на  $C_i$  ( або  $P_i$  ) одним з існуючих методів.

#### 4.2.4 Кінетична область гетерогенного каталізу (використання ізотерм адсорбції)

Коли хімічна реакція на поверхні протікає значно повільніше, ніж інші стадії, то можливо вважати, що встигає встановлюватися адсорбційна рівновага. Тоді для виразу поверхневих концентрацій реагентів через їхні концентрації чи парціальний тиск користуються ізотермами адсорбції. Одна з них – ізотерма Ленгмюра, яка використовується для мономолекулярного шару на енергетично однорідній поверхні

$$\theta_i = \frac{b_i C_i}{1 + \sum b_j C_j}, \quad (4.80)$$

де  $b$  – адсорбційні коефіцієнти;  
 $\sum b_j C_j$  – сума добутоків концентрацій на відповідні адсорбційні коефіцієнти.

Після введення значення  $\theta_i$  в рівняння знаходимо залежність швидкості від концентрації реагенту.

1) Мономолекулярна реакція  $A \rightarrow B + Z$ .

Для такої реакції за умови лімітуючої стадії перетворення на одному активному центрі, швидкість має вираз

$$r = k\theta_A = \frac{k b_A C_A}{1 + b_A C_A + b_B C_B + b_Z C_Z} = k_{\text{еф}} \frac{C_A}{1 + b_A C_A + b_B C_B + b_Z C_Z} \quad (4.81)$$

При незначному заповненні поверхні – при низьких температурах або адсорбційних коефіцієнтах (область ізотерми Генрі) – усіма додатками в знаменнику можна знехтувати порівняно з 1 і тоді

$$r = kb_A C_A = k_{\text{еф}} C_A \quad (4.82)$$

тобто спостерігаємий порядок співпадає з молекулярністю реакції.

Для початкових швидкостей або за умов слабкої адсорбції продуктів реакції

$$r = kb_A \frac{C_A}{1 + b_A C_A} = k_{\text{еф}} \frac{C_A}{1 + b_A C_A} \quad (4.83)$$

і спостерігається дрібний порядок по речовині А.

Коли лімітуючою стадією є взаємодія сорбованої речовини з вільними активними центрами, то їхню долю можна визначити за допомогою рівняння

$$\theta_o = 1 - \frac{\sum b_j C_j}{1 + \sum b_j C_j} = \frac{1}{1 + \sum b_j C_j} \quad (4.84)$$

Тоді

$$r = k\theta_o\theta_A = \frac{kb_A C_A}{(1 + \sum b_j C_j)^2} = k_{\text{еф}} \frac{C_A}{(1 + \sum b_j C_j)^2} \quad (4.85)$$

2) Бімолекулярна реакція  $A + Y \rightarrow B$

Якщо відбувається хемосорбція обох реагентів, то поверхневу концентрацію кожного з них визначають за допомогою ізотерм адсорбції Ленгмюра, а потім шляхом множення отримують кінетичне рівняння:

$$r = k\theta_A\theta_Y = \frac{kb_A b_Y C_A C_Y}{(1 + \sum b_j C_j)^2} = k_{\text{еф}} \frac{C_A C_Y}{(1 + b_A C_A + b_Y C_Y + b_B C_B)^2} \quad (4.86)$$

За умови, що один з реагентів вилітає з об'єма, отримаємо

$$r = k\theta_A\theta_Y = \frac{kb_A b_Y C_A C_Y}{1 + \sum b_j C_j} = k_{\text{еф}} \frac{C_A C_Y}{1 + b_A C_A + b_Y C_Y + b_B C_B} \quad (4.87)$$

При помітній адсорбції продуктів спостерігається самогальмування реакції, а при сорбції реагентів – змінна та дрібна залежність швидкості реакції від їхньої концентрації. В області ізотерми Генрі рівняння має вид

$$r = k_{\text{еф}} C_A C_Y \quad (4.88)$$

В усіх рівняннях  $k_{\text{еф}}$  містить у собі адсорбційні коефіцієнти, температурна залежність яких пов'язана з теплотою адсорбції  $\lambda$

$$b_i = b_{i,o} e^{\lambda/RT}, \quad (4.89)$$

тому швидкість гетерогеннокаталітичних реакцій має складну залежність від температури.

#### 4.2.5 Зовнішньодифузійна та перехідна з нею області

У реальних умовах більш повільною стадією може бути перенос речовини з потоку до зовнішньої поверхні зерна каталізатору (або продуктів реакції від неї у потік). Кінетика процесу у цьому випадку буде визначатися не швидкістю хімічної реакції, а швидкістю масопередачі, яка в умовах стаціонарності має рівняння

$$r_D = \beta(C_f - C_p) \quad (4.90)$$

де  $\beta = D/\delta$  – коефіцієнт масопередачі;

$\delta$  – товщина граничного дифузійного шару;  $D$  – коефіцієнт дифузії;

$C_f$  і  $C_p$  – відповідні концентрації у потоці та коло поверхні твердого тіла.

При сумісному впливі зовнішньої дифузії і хімічної кінетики загальне рівняння швидкості може бути отримане, виходячи з безперервності потоку у стаціонарних умовах: на поверхні каталізатору здатна прореагувати тільки та кількість речовини, котра буде підведена до неї внаслідок масопередачі з потоку, тобто  $r_D = r_S$ . Для реакції першого порядку  $A \rightarrow B$  в області невеликих заповнень поверхні (область Генрі)

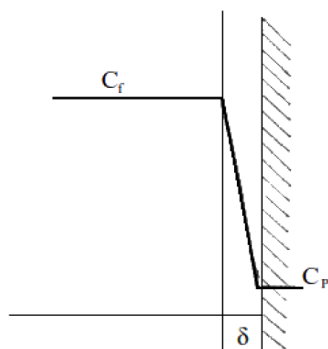


Рисунок 28 – Діаграма концентрацій при спільному впливі хімічної кінетики і дифузії

$$\beta(C_f - C_p) = kC_p \quad (4.91)$$

і на підставі цього визначаємо при поверхневу концентрацію, яку не можливо визначити експериментальним шляхом:

$$C_p = \frac{\beta C_f}{\beta + k} \quad (4.92)$$

Отримане значення підставляємо у рівняння швидкості хімічної реакції та отримуємо вираз

$$r_s = \frac{k\beta}{\beta + k} C_f = \frac{1}{\frac{1}{\beta} + \frac{1}{k}} C_f = k^* C_f \quad (4.93)$$

де спостерігаєма константа швидкості дорівнює зворотній величині суми хімічного і диференційного опору

$$\frac{1}{k^*} = \frac{1}{\beta} + \frac{1}{k} \quad (4.94)$$

Розглянемо два приватні випадки:

1)  $\beta \gg k$ , що приводить до  $k^* = k$  і  $r = k C_f$ . Таким чином, швидкість процесу визначається швидкістю хімічної реакції на поверхні зерна каталізатору, тобто у зовнішньокінетичній області, для якої

$$C_p = \frac{\beta C_f}{\beta + k} = k C_f \quad (4.95)$$

2)  $k \ll \beta$ , що дає  $k^* = \beta$  і

$$r_s = \beta C_f \quad (4.96)$$

тобто загальна швидкість процесу визначається масопередачею реагенту з потоку до зовнішньої поверхні каталізатору, а це саме і є зовнішньодифузійна область, для якої

$$C_p = \frac{\beta C_f}{\beta + k} \approx 0 \quad (4.97)$$

За умови взаємодії двох реагентів рівняння залишається вірним, оскільки масопередача лімітована підведенням одного з реагентів, який має найменший коефіцієнт дифузії, або концентрацію. Завдяки цьому, спостерігаємий порядок хімічної реакції завжди залишається першим.

