

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СХІДНОУКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені Володимира Даля

ТЕКСТ ЛЕКЦІЙ

КІНЕТИКА І КАТАЛІЗ

для здобувачів вищої освіти денної (заочної) та дуальної форми навчання
спеціальності 161 «Хімічна технологія та інженерія»

ЗАТВЕРЖДЕНО:
на засіданні кафедри
«Хімічної технології та екології»
протокол № 5 від «22» листопада 2023 р.

Київ, 2023

Текст лекцій за дисципліною «Кінетика і каталіз» для здобувачів першого рівня вищої освіти (бакалавр) галузі знань 16 хімічна та біоінженерія, спеціальності 161 хімічні технології та інженерія / Укладачі: І.М. Глікіна, Є.І. Зубцов. – Київ: вид-во СНУ ім. В. Даля, 2023. – 147 с.

Даний текст лекцій являє собою курс введення в кінетику хімічних реакцій та теорію каталізу й каталізаторів. Розглядає основні положення й типи каталізу та класифікацію каталітичних процесів. Представлені основні моменти теорії проміжних сполук, різні види механізмів каталітичних процесів та те, що уявляє енергетичний потенціал каталітичних реакцій. Розглянуто кінетичні аспекти різних типів каталітичних реакцій: ферментативних, зворотних, паралельних, ланцюгових, фотохімічних. Представлено основні поняття теорії хімічної кінетиці. А саме: молекулярно-кінетична теорія газів, теорія активних зіткнень, статистичний й термодинамічний аспекти теорії активованого комплексу. Розглянуті основні моменти адсорбційної теорії Ленгмюра. Представлено сучасний напрям хімічної технології – нанохімія та нанокаталіз – у методах отримання нанокаталізаторів, методів дослідження їх властивостей та застосування нанотехнології у промисловості.

Цей матеріал є достатнім для накопичення основних компетентностей, які є необхідними знаннями здобувачів, які вивчають хімічні технології та інженерію хімічних процесів.

Укладачі:

І.М. Глікіна, д.т.н., проф.
Є.І. Зубцов, к.т.н., доц.

Відповідальний за випуск

І.М. Глікіна, д.т.н., проф.

Рецензент

В.Ю. Тарасов, проф., д.т.н.

ЗМІСТ

1. ЗАГАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ КАТАЛІЗУ, ЙОГО ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ТА ВИЗНАЧЕННЯ. ІСТОРИЧНА ІНФОРМАЦІЯ. КЛАСИФІКАЦІЯ КАТАЛІТИЧНИХ ПРОЦЕСІВ.....	6
1.1. Застосування й становлення каталізу	6
1.2. Основні поняття та визначення	7
1.3. Класифікація каталітичних реакцій	9
2. ТЕОРІЯ ПРОМІЖНИХ СПОЛУК, МЕХАНІЗМИ КАТАЛІТИЧНОГО ПЕРЕТВОРЕННЯ, ЕНЕРГЕТИЧНИЙ БАР'ЄР	11
2.1. Теорія проміжних сполук.....	11
2.2. Механізми каталітичних реакцій.....	11
2.3. Енергетичний потенціал каталітичних реакцій	14
3. ОСНОВНІ ТИПИ КАТАЛІЗУ	17
3.1. Автокаталіз.....	17
3.2. Ферментативний каталіз	19
3.3. Кисотно-основний каталіз.....	20
4. ОСНОВНІ ТИПИ КАТАЛІЗУ	24
4.1. Гомогенний каталіз.....	24
4.2. Гетерогенний каталіз.....	25
4.3. Порівняння гомогенного та гетерогенного каталізу	26
5. КІНЕТИЧНІ АСПЕКТИ ФЕРМЕНТАТИВНОГО КАТАЛІЗУ	30
5.1. Кінетика ферментативної реакції з одним субстратом.....	30
5.2. Способи визначення кінетичних параметрів.....	32
5.3. Інгібування ферментативних реакцій	34
5.4. Активність ферментів	40
6. СКЛАДНІ ЗВОРОТНІ РЕАКЦІЇ	42
7. СКЛАДНІ ПАРАЛЕЛЬНІ РЕАКЦІЇ.....	48

8. ЛАНЦЮГОВІ РЕАКЦІЇ.....	54
8.1. Нерозвинені ланцюгові реакції.....	56
8.2. Розвинені ланцюгові реакції	58
9. ФОТОХІМІЯ	66
9.1. Фізичні та хімічні фотопроцеси	68
9.2. Кінетична схема Штерка-Фольмера	71
9.3. Залежність квантових виходів від різних умов	72
9.4. Кінетичні схеми мономолекулярних реакцій	73
9.5. Залежність від температури	75
9.6. Гасіння.....	77
9.7. Фотосенсибілізація	78
10. ТЕОРІЯ ХІМІЧНОЇ КІНЕТИКИ	80
10.1. Елементи молекулярно-кінетичної теорії газів.....	80
10.2. Параметри зіткнень	82
10.3. Теорія активних зіткнень. Бімолекулярні реакції.....	84
10.4. Теорія активних зіткнень. Мономолекулярні реакції.	87
10.5. Статистичний аспект теорії активованого комплексу	92
10.6. Термодинамічний аспект теорії активованого комплексу	95
11. КАТАЛІЗ ТА КАТАЛІЗАТОРИ. ПОБУДОВА КАТАЛІЗАТОРІВ ТА ПОНЯТТЯ ПРО АКТИВНІ ЦЕНТРИ	98
11.1. Основні поняття про каталіз.....	98
11.2. Методи приготування промислових каталізаторів	102
11.3. Каталізатори у промислових процесах	103
11.4. Каталітичні процеси для нафтопереробній промисловості	107
11.5. Фізична адсорбція та хемосорбція	109
12. АДСОРБЦІЙНА ТЕОРІЯ ЛЕНГМЮРА	111
12.1. Неленгмюрівські ізотерми адсорбції	113

13. СУЧАСНИЙ ПЕРСПЕКТИВНИЙ НАПРЯМ У ХІМІЧНІЙ ТЕХНОЛОГІЇ – НАНОХІМІЯ ТА НАНОКАТАЛІЗ.....	116
13.1. Основні моменти нанохімії.....	116
13.2. Класифікація нанооб'єктів	120
13.3. Методи синтезу та дослідження наночастинок	121
13.4. Методи отримання ультрадисперсних матеріалів.....	124
13.5. Методи дослідження поверхні.....	127
14. НАНОТЕХНОЛОГІЇ.....	130
14.1. Зв'язок нанонауки та нанотехнології.....	130
14.2. Наноматеріали для енергетики	138
14.3. Наноматеріали в паливних елементах	141

1. Загальні положення каталізу, його основні поняття та визначення. Історична інформація. Класифікація каталітичних процесів

План:

1. Застосування й становлення каталізу
2. Основні поняття й визначення
3. Класифікація каталітичних процесів

Запитання _____ для самопідготовки:

- Які промислові процеси застосовують каталіз?
Що представлятиме собою каталіз?
Що є каталізатор?
Яким чином з'явився даний напрям - каталіз?
Які видатні роботи Г.К. Борескова вам є знайомими?
Як класифікують каталітичні процеси?
В чому сутність теорії проміжних сполук?
Для чого необхідно знати енергетичний бар'єр?
Що собою уявляє інтермедіат та субстрат?
У чому сутність каталітичної дії?
Які існують типи каталітичних систем?
Яка роль каталізу у становленні сучасної промисловості?

1.1. Застосування й становлення каталізу

Каталіз має велике значення в сучасному житті: каталітичними є практично усі біохімічні процеси, більшість реакцій, які вивчають в лабораторіях, та технологічні процеси, що реалізуються у промисловості.

Прикладом каталітичних процесів можуть бути наступні:

- глибока переробка нафти за допомогою крекінгу, гідроочищення, гідрокрекінгу та риформінгу;
- синтез і окиснення аміаку;
- виробництво сірчаної кислоти та метанолу;
- гідроліз складних ефірів;
- гідрування олефінів;
- інверсія сахарози та мутаротація глюкози;
- синтез белків та обмін речовин в біологічних системах;
- процеси полімеризації та поліконденсації компонентів та інші.

Біля 80% усієї хімічної продукції отримують за допомогою каталітичних процесів.

1480 р.	Алхімік Сарт аб Адир описував перетворення спирту під дією купоросної олії з утворенням ефіру.
XVII ст.	Бекер пропускав спирт крізь розпалену глиняну трубку та спостерігав утворення «олієподібного газу». Зараз це - етилен.
XVIII ст.	Шееле і Бухольц при пропусканні спирту й оцту крізь гарячу глиняну трубку спостерігали утворення «фруктової» есенції з яблуневим ароматом. Це був етилацетат.
1793 р.	Н. Клеман і М. Дезорм вперше дали опис дивної на той час реакції з вказівками визначених пропорцій. Це була реакція горіння сірки у повітрі в присутності води та червоної окису нітрогену з утворенням сірчаної, але не сіркової кислоти.
1806 р.	Н. Клеман і М. Дезорм опублікували точні дані про прискорення процесу окиснення сіркового газу в присутності окису нітрогену при камерному виробництві сірчаної кислоти.

1812 р.	К.С. Кірхгоф надав результати спостережень прискореного впливу розчинених мінеральних кислот при гідролізі крохмалю до глюкози.
1835 р.	Шведський вчений Йенс Якоб Берцеліус дав загальну назву каталіза («каталоо» від грецького – розвалювати).
1907 р.	Ф. Габер винайшов рішення для прискорення реакції синтезу аміаку використовувати каталізатори на основі пористого металічного заліза з додаванням окисів калію і алюмінію.
1913 р.	Ф. Бергіус визначив, що гідрування порошку кам'яного вугілля в присутності сульфідів молібдену, нікелю або вольфраму при 400 ⁰ С та 200 атм призводить до сильного розвалу структури вугілля, в результаті утворюється рідка суміш вуглеводнів, що використовують як моторне паливо.
1932 р.	С.В. Лебедев досліджував виробництво полімерів і синтетичних волокон, а саме отримання синтетичного каучуку за схемою: етиловий спирт → бутадієн → полібутадієн. Бутадієн і ізопрен отримують дегідрогенізацією вуглеводнів на алюмохромових каталізаторах.
До 1937 р.	Крекінг нафти здійснювався виключно термічним шляхом – обробкою фракцій нафти при температурі біля 500 ⁰ С і тиску 50-60 атм.
Після 1937 р.	Нафтова промисловість містить декілька каталітичних способів переробки нафти. Основними є: крекінг – розщеплення С-С зв'язку та ізомеризація первинних продуктів розщеплення; риформінг – це дегідрування та ізомеризація вуглеводнів з утворенням розгалужених і ароматичних молекул; гідроочищення – це гідрування ненасичених вуглеводнів з одночасним видаленням сірки та азоту у вигляді сірководню та аміаку; алкілування – це введення вуглеводневих фрагментів в бензолні кільця ароматичних сполук.

1.2. Основні поняття та визначення

На початку ХІХ ст. було встановлено, що деякі хімічні реакції перебігають в присутності речовин, не приймаючих у цих реакціях наглядної участі.

Для того, щоб пояснити це явище Й. Берцеліус (1835 р.) вперше використав термін «каталіз» та дав його визначення:

- **каталіз** – це пришвидшення швидкості реакції в присутності деяких речовин, які виходять хімічно незмінними в кінці реакції.

Каталізатор (по В. Оствальду, 1905 р.) – це речовина, яка своєю присутністю змінює швидкість реакції, не змінюючи її сумарного енергетичного балансу, та залишається хімічно незмінним в кінці реакції.

Сучасне визначення каталізу, яке визначено в роботах академіка Г.К. Борескова: **каталіз** – це зміна швидкості хімічних реакцій під впливом речовин-каталізаторів, що багатократно вступають в проміжну хімічну взаємодію з учасниками реакції та відновлюючись після кожного циклу свій хімічний вміст.

Видатний вчений, інженер та крупний організатор науки академік Георгій Константинович Боресков присвятив усе життя каталізу та пов'язаними з каталізом проблемами хімічної кінетики і хімічної технології. Він припускав, що «прогрес в хімічній, нафтопереробній та багатьох інших галузях промисловості чітко пов'язано з розробкою нового каталізатора або з вдосконаленням того, що раніше застосовувався».

Творчі наслідки Г.К. Борескова охоплюють усі основні напрямки каталізу, в яких він завжди гармонійно поєднував питання теорії та практики.

Він вніс значний внесок в рішення головних питань теорії, пов'язаних з суттю каталітичної дії та принциповими закономірностями явищ каталізу.

І каталізatori, і реагенти можуть бути речовини як неорганічного, так і органічного походження. Тому поняття Каталітична хімія є міждисциплінарна галузь (Рис. 1.). А також використовують уявлення з неорганічної, органічної та фізичної хімії.