Теоретичний розрахунок коефіцієнту масопередачі імовірний лише для самих простих випадків, тому частіше користуються різними напівемпіричними співвідношеннями, отриманими за допомогою теорій розмірностей та подоби.

З практичної точки зору зовнішньодифузійна область є найбільш невідгодною для здійснення гетерогенної реакції, оскільки працює лише зовнішня поверхня каталізатору, а тому не повністю використовується. З цієї причини, для неї рекомендовані непористі каталізатори але з великою зовнішньою поверхнею – плавлені каталізатори у вигляді проволочних сіток та стружок.

#### 4.2.6 Внутрішньодифузійна та перехідна з нею області

Ця область має більше практичне значення і лімітуючою стадією є перехід речовини всередину зерна каталізатору.



Масопередача всередині пористого твердого зерна описується більш складними закономірностями. Внутрішня поверхня каталізатору, утворена стінками пор та капілярів, визначається їхніми розмірами та залежить від метода отримання каталізатору. У крупнопористих каталізаторах з  $R \geq 1000 \text{ \AA}$  імовірна лише молекулярна дифузія. У вузьких порах з  $R \leq 1000 \text{ \AA}$ , тобто порівняних з довжиною вільного пробігу молекул, механізм переносу змінюється, оскільки виникає кнудсенівська течія, при якій швидкість переносу знижується через зіткнення молекул зі стінками пор. У цьому випадку коефіцієнт дифузії прямо пропорційний радіусу пор

$$D = \frac{2}{3} R \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (4.98)$$

При  $l = 10^{-3} \text{ см}$  ( $l$  – довжина вільного пробігу молекул) речовина в усіх порах буде переноситися згідно кнудсенівському механізму.

У реальних каталізаторів існують обидві форми переносу, тому коефіцієнт внутрішньої дифузії визначають, головним чином, експериментальним шляхом.

При розгляді впливу масопередачі всередині зерна каталізатору на кінетику гетерогеннокаталітичних процесів припускали, що перенос речовини всередині зерна каталізатору характеризується певним ефективним коефіцієнтом внутрішньої дифузії  $D^*$ , який не залежить від концентрації та відстані від поверхні каталізатору, тобто відсутній градієнт температури всередині пор. При аналізі балансу речовин на протязі реакції припускали, що вона протікає в області Генрі, тобто  $r = k_s C_n$  ( $n$  – порядок реакції).

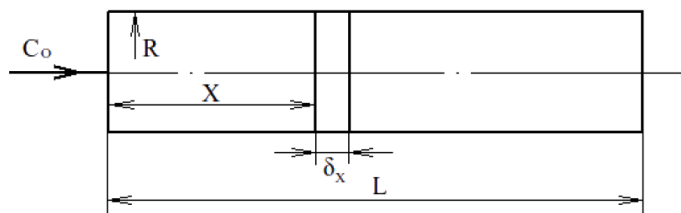


Рисунок 29 – Схема пори каталізатору

Оскільки при дифузії одночасно протікає хімічна реакція, то швидкість руху потоків через два поперечних перерізи не однакова та їхня різниця становить

$$\pi R^2 D^* \left( \frac{dC}{dx} \right)_x - \pi R^2 D^* \left( \frac{dC}{dx} \right)_{x+\delta x} = \pi R^2 D^* \frac{d^2 C}{dx^2} \delta x \quad (4.99)$$

Ця величина дорівнює швидкості реакції на елементі поверхні

однієї пори  $2\pi R\delta X$ . Тоді

$$\delta r_S = k_S C^n \cdot 2\pi R \delta x = \pi R^2 D^* \frac{d^2 C}{dx^2} \delta x, \quad (4.100)$$

$$RD^* \frac{d^2 C}{dx^2} = 2k_S C^n \quad (4.101)$$

При вирішенні цього диференційного рівняння для  $n = 1$  виділяється величина

$$L \sqrt{\frac{2k_S}{D^* R}} = h_1, \quad (4.102)$$

що має назву модуль Тіле, який залежить від характеристики каталізатору ( $R$ ,  $L$ ), хімічної реакції ( $k_S$ ), та коефіцієнту внутрішньої дифузії  $D^*$ , що залежить від природи речовини і діаметру пор. Модуль Тіле пов'язаний з концентрацією речовини у глибині пор та відстанню від зовнішньої поверхні  $X$ . З рисунку 30 видно, що концентрація знижується з відстанню тим сильніше, чим більше значення модуля Тіле, тобто чим швидше протікає реакція та повільніше йде внутрішня дифузія, чим менший радіус пор та більше їхня довжина. Для реакції першого порядку ступінь використання внутрішньої поверхні каталізатору або фактор ефективності  $f_1$  має вираз

$$f_1 = \frac{r_i}{r_0} = \frac{\pi R^2 D^* C_0}{L \cdot 2\pi R L k_S C_0} h_1 \text{th}(h_1) = \frac{1}{h_1} \text{th}(h_1) \quad (4.103)$$

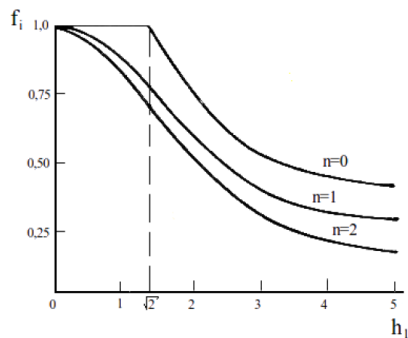
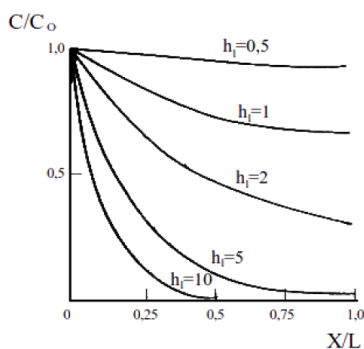


Рисунок 30 – Залежність концентрації реагенту в середині пори для реакції першого порядку ( $n$ ) від модуля Тіле  
 Рисунок 31 – Залежність фактору ефективності для реакції різних порядків ( $n$ ) від модуля Тіле