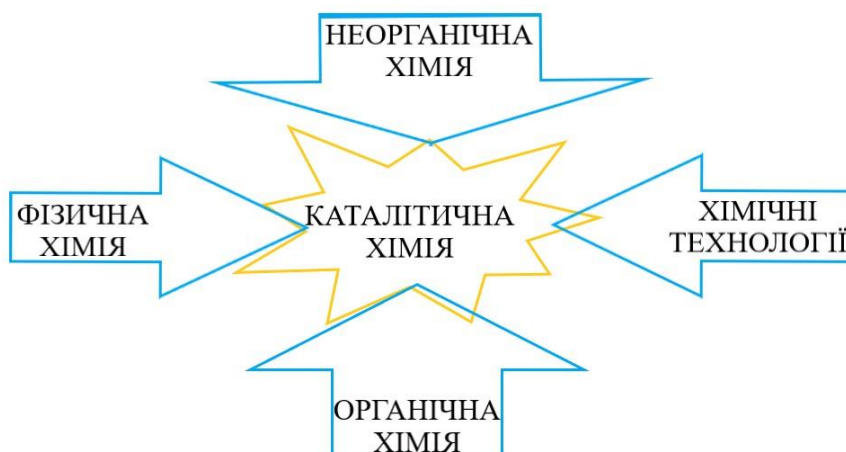


Рис. 1. Взаємодія основних хімічних галузей із каталітичною хімією

Для того, щоб підібрати ефективний каталізатор вчені та інженери-дослідники використовують також і спеціальні методами, так як електрохімія, квантова хімія, хімія металоорганічної сполуки. При дослідженні каталізаторів застосовують різні фізичні методи та пристрої. Розвиток каталітичної хімії залежить від деяких задач, за основні можливо взяти наступні:

- теоретичні (спроби створення теорії передбачення каталітичної дії та теорії приготування каталізаторів, поглиблене знання про механізми каталізу),
- практичні (підбір та вдосконалення каталізаторів промислових реакцій).

Розвиток від практичного застосування до розуміння для гетерогенного каталізу представлений на Рис. 2.

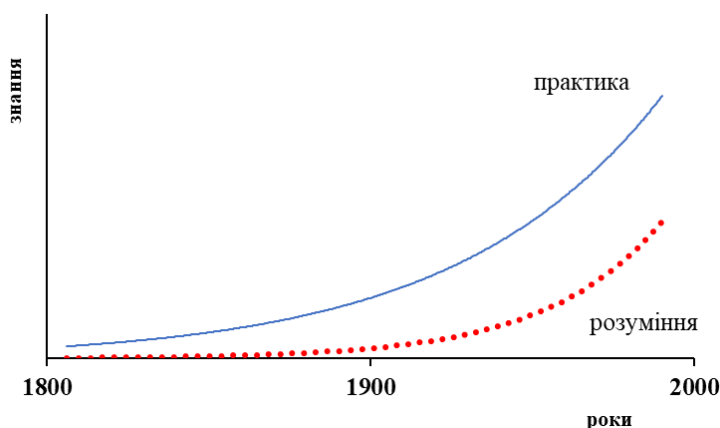


Рис. 2. Розвиток розуміння та практичного застосування гетерогенного каталізу

1.3. Класифікація каталітичних реакцій

Класифікацію каталітичних процесів можливо проводити наступним чином:

1. по фазовому складу компонентів:
 - а) гомогенні (вихідні речовини, продукти реакції та каталізатор – в одній фазі);
 - б) гетерогенні (реакційна суміш та каталізатор – у різних фазах);
 - в) ферментативні (проміжний стан між гомогенним і гетерогенним).
2. по механізму перебігу:

- а) гомолітичний (проміжна хімічна взаємодія каталізатора з реагуючими речовинами перебігає з розривом одних й утворенням інших електронних пар);
- б) гетеролітичний (проміжна хімічна взаємодія перебігає без розвалу та утворення електронних пар).

Усі каталітичні процеси прийнято розділяти на дві основні групи: гетерогенний каталіз і гомогенний каталіз. Окремо виділяють специфічну область каталіза – ферментативний каталіз.

Ще одне основне поняття: активний центр каталізатора – це хімічна сполука (ізолювана або агрегована з іншими молекулами, або атомами), які мають склад і структуру, які забезпечують його реакційну здатність при утворенні інтермедіатів, які необхідні для перетворення субстратів в продукти.

Однією з задач науки про каталіз є виявлення природи активних центрів та розробка методів їх отримання в максимально можливій об'ємній або поверхневій концентрації.

Каталізатори класифікують:

1. за складом:
 - а) однокомпонентні – метали, окиси, сульфіди, кислоти (платинова чернь, Al_2O_3 , H_2SO_4);
 - б) багатокомпонентні – сплави, змішані окиси та інші системи (каталізатор синтезу аміаку: Fe 80%, FeO 14%, Fe_2O_3 1%, Al_2O_3 1%, K_2O 4%, CaO, SiO_2 , MgO)
2. за агрегатним станом:
 - а) газ (NO – ефективний каталізатор окиснення);
 - б) рідина (розчин $Co_2(CO)_8$ у пентані – каталізатор гідроформіювання олефінів);
 - в) аморфне (силікагель);
 - г) кристали (цеоліт)
3. за способом приготування:
 - а) масивний каталізатор – цілком складається з активного компонента (металічне залізо як каталізатор синтезу аміаку або платинова чернь як каталізатор окиснення);
 - б) нанесений каталізатор – активний компонент нанесений на каталітично інертну речовину (металічна платина, нанесена на силікагель);
 - в) закріплений каталізатор – активний центр кріпиться до каталітично інертного носія.

2. Теорія проміжних сполук, механізми каталітичного перетворення, енергетичний бар'єр

План:

1. Теорія проміжних сполук
2. Механізми каталітичних реакцій
3. Поняття енергетичного бар'єру хімічних реакцій

Запитання для самопідготовки:

- Які основні положення теорії проміжних сполук?
Яким чином була сформована теорія проміжних сполук і ким?
Як далі розвивалась теорія проміжних сполук?
Які існують механізми каталітичних перетворень, наведить приклади?
Як з'явилося поняття енергетичного бар'єру?
За яким законом пов'язані енергетичні моменти реакцій?
Що собою представлятиме енергетична діаграма?

2.1. Теорія проміжних сполук

Класична теорія проміжних сполуки в гомогенному каталізі була сформульована Є.І. Шпитальським (1926 р.) на основі вивчення реакції каталітичного розпаду пероксиду водню в присутності $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ та в подальшому розвитку Н.І. Кобозевим.

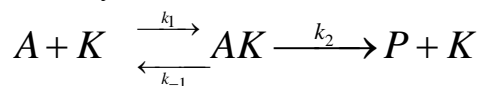
Основні положення теорії наступні:

1. Каталізатор утворює з вихідною речовиною нестійку проміжну сполуку.
2. Утворення проміжної сполуки перебігає зворотно та відносно швидко.
3. Нестійка проміжна сполука відносно повільно відчуває подальші перетворення у напрямку утворення кінцевого продукту та виділення каталізатора.
4. Загальна швидкість каталітичної реакції пропорційна концентрації проміжної сполуки, але не реагенту.
5. Один й той же каталізатор може взаємодіяти з реагентом, утворюючи одночасно декілька проміжних сполук.

2.2. Механізми каталітичних реакцій

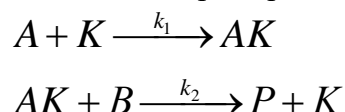
Теорія розглядає чотири механізми каталітичних реакцій, які підтверджені експериментально:

А) реакція з одним реагентом у відсутності каталізатора: $A \rightarrow P$, а у присутності каталізатора перебігає за найбільш розповсюдженою схемою з утворенням однієї проміжної сполуки АК:



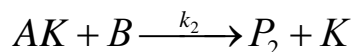
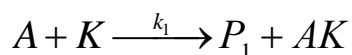
Приклад: реакція мутаротації глюкози.

Б) реакція з двома реагентами має загальний вигляд: $A + B \rightarrow P$, але у присутності каталізатора перебігає у дві стадії:



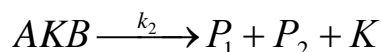
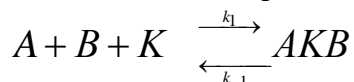
Приклад: реакція окиснення сірки (IV) киснем у присутності NO.

В) реакція з двома реагентами перебігає з утворенням двох продуктів за схемою: $A + B \rightarrow P_1 + P_2$. У присутності каталізатора механізм цієї реакції також складається з двох стадій:



Приклад: гідроліз водного розчину бромметану у присутності іона Г.

Г) реакція з двома реагентами має вигляд $A + B \rightarrow P_1 + P_2$, але у присутності каталізатора механізм цієї реакції, перебігає також в дві стадії. Але він цілком інший: на першій стадії відбувається зворотне утворення проміжної сполуки каталізатора з молекулами вихідних речовин, на другій – вже розпад цієї сполуки на продукти та регенерація активного центра каталізатора:

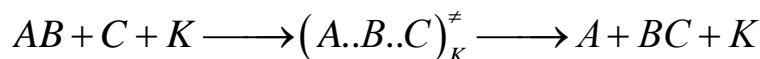


Приклад: гідроліз простих етерів у присутності ферменту.

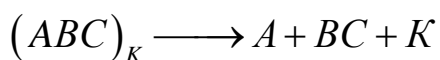
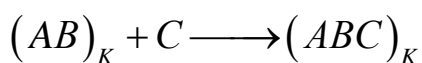
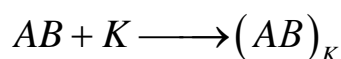
Встановлення механізмів складних каталітичних реакцій є важкою задачею та потребує використання сучасних спектральних, електрохімічних і термохімічних методів дослідження для визначення хімічного складу та будови проміжної сполуки.

При відсутності точних даних про природу та структуру проміжних сполук, швидкість їх утворення, яку використовують при поясненні бруто-реакцій механізми частіше за все гіпотетичні.

Кожна каталітична реакція це є послідовність елементарних стадій, де реагуючі молекули **АВ** і **С** зв'язуються з каталізатором **К** у комплекс **(А..В..С)_к**. Цей комплекс переходить у дуже нестійкий з коротким життям (біля 10^{-15} с) активований комплекс **(А..В..С)_к[‡]**, розпад якого призводить до утворення продуктів **А** і **ВС** та вивільнення каталізатора:



По отриманні продукту каталізатор повертається до вихідного стану та може приймати участь у наступних актах реакції. Тому бачимо, що каталітичні реакції є багатостадійними та циклічними. При цьому, каталізатор взаємодіє з вихідними реагентами, але сам не входить до складу продукту, тобто не витрачається.



Для прикладу, каталітичний цикл для реакції окиснення SO_2 можливо представити як на Рис. 3.

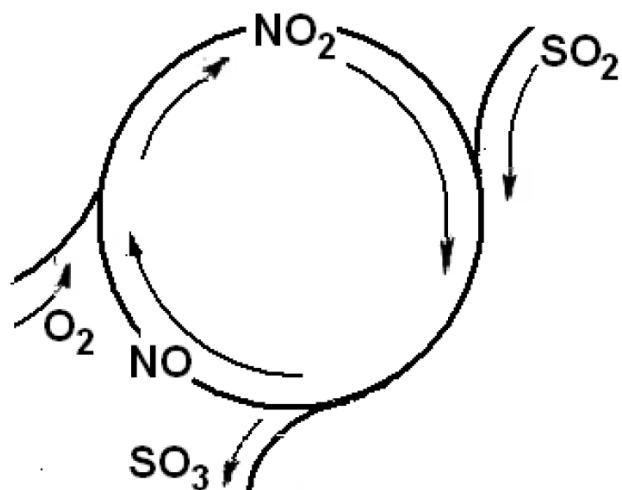


Рис. 3. Каталітичний цикл реакції окиснення SO_2 :
 $\text{SO}_2 + \text{O}_2 = \text{SO}_3$

Це дуже простий каталітичний цикл. Для інших цикли можуть бути значно складніше. Наприклад, реакція гідрування олефінів може бути здійснена на металокомплексному каталізаторі – хлориді тритрифенілфосфінродія, який ще називають комплекс Уилкінсона. Каталітичний цикл представлений на Рис. 4.

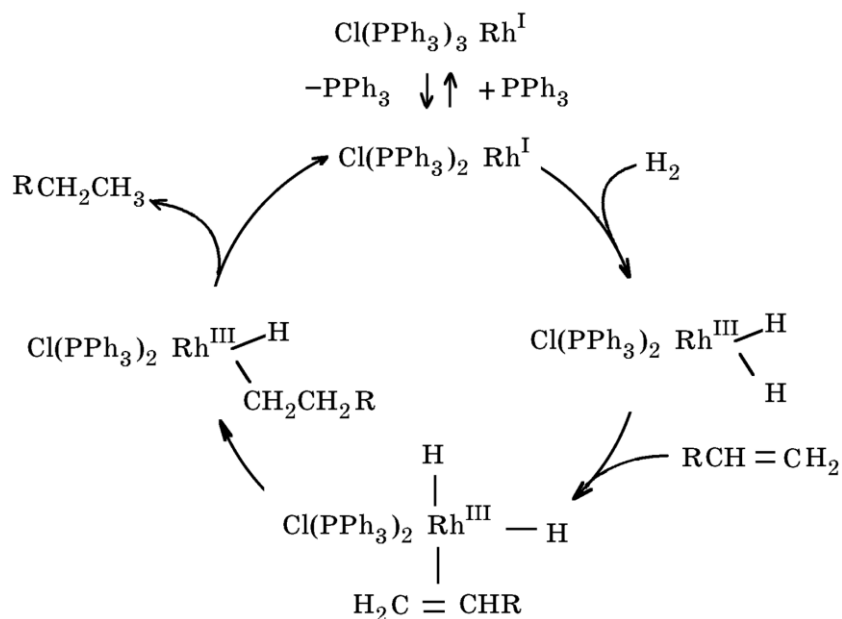
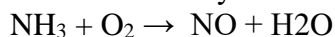


Рис. 4. Каталітичний цикл реакції гідрування олефінів на комплексі Уилкінсона

Відмічено, що повертання каталізатора до вихідного стану відбувається не завжди. Зустрічаються випадки, коли відбуваються його зміни. Наприклад, при перебігу реакції окиснення аміаку на платиновій сітці, яка використовується як каталізатор.