Із залежності  $f_1$  від  $h_1$  (рисунок 31) видно, що при  $h_1 < 1$

внутрішня поверхня працює з високою ефективністю, яка знижується для більш швидких реакцій та катализаторів, що мають довгі і вузькі пори. Таким чином, швидкість реакції в одиничній порі у загальному випадку дорівнює

$$r_i = r_0 f_n = 2\pi RL k_S C_0^n f_n \quad (4.104)$$

Для одиниці маси це рівняння

$$r = k_S S C_0^n f_n = \frac{2V_{mm}}{R} k_S C_0^n f_n \quad (4.105)$$

$$m = S / 2\pi RL, \quad (4.106)$$

де  $S$  – питома площа поверхні,  $\text{м}^2$ ;

$V_{mm}$  – питомий об'єм пор,  $\text{м}^3/\text{г}$

і тоді

$$S = V_{mm} \frac{2\pi RL}{\pi R^2 L} = \frac{2V_{mm}}{R} \quad (4.107)$$

При однакових питомих поверхнях пор та розмірах зерен катализатора константа швидкості, що спостерігається, може по різному залежить від радіуса пор. При широких порах, коли протікає молекулярна дифузія, яка не залежить від розмірів, швидкість реакції зворотно пропорційна  $\sqrt{\quad}$  із середнього радіуса пор.

Швидкість реакції любого порядку буде мати вираз

$$r = \frac{2V_{mm}}{a} \sqrt{\frac{Sk_S D^*}{2(nM1)V_{mm}}} C_0^{(nM1) \cdot 2} = \frac{\sqrt{2}}{a} \sqrt{\frac{kD^*}{nM1}} V_{mm} C_0^{(nM1) \cdot 2} \quad (4.108)$$

де  $a$  – розмір зерна,

$k$  – константа швидкості хімічної реакції, що віднесена до одиниці маси катализатора.

З цього видно, що, на відміну від внутрішньокінетичної області, тут швидкість реакції, при інших рівноцінних умовах, зворотно пропорційна визначаючому розміру “ $a$ ” зерна катализатора, та за умови  $a = \text{const}$  швидкість пропорційна кореню квадратному з питомого об'єму пор. Саме все це дозволяє відрізнити внутрішньодифузійну область гетерогенного каталізу від інших.

При зменшенні розмірів зерна катализатора, збільшенні радіуса пор або зниженні константи швидкості, порівняно з коефіцієнтом дифузії, концентрація речовини у глибині зерна не буде дорівнювати 0, зростатиме фактор ефективності і реакція перейде в область проміжну між внутрішньодифузійною та внутрішньокінетичною, в якій працюють більшість

промислових каталізаторів. Для внутрішньокінетичної області характерні умови:

$$h_n \leq \sqrt{2}, \text{ тобто } \frac{\sqrt{R}}{a} \geq \sqrt{\frac{k_s C_0^{n-1}}{D^*}} \quad (4.109)$$

Таким чином, переходу в цю область сприяють зменшення розмірів зерна каталізатору та збільшення радіуса пор. Коли концентрація речовини уздовж довжини пори знижується до 0 значно швидше, існує область, перехідна між внутрішньодифузійною та зовнішньокінетичною. Для зовнішньокінетичної області характерні умови:

$$h_n \gg 1 \text{ або } \frac{\sqrt{R}}{a} \ll \sqrt{\frac{k_s C_0^{n-1}}{D^*}} \text{ і } k_s \ll \beta \quad (4.110)$$

Таким чином, при зниженні радіусів пор та збільшенні розмірів зерна каталізатору більше імовірно є перехід процесу у зовнішньокінетичну область, яка при  $k_s \approx \beta$  переходить у проміжну між зовнішньокінетичною і зовнішньодифузійною область, а потім у зовнішньодифузійну.

### Контрольні запитання

1. Які процеси відносяться до гетерогеннокаталітичних?
2. Що таке модифікатори?
3. Які фактори відрізняють кінетику гетерогеннокаталітичних реакцій?
4. Який закон використовується при опису процесу, що протікає у дифузійній області?

### 4.3 Гетерофазні реакції

У гетерофазних процесах (система газ – рідина чи рідина – рідина) один з реагентів і (або) каталізатор містяться у рідкій фазі, а другий або обидва реагенти присутні у газовій фазі чи іншій рідкій фазі, що не змішується з першою. Прикладом служать реакції сульфурвання, нітрування ароматичних сполук та інші. Значно поширені реакції у системах газ – рідина, що мають назву барботажних процесів, до яких належать рідинно-фазне хлорування, окиснення, алкілування ароматичних сполук та інші.

Особливістю протікання гетерофазних реакцій є необхідність переносу речовини з однієї фази в іншу за рахунок масопередачі, одночасно з якою відбувається сама хімічна реакція. Залежно від відносних швидкостей масопередачі і хімічної реакції існують декілька областей протікання реакцій: кінетична, коли найбільш повільною є хімічна реакція; дифузійна,

коли повільним є процес переносу речовини; перехідна область, яка характеризується порівнятними швидкостями хімічної реакції та масопередачі.

### 4.3.1 Масопередача за відсутності хімічної реакції

Швидкість стаціонарної дифузії через одиницю поверхні в одиницю часу описується законом Фіка

$$r_D = -D \frac{dC}{dx}, \quad (4.111)$$

де  $D$  – коефіцієнт молекулярної дифузії,  $m^2/c$ ;  
 $dC/dx$  – градієнт концентрацій у напрямку дифузійного потоку.

Відносно двохфазних систем газ – рідина або рідина – рідина більш сприятна двохплівкова модель масопередачі, згідно якої до поверхні контакту фаз примикають з обох сторін нерухомі плівки відповідних фаз. В них масопередача відбувається шляхом стаціонарної молекулярної дифузії, а в об'ємі фаз – за рахунок швидкої конвективної або турбулентної дифузії. Весь дифузійний опір процесу масопередачі зосереджується у двох граничних плівках, при цьому визнають, що на границі розділу фаз встановлюється рівновага між концентраціями сполук (або концентрацією та парціальним тиском).

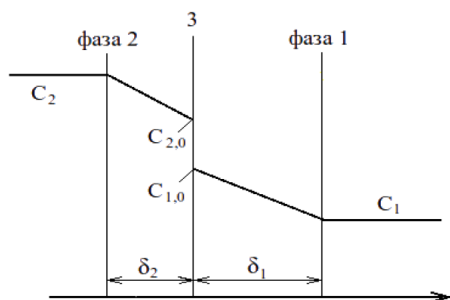


Рисунок 32 – Профіль концентрацій реагентів у поверхні контакту фаз згідно двохплівкової теорії

У такої фізичної моделі міжфазної масопередачі є ряд недоліків, втім вона достатньо проста і дає загалом вірний вираз процесу. Згідно теорії (рис. 32) концентрації сполук змінюються лише у граничних

плівках товщиною  $\delta_1$ ,  $\delta_2$ . За відсутності хімічної реакції і стаціонарним станом масопередачі ці зміни, за умови безперервності дифузійного потоку, повинні бути лінійними. При використанні рівняння Фіка до кожної граничної плівки отримаємо

$$r_D = -\frac{D}{\delta} \Delta C = -\beta k \Delta C \quad (4.112)$$

де  $D/\delta$  – коефіцієнт масовіддачі для кожної з фаз,  $m/c$ ;

$\Delta C$  – різниця концентрацій по різні сторони плівки, що є рушійною силою дифузії.