Спостерігаємо рекристалізацію платини, тобто відбувається каталітична корозія. Гладка поверхня платини стає шорсткою.

Більшість визначень поняття каталіз пов'язує деякі основні терміни цього явища, а саме:

– **умови стехіометрії** – кількісні співвідношення реагентів і продуктів, що обумовлені рівняннями реакції;

– **кінетика** – швидкість хімічної реакції, так як вона визначає швидкість переходу вихідних реагентів в кінцеві;

– **умови термодинаміки** – зміни потенційної енергії системи в результаті реакції; воно не залежить від за яким шляхом вихідні реагенти перетворюються у кінцеві продукти (Рис. 5).

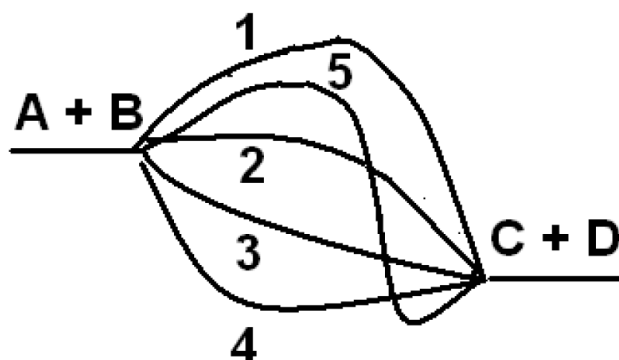


Рис. 5. Різноманітність енергетичного стану продуктів від шляхів їх отримання

2.3. Енергетичний потенціал каталітичних реакцій

При визначній температурі, незалежно від типу реакції (каталітична чи ні), вона завжди характеризується термодинамічними величинами: $\Delta_r G^0$, $\Delta_r H^0$, $\Delta_r S^0$, які не залежать від присутності каталізатора.

Якщо реакція в прямому напрямку термодинамічна неможлива в даних умовах, тобто $\Delta_r G > 0$, введення каталізатора в реакційну систему не призводить до її перебігу, але може прискорити реакцію, що є зворотною.

Якщо реакція можлива ($\Delta_r G < 0$) та призводить до стану рівноваги, де характерною є термодинамічна стала K^0 , присутність каталізатора дозволяє тільки швидко досягнути стану рівноваги. При цьому каталізатор однаково пришвидшує прямі та зворотні реакції. Так як стала рівноваги дорівнює співвідношенню констант швидкостей прямої та зворотної реакції. Каталізатор не зміщує положення рівноваги – це витікає з відомого співвідношення $\Delta G^0 = -RT \ln K^0$.

Виявлено, що гомогенний каталізатор може змінювати властивості середовища, що призводить до зміни виходу продукту, при цьому змінюється K_c , але не K^0 .

Зазвичай, хімічний процес супроводжується розривом зв'язків у вихідних речовинах та утворенні нових хімічних зв'язків у продуктах. Це є можливим при переході на шляху реакції крізь енергетичний бар'єр, для якого характерною є енергія активації.

Відомо, що для реакції між молекулами необхідно подолати високий енергетичний бар'єр, що і пояснює їх малу швидкість.

Що стосується наявності енергетичних бар'єрів у світі, то вони стабілізують навколишній світ. Якщо б всі енергетичні бар'єри зникли, то це призвело б до катастрофічних наслідків: швидкого здійснення усіх можливих реакцій, органічні речовини перетворилися б на воду вуглекислий газ. Земля стала б пустелею, яка омивається океаном слабкої азотної кислоти.

Каталіз має велику роль в вирішенні задач подолання енергетичних бар'єрів, регулювання шляхів хімічних перетворень. Це є можливим завдяки тому, що каталізатор взаємодіє з вихідними реагуючими речовинами та безпосередньо приймає участь в утворенні активованого комплексу, зменшує величину енергетичного бар'єру -енергію активації та збільшує швидкість хімічної реакції.

Каталітична дія на реакційний процес може здійснюватися у різних формах.

Більшість хімічних реакцій перебігає без порушень рівноважного розподілу енергії в системі: тобто дотримується закон Максвела-Больцмана: вірогідність стану з

енергією, більшої чи дорівнює E , пропорційна множнику $\exp\left[-\frac{E}{RT}\right]$ та швидко

зменшується зі зростом E . Тому дія каталізатора пов'язана з тим, що при великій кількості шляхів реакцій, які має енергетичний бар'єр різної висоти, каталізатор відкриває реакційний шлях з найменшою висотою активаційного бар'єру, що забезпечую найбільш вірогідний перебіг хімічного перетворення.

Для деяких хімічних процесів (ланцюгові реакції) спостерігається порушення рівноважного розподілу енергії, що обумовлене реальною зміною вільної енергії реакції, та утворення частинок, які можуть акумулювати енергію реакції та використати її для продовження та розвинення ланцюгу.

Ще одна форма каталітичної дії – прискорення первинних утворень активних частинок.

В ланцюгових реакціях також зустрічаються явища каталітичного інгібування. Це коли в результаті взаємодії каталізатора з активними частинками призводить до їх рекомбінації та відповідно зменшується вірогідність подовження або розвинення цієї реакційного ланцюгу.

Різниця каталітичного інгібування від хімічного пов'язано з тим, що каталізатор багаторазово вступає у взаємодію з активними частинками, відновлюючи свій склад після кожного акту розриву ланцюгу.

Розглянемо що відбувається при реакціях, які пов'язані рівноважним розподілом енергії. Прискорення реакції в присутності каталізатора відбувається за напрямом, якому відповідає мінімальна висота енергетичного бар'єру. Стан реакційної системи, який відповідає вершині цього бар'єру, має назву активованого комплексу. Він утворився з вихідних реагуючих речовин за участю каталізатора. Цей енергетично вигідний реакційний напрям супроводжується утворенням стійкої проміжної сполуки з каталізатором та має більш низькі значення вільної енергії утворення активованих комплексів на усіх стадіях. Стадійність процесу не викликає зросту швидкості реакції, якщо не відбувається зниження висоти усіх енергетичних бар'єрів, які відраховані від енергетичного рівня вихідних речовин.

У 1889 року шведський вчений Сванте Арреніус припустив, що вступати в хімічну реакцію можуть тільки ті молекули, які в момент зіткнення (при бімолекулярній взаємодії) мають запас внутрішньої енергії не нижче деякої визначеної величини E , яку прийнято називати енергією активації. Він отримав просте рівняння, яке пов'язує константу швидкості реакції з енергією активації:

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

де k_0 – константа (передекспоненційний множник), R – універсальна газова стала дорівнює 1,987 кал/град*моль або 8,314 кДж/моль, T – абсолютна температура в градусах за шкалою Кельвіна.

З законом Арреніуса пов'язано широко розповсюджене в хімії символічне відображення напрямів реакції у вигляді енергетичної діаграми (Рис. 6). Ідеєю цього зображення є наступне: для того, щоб молекули перейшли з одного стану H_1 в інший H_2 , вони повинні містити визначний запас енергії, який дорівнює висоті енергетичного бар'єру. Висота бар'єру різна для реакцій в прямому й зворотному напрямках. Чим нижче бар'єр, тим більше швидкість реакції. Однак це зростання не безмежно – даже при відсутності бар'єра ($E=0$) реакція буде перебігати з деякою швидкістю, так як при $E=0$ і $k=k_0$.

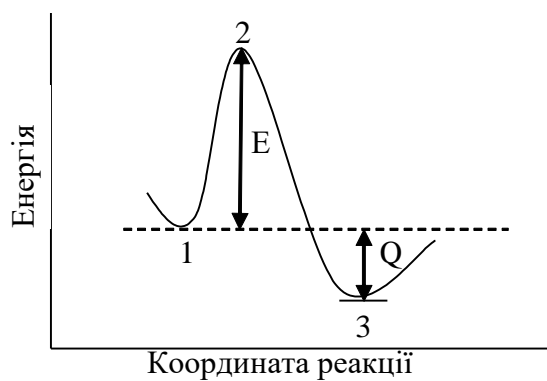


Рис. 6. Енергетичний бар'єр реакції. E – енергія активації, Q – тепловий ефект реакції. 1 і 3 – вихідний (H_1) та кінцевий (H_2) рівні реакційної системи, 2 – перехідний стан.

Енергетична сторона каталізу. Дослідженнями показано, що введення каталізатора в реакційну систему знижує енергетичний бар'єр, результатом чого і є збільшення швидкості реакції.

3. Основні типи каталізу

План:

1. Автокаталіз
2. Кислотно-основний каталіз
3. Ферментативний каталіз

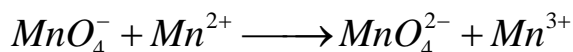
Запитання для самопідготовки:

- Які особливості автокаталізу вам відомі?
Що є особливістю кислотно-основного каталізу?
Які основні властивості ферментативного каталізу вам відомі?

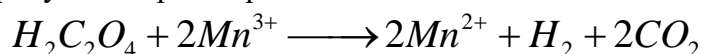
3.1. Автокаталіз

Автокаталіз – прискорення процесу під дією одного з продуктів, що утворилися в ході реакції.

Першим прикладом автокаталітичної реакції було дослідження Ф. Гаркуром (Оксфорд, 1866 р.) окиснення щавелевої кислоти перманганатом в кислому середовищі. Було виявлено, що реакція прискорюється, тобто йде каталіз, одним із продуктів реакції іоном Mn^{2+} .

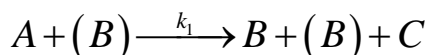


Потім іон Mn^{3+} взаємодіє з щавелевою кислотою з утворенням після декількох стадій продуктів та регенерацією іона Mn^{2+} :



Значну роль у вивченні та розумінні явищ автокаталізу мають роботи вченого Н.А. Меншуткіна, який у 80-х рр. XIX ст. на прикладі реакції розпаду третичного амілацетату з утворенням ацетаніліду та оцтової кислоти. Зараз використовують два підходи для опису кінетики автокаталітичних реакцій:

1. в загальному вигляді для реакції $A \rightarrow B + C$ проста автокаталітична реакція має вигляд:



Визначимо початкову концентрацію А як а, діюча концентрація А як (b-x), де x – зміна концентрації з часом t, дорівнює концентрації речовини, що утворилась В. Тому рівняння швидкості реакції буде виглядати наступним чином:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a - x) x$$

Але, якщо продукт В спочатку відсутній, то $x=0$ та початкова швидкість також дорівнює нулю, тобто реакції не буде перебігати у відсутності продукту В. І навпаки, додавання невеликої кількості речовини В до вихідної речовини А дозволить реакції перебігати зі зростаючою до деякого моменту швидкістю. В даному випадку рівняння швидкості реакції має вигляд:

$$r = \frac{dx}{dt} = k_1 (a - x)(b - x)$$

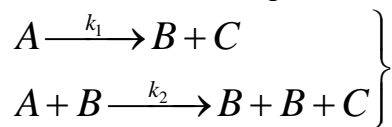
де $b=[B]_0$, $b < a$

Час t_i , протягом якого автокаталітична реакція практично не перебігає, носить назву період індукції. Для визначення цієї величини перетворюють рівняння та отримують наступне:

$$t_i = t_{1/2} - \frac{1}{ak_1} \ln \left(\frac{1 - \alpha_i}{\alpha_i} \right) = t_{1/2} + \frac{1}{ak_1} \ln \left(\frac{\alpha_i}{1 - \alpha_i} \right)$$

де $\alpha_i = \frac{x_i}{a}$, t_i – період індукції, x_i – кількість речовини А, що прореагувала до часу t_i .

2. припустимо, що здійснюється два різні напрямки реакції: перша реакція – некаталітична першого порядку і друга – автокаталітична.



Рівняння для швидкості реакції в цьому випадку має вигляд:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) + k_2x(a - x)$$

при умові $k_1 < k_2$ або

$$\frac{dx}{dt} = k_2 \left(\frac{k_1}{k_2} + x \right) (a - x)$$

Це рівняння формально співпадає з рівнянням Оствальда, яке було визначено для присутності невеликої кількості каталізатора в вихідній суміші при умові $k_1/k_2 = b$.

Залежність швидкості реакції v від часу отримують шляхом диференціювання рівняння, що пов'язане з залежністю кількості речовини, яка прореагувала від часу:

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{\left(\frac{k_2}{k_1} + \frac{1}{a} \right) (k_1 + k_2 a) \exp \left[(k_1 + k_2 a) t \right]}{\left\{ \frac{k_2}{k_1} + \frac{1}{a} \exp \left[(k_1 + k_2 a) t \right] \right\}^2}$$

Враховуючи умови $k_2 a \gg k_1$ та при $t \rightarrow 0$ можливо знехтувати другим членом у знаменнику, та в результаті отримаємо простішу форму залежності швидкості автокаталітичної реакції у початковий період від часу:

$$v = A e^{\varphi t}$$

де сталі величини:

$$A = \frac{\left(\frac{k_2}{k_1} + \frac{1}{a} \right) (k_1 + k_2 a)}{\left(\frac{k_2}{k_1} \right)^2}$$

$$\varphi = k_1 + k_2 a$$

Це рівняння швидкості подібне до отриманого для швидкості розвинених ланцюгових реакцій не враховуючи витрати вихідної речовини, тобто також для початкового періоду часу.