За відсутності хімічної реакції дифузійні потоки через обидві плівки дорівнюють один одному, тобто

$$\beta_2(C_2 - C_{2,0}) = \beta_1(C_{1,0} - C_1) \quad (4.113)$$

де  $\beta_1$  і  $\beta_2$  – коефіцієнти масовіддачі для першої та другої фаз.

Якщо друга фаза виявляється газовою, то

$$\beta_2'(P_2 - P_{2,0}) = \beta_1(C_{1,0} - C_1) \quad (4.114)$$

де  $\beta_2'$  – коефіцієнт масообміну, що має вираз через парціальний тиск та пов'язаний з  $\beta_2$  співвідношенням

$$\beta_2' = \frac{\beta_2}{RT} \quad (4.115)$$

На границі розподілу фаз утворюється рівновага для системи рідина-газ, яка має вираз за законом Генрі

$$P_{2,0} = HC_1, \quad (4.116)$$

де  $H$  – коефіцієнт Генрі.

У випадку двох рідин, що не змішуються, рівновага визначається за законом розчинності

$$C_{2,0} = \gamma C_{1,0}, \quad (4.117)$$

де  $\gamma$  – коефіцієнт розчинності, що не має одиниці вимірювання.

На підставі вирішення цих рівнянь визначають невідомі значення  $C_{2,0}$  ( $P_{2,0}$ ) або  $C_{1,0}$ :

$$\beta_2(C_2 - \gamma C_{1,0}) = \beta_1(C_{1,0} - C_1) \quad C_{1,0} = \frac{\beta_1 C_1 + \beta_2 C_2}{\beta_1 + \gamma \beta_2} \quad (4.118)$$

тоді

$$r_D = \beta_1(C_{1,0} - C_1) = \beta_1 \left( \frac{\beta_1 C_1 + \beta_2 C_2}{\beta_1 + \gamma \beta_2} - C_1 \right) = \beta_1 \left( \frac{\beta_2 C_2 - \gamma \beta_2 C_1}{\beta_1 + \gamma \beta_2} \right) \quad (4.119)$$

або

$$r_D = \frac{1}{\frac{\gamma}{\beta_1} + \frac{1}{\beta_2}} (C_2 - \gamma C_1) = \frac{1}{\frac{1}{\beta_1} + \frac{1}{\gamma \beta_2}} \left( \frac{C_2}{\gamma} - C_1 \right), \quad (4.120)$$

а для системи газ – рідина

$$r_D = \frac{1}{\frac{H}{\beta_1} + \frac{1}{\beta_2}} (P_2 - HC_1) = \frac{1}{\frac{1}{\beta_1} + \frac{1}{H\beta_2}} \left( \frac{P_2}{H} - C_1 \right) \quad (4.121)$$

а для системи газ-рідина

$$r_D = \frac{1}{\frac{H}{\beta_1} + \frac{1}{\beta_2}} (P_2 - HC_1) = \frac{1}{\frac{1}{\beta_1} + \frac{1}{H\beta_2}} \left( \frac{P_2}{H} - C_1 \right) \quad (4.121)$$

В обох рівняннях дифузійний потік дорівнює добутку коефіцієнту масопередачі на рушійну силу процесу. При цьому зворотна величина коефіцієнту масопередачі, тобто загальному опіру, дорівнює сумі дифузійних опорів в обох граничних плівках:

$$\frac{1}{\beta} = \frac{1}{\beta_1} + \frac{1}{\gamma \beta_2} = \frac{1}{\beta_1} + \frac{1}{H\beta_2} \quad (4.122)$$

Іноді головний опір масопередачі скупчується в одній граничній плівці, зазвичай коли один з членів останнього рівняння значно перебільшує іншого. У таких випадках рівняння масопередачі спрощується:

$$r_D = \beta_1 \left( \frac{P_2}{H} - C_1 \right) = \beta_1 \left( \frac{C_2}{\gamma} - C_1 \right) \quad (4.123)$$

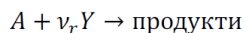
У попередніх рівняннях коефіцієнти та швидкості масопередачі відносили до одиниці поверхні контакту фаз, величина яких зазвичай невідома. Щоб віднести їх до одиниці об'єму, додають параметр  $f$  – питому поверхню контакту фаз  $f = S/V$ . При помноженні обох частин рівняння на  $f$  та позначенні  $rV = rDf$  і  $\beta V = \beta f$  отримаємо віднесення до одиниці об'єму і вид рівняння не зміниться. В цій формі їх легко використовувати для розрахунків масопередачі в гетерофазних системах за відсутності хімічної реакції. Питома поверхня контакту фаз залежить від інтенсивності змішування. В реакторах з мішалкою поверхня контакту фаз, за незмінних інших умов, пропорційна числу обертів мішалки у третьому ступені. У барботажних реакторах поверхня залежить від лінійної швидкості газу у вільному перерізі колони: при невеликому її значенні поверхня контакту фаз зростає прямопропорційно лінійній швидкості газу, але потім стає повільнішою.

Характерною рисою гетерогенних реакцій є також слабка залежність швидкостей та коефіцієнтів масопередачі від температури. Це

обумовлено збільшенням швидкості руху молекул і коефіцієнту молекулярної дифузії з температурою.

### 4.3.2 Дифузійна область за умови миттєвої хімічної реакції

За наявності дуже швидкої хімічної реакції



речовини дифундують назустріч одне одному і миттєво реагують всередині граничної плівки на деякій поверхні P, де їхні концентрації повинні дорівнювати 0 (рис. 33)

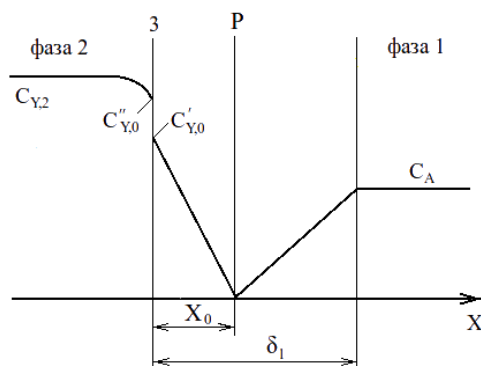


Рисунок 33 – Профіль концентрацій реагентів у поверхні контакту фаз при протіканні миттєвої хімічної реакції

При цьому не один з реагентів не може бути присутнім в об'ємі іншої фази. Враховуючи, що обидві фази є рідкими і реакція протікає у граничній плівці фази 1, де знаходиться речовина А, отримаємо рівність дифузійних потоків:

$$r_D = \frac{\beta_{Y,2}}{\nu_Y} (C_{Y,2} - C''_{Y,0}) = \frac{\beta_{Y,1}}{\nu_Y} (C'_{Y,0} - 0) \frac{\delta_1}{X_0} = \beta_{A,1} (C_{A,1} - 0) \frac{\delta_1}{\delta_1 - X_0} \quad (4.125)$$

$\beta_{Y,2}$ ,  $\beta_{Y,1}$ ,  $\beta_{A,1}$  належать відповідно до масопередачі речовин А та Y у граничних плівках першої та другої фази, а множники  $\delta_1/X_0$  та  $\delta_1/(\delta_1 - X_0)$  враховують, що реагентам доводиться подолати лише частку опору тієї граничної плівки, де протікає хімічна реакція. З рівняння визначають невідомі величини  $C''_{Y,0}$ ,  $C'_{Y,0}$  та  $X_0/\delta_1$ , які пов'язані між собою

$$C''_{Y,0} = \gamma C'_{Y,0} \quad (4.126)$$

Потім визначаємо положення поверхні P, де протікає хімічна реакція



(рис. 33)

$$\frac{X_o}{\delta_1} = \frac{\frac{1}{v_Y} C_{Y,2} - \frac{\beta_{A,1}}{\beta_{A,2}} C_{A,1}}{\frac{1}{v_Y} C_{Y,2} + \frac{\gamma \beta_{A,1}}{\beta_{Y,1}} C_{A,1}} \quad (4.127)$$

Це рівняння показує, що положення поверхні хімічної реакції змінюється залежно від співвідношення коефіцієнтів масовіддач (дифузії) та концентрації реагентів в об'ємі відповідних фаз. Коли

$$\frac{\beta_{Y,2}}{v_Y} C_{Y,2} \gg \beta_{A,1} C_{A,1} \quad \text{та} \quad \frac{1}{v_Y} C_{Y,2} \gg \frac{\delta_1 \beta_{A,1}}{\beta_{Y,1}} C_{A,1}, \quad (4.128)$$

$X_o/\delta_1$  прямує до 1 і фронт реакції поєднується з внутрішньою поверхнею граничної плівки рідкої фази 1. За умови

$$\frac{\beta_{Y,2}}{v_Y} C_{Y,2} = \beta_{A,1} C_{A,1} \quad \text{то} \quad \frac{X_o}{\delta_1} = 0 \quad (4.129)$$

і реакція протікає прямо на границі розподілу фаз, до того ж увесь дифузійний опір зосереджений у граничній плівці фази 2, а  $C_{A,1}$  має назву критичної концентрації хемосорбенту  $A$ .

За умови взаємної розчинності реагентів в обох фазах та при

$$\frac{\beta_{Y,2}}{v_Y} C_{Y,2} < \beta_{A,1} C_{A,1} \quad (4.130)$$

величина  $X_o/\delta_1$  стає негативною, що свідчить про зміщення зони хімічної реакції у граничну плівку фази 2. Якщо речовина  $A$  в ній не розчиняється, то фронт реакції залишається на поверхні розділу фаз, а дифузійний опір залишається незмінним і подальше збільшення  $C_{A,1}$  не повинне прискорювати реакцію, тобто не є корисним для інтенсифікації процесу. Підставив  $X_o/\delta_1$  в рівняння швидкості (4) отримаємо

$$r = \frac{\frac{1}{v_Y} \cdot \frac{C_{Y,2}}{\gamma} + \frac{\beta_{A,1}}{\beta_{Y,1}} C_{A,1}}{\frac{1}{\beta_{Y,1}} + \frac{1}{\gamma \beta_{Y,2}}} \quad (4.131)$$

Якщо друга фаза є газова, а реакція протікає в плівці рідини, то

$$r = \frac{\frac{1}{v_Y} \cdot \frac{P_{Y,2}}{H_Y} + \frac{\beta_{A,1}}{\beta_{Y,1}} C_{A,1}}{\frac{1}{\beta_{Y,1}} + \frac{1}{H_Y \beta'_{Y,2}}} \quad (4.132)$$

Рушійна сила процесу, яка виражена величиною в чисельнику, за умови миттєвої хімічної реакції суттєво зростає.

Якщо реагент  $A$  не розчиняється у фазі 2 і за умови

$$\frac{1}{v_Y} \beta_{Y,2} C_{Y,2} < \beta_{A,1} C_{A,1}, \quad (4.133)$$

рівняння та будуть невірними. У цьому випадку весь опір буде в плівці фази 2 (наприклад газовій), та швидкість процесу дорівнюватиме

$$r = \frac{1}{v_Y} \beta'_{Y,2} P_{Y,2} \quad (4.134)$$

Наведені рівняння можуть використовуватися для хімічних реакцій злюбими кінетичними рівняннями та порядками. Залежність швидкості реакції від температури буде такою ж, як для масопередачі у відсутності хімічної реакції.

### 4.3.3 Кінетична область гетерофазних реакцій

Коли масопередача протікає значно скоріше ніж хімічна реакція, то між концентраціями речовин в кожній фазі встигає встановитися термодинамічна рівновага, і загальна швидкість процесу буде залежати лише від швидкості самої хімічної реакції. Така область гетерофазних процесів називається кінетичною.

Якщо реагують дві речовини і одна з них (A) міститься у рідкій фазі 1, де її концентрація дорівнює  $C_{A,1}$ , а речовина Y – у іншій рідкій чи газовій фазі 2 з концентрацією  $C_{Y,2}$  (чи парціальним тиском  $P_{Y,2}$ ), то варто розглянути два головних випадки.

1. Реакція протікає лише в одній фазі, що є типовим для систем газ – рідина. Концентрація речовини Y, що розчинилась в рідкій фазі дорівнює

$$C_{Y,1} = \frac{P_{Y,2}}{H_Y} = \frac{C_{Y,2}}{v_Y} \quad (4.135)$$

Якщо реакція описується простим кінетичним рівнянням, то швидкість реакції, віднесеної до одиниці об'єму рідкої фази, де відбувається реакція, становить

$$r = k C_{A,1}^{n_A} C_{Y,1}^{n_Y} = k C_{A,1}^{n_A} \left( \frac{P_{Y,2}}{H_Y} \right)^{n_Y} = \frac{k}{H_Y^{n_Y}} C_{A,1}^{n_A} P_{Y,2}^{n_Y} = \frac{k}{v_Y^{n_Y}} C_{A,1}^{n_A} C_{Y,2}^{n_Y} \quad (4.136)$$

Сталу при даній температурі величину  $k/H^{n_Y}$  називають ефективною константою  $k_{\text{еф}}$  швидкості гетерофазної реакції. Вона відрізняється від звичайної константи швидкості тим, що враховує міжфазний розподіл речовини Y

Коефіцієнт Генрі (розчинності) залежить від температури

$$H_i = H_{i,0} e^{-Q/RT} \quad (4.137)$$

де  $Q$  – теплота розчинення.