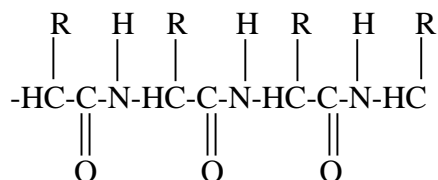
Кінетика автокаталітичних та ланцюгових розвинених реакцій дуже схожі, що ускладнює їх ідентифікацію при дослідженні.

Слід пам'ятати деякі характеристики кінетичних кривих автокаталітичних реакцій:

- наявність областей індукції, коли в початковий момент часу концентрація продукту-каталізатора, що утворився, ще мала та швидкість реакції є незначною;
- самоприскорення, коли швидкість реакції зростає;
- зменшення швидкості реакції в результаті значних витрат реагуючих речовин.

3.2. Ферментативний каталіз

Біологічний каталіз нерозривно пов'язаний з життєдіяльністю організмів рослинного і тваринного світу. Практично усі життєво важливі хімічні процеси, які перебігають в клітинах організмів, керуються особливими органічними каталізаторами, які носять назву ферменти (або ензими). Назвні клітини ті ж самі реакції при кімнатних температурах не перебігають. Природа обрала для ферментів один і єдиний будівельний матеріал – амінокислоти, поєднала їх у поліпептидні ланцюги різної довжини та у різній послідовності:



Це первинна структура ферменту, де R – «бокові» залишки амінокислоти, які пов'язані з основним навантаженням при роботі ферменту.

Зустрічаються ферменти, які складаються з чистого білку (уреаза, трипсін, хімотрипсін, пепсін), а також й такі, до складу яких входять небілкові фрагменти (карбоксилаза, каталаза, цитохромоксидаза).

Не кожний білок є ферментом, але у складі практично кожного білка знаходиться визначний набір груп, який є визначає активність ферменту.

Академик І.П. Павлов називав ферменти «збудниками життя». Тому, при травленні ферменти амілази перетворюють крохмаль на цукор, протеази розщеплюють білки до амінокислот. У природі ферментативні процеси перебігають у великих масштабах. Наприклад, об'єм світового промислового виробництва зв'язаного азоту складає лише декілька відсотків від кількості азоту, який пов'язаний в природі за допомогою ферменту нітрогенази.

Ферменти представлятимуть собою компактні молекули з молекулярною масою від 10^4 та діаметром від 20\AA та вище.

Внутрішня будова ферментів зазвичай пов'язана у біохімії наявністю чотирьох типів структур:

- первинна визначається тільки генетичним кодом та вказує послідовність амінокислоти для кожного білку;
- вторинна визначає характер звертання у спіраль або спіралізації, ланцюги;
- третинна структура пов'язує спосіб просторової укладки частково або повністю звернутою у спіраль поліпептидного ланцюгу;
- четвертинна – взаємне розташування та характер поєднання структурно незалежних глобул у активний олігомерний фермент.

Подібне уявлення є ідеалізованим тому, що не має незалежних вторинних і третинних структур: у процесі просторової укладки поліпептидного ланцюгу здійснюється скручування, яке пов'язано з силами притягання й відштовхування різних її елементів, так і укладка у компактну глобулу ферменту.

Третинна структура має велику роль в утворенні спеціальних різниці ферментів від інших каталізаторів: при її виникненні в глобулі ферменту утворюється у вигляді «щілі» адсорбційний участок активного центру.

Каталітична дія ферментів обумовлена наявністю на їх поверхні активних центрів, до складу яких входять кислотно-основні та простетичні (небілкової природи) групи.

Активний центр ферменту можливо припустити у вигляді «щілі», в якій розташовані каталітичні та адсорбційні участки. Адсорбційний участок здійснює утворення комплексу субстрату з ферментом та відповідає за селекцію субстрату та специфічність ферменту. Каталітичний участок представлятиме собою сукупність функційних груп, які здійснюють перерозподіл електронних щільностей та перенос груп безпосередньо в хімічному акті каталізу.

Каталітичні участки можуть за своєю хімічною природою взаємодіяти з великою кількістю субстратів, перетворюючи їх на продукти. Однак адсорбційні участки, виконують роль селектора, дають можливість контакту з каталітичним центром тільки деяким з субстратів.

Оптимальні властивості ферментів досягаються при необхідній для каталізу геометрії активного центру та сприятливому розташуванні адсорбційного участка відносно каталітичного.

Така двошарова побудова активного центру, роздільне знаходження адсорбційних і каталітичних участків забезпечує різкий зріст ефективності каталізу в глобулі фермента та показує дослідникам шляхи до побудови каталізаторів з різними властивостями при однаковому хімічному складі та близькій будові.

Зустрічаються чотири типу специфічності дій ферментів:

1. Абсолютна специфічність, це коли фермент прискорює перетворення тільки однієї речовини або однієї пари субстратів (для бімолекулярної реакції) в відповідні продукти.
2. Абсолютно-групова специфічність, коли фермент каталізує перетворення визначної групи речовин.
3. Відносна групова специфічність, коли каталітична дія ферменту відзначається не до групи речовин, а тільки до її частини.
4. Стереохімічна активність, коли фермент властивий відрізнити свій субстрат від його оптичного ізомеру.

Питання про промислове використання ферментів, що виділені з біологічних систем є актуальним. Як приклад, виробництво сиропів для кондитерської промисловості з крохмалю. Завдяки ферментам здійснюється перетворення крохмалю у глюкозу, потім – йде ізомеризація глюкози во фруктозу (солодкий цукор).

Однак для більшості ферментів використання їх у великомасштабному виробництві пов'язано з низкою проблем, в тому числі й нестійкість ферментів, тобто короткий час їх існування. Шляхом вирішення цих питань може бути іммобілізація ферментів, тобто їх закріплюють у будь-яких стійких і проникних для реагуючих речовин матрицях.

3.3. Кисотно-основний каталіз

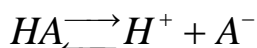
Реакції в розчинах частіше прискорюються в присутності речовин, які відносяться до різних типів кислот і основ: Арреніуса, Бренстеда, Льюїса та Усановича.

За визначенням С. Арреніуса (1884 р.), кислота – це сполука, яка утворює при дисоціації у водному розчині іони водню H^+ ; основа – це сполука, яка утворює при дисоціації у водному розчині гідроксид-іони OH^- .

Важливим доказом відповідності моделі Арреніуса опиту була каталітичні властивості кислот, які теорія електролітичної дисоціації пов'язала з концентрацією

іонів водню. До недоліків теорії Арреніуса відносять її обмеженість тому, що вона застосовується тільки до водних розчинів, виключаючи реакції, які перебігають у органічних розчинниках та в газовій фазі.