Енергія активації дорівнює

$$E_{ef} = E - n_Y Q \quad (4.138)$$

У випадку газів теплота розчинення є позитивною, а розчинність їхня знижується з ростом температури, тоді як коефіцієнт Генрі збільшується. Тому ефективна енергія активації реакції в системі газ – рідина і залежність швидкості реакції від температури менша, ніж для тієї ж реакції, але проведеної у гомофазних умовах. Для систем рідина – рідина ці співвідношення можуть бути зворотними.

2. Реакція протікає в обох фазах, що частіше спостерігається для систем з двох рідин, що не змішуються. Припустимо, що  $V_1$  і  $V_2$  – об'єми фаз, в яких знаходиться основна кількість відповідних реагентів  $A$  та  $Y$  з концентраціями  $C_{A,1}$  і  $C_{Y,2}$ . Концентрація цих речовин в інших фазах в умовах рівноваги дорівнює

$$C_{A,2} = C_{A,1} v_A; \quad C_{Y,1} = \frac{C_{Y,2}}{v_Y} \quad (4.139)$$

Якщо віднести швидкість реакції до загального об'єму  $V = V_1 + V_2$ , то

$$V_r = C_{A,1} v_A; \quad C_{Y,1} = \frac{C_{Y,2}}{v_Y} \quad (4.140)$$

Визначимо долю першої фази від загального об'єму як  $\alpha$ , а долю другої фази відповідно  $1 - \alpha$  і тоді

$$r = -\alpha \frac{dC_{A,1}}{dt} - (1 - \alpha) \frac{dC_{A,2}}{dt} \quad (4.141)$$

Можна вважати, що кінетичні рівняння однакові для обох фаз, але константи швидкості будуть різними і дорівнювати відповідно  $k_1$  і  $k_2$ . За цими умовами отримаємо

$$\begin{aligned} r &= \alpha k_1 C_{A,1}^{n_A} C_{Y,1}^{n_Y} + (1 - \alpha) k_2 C_{A,2}^{n_A} C_{Y,2}^{n_Y} = \left[ \frac{\alpha k_1}{\gamma_Y^{n_Y}} + (1 - \alpha) k_2 \gamma_A^{n_A} \right] C_{A,1}^{n_A} C_{Y,2}^{n_Y} = \\ &= [\alpha k'_{ef} + (1 - \alpha) k''_{ef}] C_{A,1}^{n_A} C_{Y,2}^{n_Y} = k_{ef} C_{A,1}^{n_A} C_{Y,2}^{n_Y} \end{aligned} \quad (4.142)$$

Якщо визначити значення  $k_{ef}$  для декількох співвідношень об'ємів фаз, то отримані дані у координатах  $k_{ef} - \alpha$  повинні міститися на пряму лінію. При цьому відрізок на осі ординат (при  $\alpha = 0$ ) буде дорівнювати а відрізок на  $k''_{ef} = k_2 \gamma_A^{n_A}$ , осі ординат при  $\alpha = 1$  становить  $k'_{ef} = k_1 / \gamma_Y^{n_Y}$ . Коли реакція протікає лише в одній фазі (першій), то пряма лінія виходить з початку координат (пряма 1). Цим шляхом можна встановити долю участі кожної фази у хімічній реакції та знайти

значення кожної константи швидкості.

Кінетична область гетерофазних реакцій характеризується найвищою швидкістю процесу, що зумовлено відсутністю будь-яких дифузійних гальмувань, тому проведення реакцій саме у кінетичній або близьких до неї областях є оптимальним. Це імовірно для порівняно повільних хімічних реакцій, наприклад сульфування сульфатною кислотою, нітрування ароматичних сполук, гідрування та ін.

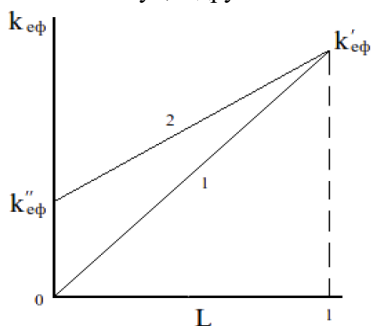


Рисунок 34 – Визначення ефективних констант швидкостей в кожній з фаз при протіканні гетерофазної реакції в кінетичній області

При дослідженні реакцій та використанні математичного опису попередньо слід переконатися, що реакція дійсно протікає у кінетичній області. Головними ознаками цього є незалежність швидкості реакції від інтенсивності перемішування реакційної маси, що дозволяє судити про відсутність дифузійного гальмування та встановленні рівноваги розподілу реагентів між фазами. Експериментально це визначається для систем з двох рідин, що не змішуються, шляхом зміни числа обертів мішалки. Для систем газ – рідина, якщо газ під час реакції не розбавляється (окислення киснем) швидкість подачі газу, при якій реакція більше не прискорюється, забезпечує кінетичну область.

Складніше, якщо концентрація газу в процесі реакції змінюється, то в цьому випадку необхідний такий надлишок газу, щоб реагувала лише його невелика частка.

#### 4.3.4 Перехідна область без урахування реакції у граничній плівці

Припустимо, що у випадку порівняних швидкостей масопередачі та хімічної реакції у граничних плівках хімічна реакція не протікає, або йде настільки повільно, що нею можна знехтувати. Припустимо, що реакція протікає лише у рідкій фазі 1, дифузійний опір дієвий тільки у граничній плівці цієї фази, а на границі розподілу фаз встановлюється рівновага. За умови швидкої конвективної дифузії або перемішування концентрація речовини  $Y$ , що перейшла у фазу 1, постійна в усьому об'ємі. Цим умовам відповідає рисунок

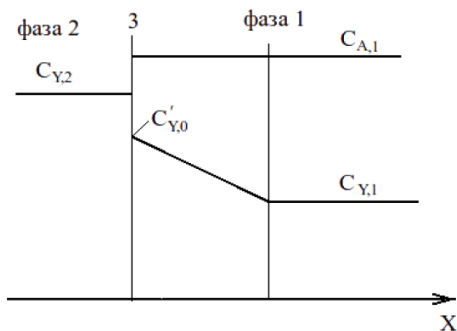


Рисунок 35 – Профіль концентрацій реагентів у поверхні контакту фаз при протіканні гетерофазної реакції в перехідній області без урахування хімічної реакції в прикордонній півці

У стаціонарному режимі швидкість дифузії  $r_D$  компонента  $Y$  з другої фази у першу повинна дорівнювати швидкості його перетворення за хімічною реакцією. Для одиниці об'єму фази 1 швидкість дифузії описується рівнянням

$$r_D = \beta_1 f \left( \frac{C_{Y,2}}{\gamma_Y} - C_{Y,1} \right) \quad (4.143)$$

При постійній концентрації або великому надлишку  $A$  у рідкій фазі реакція може мати різні порядки по речовині  $Y$ . Розглянемо три випадки:

1. Порядок реакції по  $Y$  дорівнює 1, що дає

$$\beta_1 f \left( \frac{C_{Y,2}}{\gamma_Y} - C_{Y,1} \right) = k C_{Y,1} \quad (4.144)$$

Визначаємо невідому концентрацію

$$C_{Y,1} = \frac{\beta_1 f}{k + \beta_1 f} \cdot \frac{C_{Y,2}}{\gamma_Y} \quad (4.145)$$

та підставляємо у рівняння і тоді

$$r = r_D = \beta_1 f \left[ \frac{C_{Y,2}}{\gamma_Y} - \frac{\beta_1 f}{k + \beta_1 f} \cdot \frac{C_{Y,2}}{\gamma_Y} \right] = \frac{1}{\frac{1}{k} + \frac{1}{\beta_1 f}} \cdot \frac{C_{Y,2}}{\gamma_Y} = \frac{1}{\frac{1}{k} + \frac{1}{\beta_1 f}} \cdot \frac{P_{Y,2}}{H_Y} \quad (4.146)$$

Ці рівняння показують залежність швидкості дифузії або спостерігаємій на опиті швидкості зникнення компонента  $Y$  з фази 2 від його концентрації (або парціального тиску) у цій фазі. Очевидно, що спостерігаємий процес буде описуватися рівнянням першого порядку відносно концентрації реагенту  $Y$ , що у даному випадку співпадає з порядком хімічної реакції. Ефективну константу описує вираз

$$\frac{1}{k_{\text{эф}}} = \frac{1}{k} + \frac{1}{\beta_1 f} \quad (4.147)$$

який відповідає правилу підсумовування опірив, згідно якому в даному

випадку загальний опір процесу складається з хімічного і дифузійного опірів. Їхня відносна роль змінюється залежно від  $k$  та  $\beta_1 f$ . При  $k \gg \beta_1 f$

$$\frac{1}{k_{\text{эф}}} = \frac{1}{k} + \frac{1}{\beta_1 f} \approx \frac{1}{\beta_1 f}, \quad \text{тобто} \quad k_{\text{эф}} \approx \beta_1 f, \quad (4.148)$$

і навпаки при  $k \ll \beta_1 f$

$$\frac{1}{k_{\text{эф}}} = \frac{1}{k} + \frac{1}{\beta_1 f} \approx \frac{1}{k} \quad \text{або} \quad k_{\text{эф}} \approx k. \quad (4.149)$$

Ці умови відповідають кінетичній і одному з приватних випадків дифузійної області (коли миттєва хімічна реакція протікає на внутрішній поверхні рідкої плівки). Доля кожної області та перехід з однієї в іншу залежить від питомої поверхні контакту фаз ( $f$ ). При невеликих значеннях  $f$  дифузійна область буде виявлятися не дивлячись на відносно великі коефіцієнти масопередачі і, навпаки, збільшення  $f$  приводить до переходу у кінетичну область навіть тоді, коли хімічна реакція протікає відносно швидко. Так, наприклад, при барботуванні газу скрізь рідину швидкість реакції (рисунок 36) спочатку лінійно зростає з підвищенням лінійної швидкості газу (дифузійна область), а потім ріст повільнішає (перехідний режим) та досягає постійної швидкості (кінетична область).

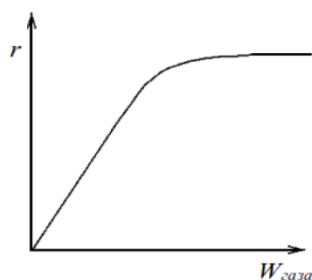


Рисунок 36 – Залежність швидкості реакції в рідкій фазі від лінійної швидкості газу у барботажному реакторі

2. Швидкість хімічної реакції не залежить від концентрації  $Y$ , або має місце нульовий порядок по цьому реагенту ( $r = k$ ). Тоді при порівнянні  $rD$  і  $r$  отримаємо

$$\beta_1 f \left( \frac{C_{Y,2}}{\gamma_Y} - C_{Y,1} \right) = k \quad C_{Y,1} = \frac{C_{Y,2}}{\gamma_Y} - \frac{k}{\beta_1 f}$$

$$r = r_D = \beta_1 f \left( \frac{C_{Y,2}}{\gamma_Y} - \frac{C_{Y,2}}{\gamma_Y} + \frac{k}{\beta_1 f} \right) = k \quad (4.150)$$

У цьому випадку швидкість поглинання  $Y$  з газової фази буде

постійним і дорівнюватиме швидкості хімічної реакції нульового порядку.

3. Швидкість реакції пропорційна квадрату концентрації  $Y$ :

$$r = kC_{Y,1}^2 \quad (4.151)$$

Порівнюючи  $r$  і  $r_D$

$$\beta_1 f \left( \frac{C_{Y,2}}{\gamma_Y} - C_{Y,1} \right) = kC_{Y,1}^2 \quad (4.152)$$

відкля  $C_{Y,1}$  (до уваги беремо тільки позитивний корень)

$$C_{Y,1} = -\frac{\beta_1 f}{2k} + \sqrt{\left( \frac{\beta_1 f}{2k} \right)^2 + \frac{\beta_1 f C_{Y,2}}{k\gamma_Y}}$$

Цей вираз дозволяє визначити спостерігаему швидкість поглинання  $Y$ :

$$r = r_D = \beta_1 f \left( \frac{C_{Y,2}}{\gamma_Y} - C_{Y,1} \right) = \beta_1 f \left( \frac{C_{Y,2}}{\gamma_Y} / \frac{\beta_1 f}{2k} - \sqrt{\left( \frac{\beta_1 f}{2k} \right)^2 + \frac{\beta_1 f C_{Y,2}}{k\gamma_Y}} \right) \quad (4.153)$$

У цьому випадку виміряна швидкість буде залежати не таким чином від концентрації  $Y$ , як повинно відбуватися на підставі кінетичного рівняння хімічної реакції: порядок по  $Y$  замість 2 буде менше 1. Така невідповідність між спостерігаемою залежністю швидкості від концентрації і хімічною кінетикою також спостерігається у перехідній області і при інших порядках реакцій, що відрізняються від 0 і 1.

#### 4.3.5 Перехідна область з урахуванням реакції у граничній плівці

Розглянута попередня область не вигідна при порівняно швидких хімічних реакціях. Через хімічну реакцію у граничній плівці  $\delta$  фази 1 та за умови, що дифузійний опір зосереджений також в цій плівці, зміна концентрації речовини  $Y$  буде відбуватися не прямолінійно, а за деякою кривою (рис. 37), оскільки кількість дифундуючого реагенту  $Y$  буде поступово знижуватися уздовж осі  $X$  через його витрачання на хімічну реакцію.

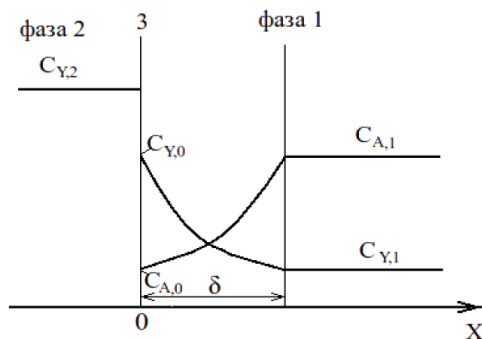


Рисунок 37 – Профіль концентрацій реагентів при поверхні контакту фаз під час протіканні в одній з фаз хімічної реакції з довільною швидкістю

Певна доля речовини  $Y$ , яка залежатиме від відносної швидкості реакції, пройде через граничну плівку і буде

міститися в об'ємі фази 1 з концентрацією  $C_{Y,1}$ . Таким чином хімічна реакція буде відбуватися як в плівці, так і в об'ємі фази 1, де знаходиться реагент  $A$ . Далі ми обмежимося реакцією першого порядку по  $Y$  за умови постійної концентрації реагенту  $A$  у фазі 1 або при великому надлишку  $A$ , що забезпечить псевдонульовий порядок по  $A$ . Припустимо також, що встановлюється рівновага між концентрацією (або парціальним тиском)  $Y$  у фазі 2 та його концентрацією на границі розподілу фаз.

Видокремимо у плівці елемент об'єму з перерізом  $F=1$  і товщиною  $dx$ ; об'єм цього елемента дорівнює  $dV = Fdx = dx$ . За одиницю часу у цей об'єм входить потік  $N_Y^I$ , а виходить потік  $N_Y^{II}$

$$N_Y^I = -D_Y \frac{dC_Y}{dx} \quad N_Y^{II} = -D_Y \left[ \frac{dC_Y}{dx} / \frac{d^2C_Y}{dx^2} dx \right] \quad (4.154)$$

Зміна кількості  $Y$  за одиницю часу в об'ємі  $dx$  дорівнює

$$dN_Y = -D_Y \frac{d^2C_Y}{dx^2} dx \quad (4.155)$$

Ця зміна виникла за рахунок хімічної реакції, до того ж в об'ємі  $dx$  за одиницю часу прореагує

$$-dN_Y = r_x dx = kC_Y dx \quad \text{і отже} \quad D_Y \frac{d^2C_Y}{dx^2} = kC_Y \quad (4.156)$$

Якщо означити

$$k/D_Y = a^2, \quad (4.157)$$

то вираз прийме вид

$$\frac{d^2C_Y}{dx^2} = a^2 C_Y \quad (4.158)$$

За умови інтегрування  $y = A_1 e^{ax} / A_2 e^{-ax}$  при граничних вимогах:



$$x = 0 \quad C_Y = \frac{P_{Y,2}}{H_Y} = \frac{C_{Y,2}}{\gamma_Y} = C_{Y,0} \quad (4.159)$$

$$x = \delta \quad C_Y = C_{Y,1} \quad (4.160)$$

знаходимо значення сталих інтегрування  $A_1$  і  $A_2$ :

$$A_1 = \frac{C_{Y,1} - C_{Y,0}e^{-a\delta}}{2sh(a\delta)} \quad A_2 = C_{Y,0} - \frac{C_{Y,1} - C_{Y,0}e^{-a\delta}}{2sh(a\delta)} \quad (4.161)$$

та при подальшому рішенні матимемо вираз для швидкості процесу

$$r_Y = (N_Y)_{x=0} = \beta_{Y,1}Ha \left[ C_{Y,0} - \frac{C_{Y,1}}{ch(a\delta)} \right], \quad (4.162)$$

де  $Ha$  – критерій Хатта

$$Ha = \frac{\delta \sqrt{\frac{k}{D_Y}}}{th \left[ \delta \sqrt{\frac{k}{D_Y}} \right]} \quad (4.163)$$

З цього рівняння видно, що кількість речовини  $Y$ , яка поглинута з газової фази внаслідок хімічної реакції з речовиною  $A$ , що міститься в рідкій фазі, може бути розрахована аналогічно фізичній абсорбції, якщо ефективний коефіцієнт масопередачі вважати добутком критерію Хатта на коефіцієнт масопередачі  $\beta_{Y,1}$  у рідкій фазі. Роль рушійної сили відіграє вираз у квадратних дужках. Критерій  $Ha$  більше або дорівнює 1 і зростає при збільшенні співвідношення  $k/D_{Y,1}$ . Таким чином він є мірою прискорення процесу масопередачі при наявності хімічної реакції порівняно з фізичною дифузиею.

### Контрольні запитання

1. Які хімічні процеси класифікують як гетерофазні?
2. В якій області може протікати реакція у гетерофазних процесах?
3. Як протікає реакція у двофазному гетерофазному процесі?
4. Навіщо у гетерофазних процесу вводять величину питомої поверхні контакту фаз?
5. Від чого залежить питома поверхня контакту фаз?
6. Які коефіцієнти використовують при розрахунку концентрацій реагентів гетерофазних реакцій?

## ЛІТЕРАТУРА

1. Піх З.Г. Теорія хімічних процесів органічного синтезу. Л.: Львівський політех. 2002. – 395 с.
2. Лебедев, Н.Н. Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза / Н.Н. Лебедев, М.Н. Манаков, В.Ф. Швец. – М.: Химия, 1984. – 376 с.
3. Різак, Г. В. Методологія органічного синтезу : навч. посіб. / Г. В. Різак. - Ужгород: ФОП Сабов А. М., 2024. - 490 с.
4. Кричківська Л.В., Варанкіна О.О., Жулінська О.В. Біологічно активні речовини і харчові добавки. Навчальний посібник. – Харків: НТУ «ХП», 2012. – 97 с.

Навчальне видання

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ  
з дисципліни  
«ТЕОРІЯ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСІВ СИНТЕЗУ  
БІОЛОГІЧНО АКТИВНИХ РЕЧОВИН»  
(для здобувачів вищої освіти спеціальності  
226 «Фармація, промислова фармація»)  
(Електронне видання)

Укладачі

ГАСТЯН Тетяна Михайлівна  
ШАПКІН Володимир Петрович  
ПОНОМАРЕНКО Надія Іванівна

Оригінал-макет

В.П. Шапкін

Підписано до друку \_\_\_\_\_  
Формат 60x84 1/8. Папір типограф. Гарнітура Times  
Друк офсетний. Умов.друк.арк. \_\_\_\_\_.Облік.видавн.арк. \_\_\_\_\_  
Тираж \_\_\_\_екз. Вид.№\_\_\_\_Замовл.\_\_\_\_Ціна договірна

Видавництво Східноукраїнського національного університету імені  
Володимира Даля

Адреса видавництва: м. Київ, вул. Іоанна Павла II, 17.  
Телефон: +38 (050) 218 04 78, факс (06452) 4 03 42  
E-mail: [vidavnictvosnu.ua@gmail.com](mailto:vidavnictvosnu.ua@gmail.com)