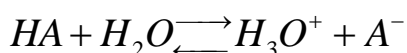
По Дж. Бренстеду та Т. Лоурі (1923 р.), кислота – це речовина, яка є донором протону, а основа – речовина, що є акцептором протону. Кислота та основа, пов'язані рівнянням:



де HA – кислота; H^+ - протон; A^- - основа.

мають назву спряжені.

Як приклад, розчин кислоти у воді – система, яка містить з двох пар спряжених кислот та основ:



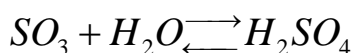
Перша спряжена пара – HA та A^- , друга – H_3O^+ та H_2O ; кислотами та основами можуть бути не тільки молекули, а і іони.

З точки зору протонної теорії визначені поняття «основа», що сильно відрізняється від визначення Арреніуса: не має потреби ні особливого типу іонів, ні особливого розчинника. Основами є не тільки речовини, що містять іони гідроксилів, але і такі, як піридин, аміак тощо.

Різниця протонної концепції кислоти від теорії Арреніуса складається в тому, що за Бренстедом кислота зберігає свої властивості як в присутності, так і у відсутності розчинника. Протонна теорія Бренстеда дійсно розширила область кислотно-основних реакцій.

По Г. Льюїсу (1938 р.) кислота – це акцептор неподіленої пари електронів, а основа – це речовина, яка є донором електронної пари, що може використовуватись для утворення стійкої електронної конфігурації іншого атома.

Наприклад, для реакції



видно, що H_2O є основою, тому як має вільну пару електронів, а SO_3 – кислота, тому, що використовує цю пару електронів.

Кислотами Льюїса являються такіє соединения, как $FeCl_3$, $AlCl_3$, $AlBr_3$, BF_3 ; основаниями – NH_3 , N_2H_4 , NO_3^- , C_6H_6 , C_6H_5N .

Встановлено, що кислотно-основні реакції Льюїса подібного типу дійсно можуть бути проведені до кінця в присутності пофарбованого індикатора також як титрування протонних кислот.

Теорія Льюїса ширше, ніж попередні теорії, однак вона має недоліки:

- непереконливе трактування протонних кислот, таких як H_2SO_4 та HCl, тому що вони не можуть приєднувати електронну пару з утворенням ковалентних зв'язків;
- неспроможність в рішенні питання щодо сили кислот, тому що за Льюїсом це залежить від особливостей реакції.

Кислоти Льюїса є кращими каталізаторами, ніж протонні кислоти, наприклад у реакції деполімеризації паральдегіда у етері.

При вивченні гетеролітичних реакцій зазвичай використовують терміни: електрофільність та нуклеофільність для характеристики реакційної здатності речовин. Частинка, яка є донором пари електронів, називають нуклеофілом; інша частинка називається електрофілом, тому що виступає в якості акцептора цієї пари електронів.

По М.І. Усановичу (1939 р.), кислота – це речовина, яка має здібність віддавати катіони, які поєднані з аніонами або електронами, або нейтралізуюча основа з утворенням

солі. Основа – це речовина, яка має здібність віддавати аніони або електрони, що поєднують з катіонами або нейтралізуючою кислотою з утворенням солі.

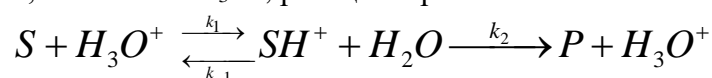
Враховують, що теорія Усановича є загальною у порівнянні з іншими теоріями, вона включатиме також і окислювально-відновні реакції як особливий клас кислотно-основних реакцій. Але для практики їх краще не об'єднувати кислотно-основні та окислювально-відновні реакції, а вивчати окремо.

У теорії Усановича основний погляд йде на ступінь координаційного насичення центрального атома в сполуці, а також враховують його положення у Періодичній таблиці Д.І. Менделєєва. Для прикладу, центральним атомом у діоксиді сірки є сірка, яка координаційно ненасичена, тому має здібність приєднувати аніон (O^{2-}), тобто проявляє кислотні властивості.

Типи кислотно-основного каталізу

В залежності від природи каталізатора зустрічається декілька типів каталізу.

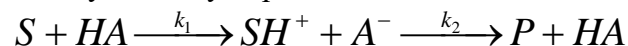
Специфічний кислотний каталіз. В цьому випадку каталізаторами є кислоти Арреніуса, тобто іони H_3O^+ , реакція перебігає за схемою:



Перша стадія, пов'язана з впровадженням протону до реагуючої частини молекули субстрату (S), перебігає швидко. Друга стадія, в якій катіона SH^+ що утворився, відщеплює протон з утворенням продукту (P), перебігає повільно та є лімітуючою стадією усього процесу.

За цим механізмом перебігають реакції гідролізу складних етерів і ацеталів, гідратації ненасичених альдегідів та алкенів, дегідратації третинних спиртів, кетосольної ізомеризації, інверсії сахарози.

Загальний кислотний каталіз. Різниця його від попереднього у тому, що каталізаторами процесу є кислоти Бренстеда (HA), тобто донором протону не є іон H_3O^+ ; реакція в цьому випадку перебігає за схемою:



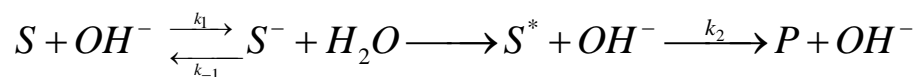
При цьому повільною стадією є не розпад іону SH^+ , а його утворення, тобто лімітуючою є перша стадія процесу.

За цим механізмом перебігають реакції переносу протону до атому вуглецю (розпад етерів діазооцтової кислоти, гідратація 4-метокси- α -метилстиролу), відрив протону від атома вуглецю (кетосольні переходи), приєднання до карбонільної та карбоксильної групи (утворення складних етерів та основ Шиффа).

Електрофільний каталіз. В цьому випадку каталізаторами є кислоти Льюїса. Кислоти Льюїса як каталізатор утворюються за допомогою донорно-акцепторного зв'язку проміжної сполуки з одним реагентом, який достатньо легко вступає у реакцію з молекулами другого реагенту завдяки наявності областей зі збільшеною або зниженою електронною щільністю.

За цим механізмом перебігають реакції Фріделя-Крафтса (алкілування ароматичного кільця в середі неполярного розчинника в присутності $AlCl_3$), алкілування бензолу алкілгалогенами, хлорування ароматичного кільця, гідролізу складних етерів амінокислот в присутності катіонів перехідних металів.

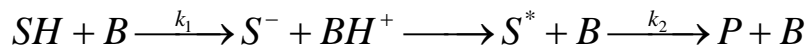
Специфічний основний каталіз. Каталізаторами є основи Арреніуса, тобто гідроксид-іони OH^- . Проміжна сполука є аніоном та утворюється приєднанням іону OH^- або шляхом відриву протону від молекули води чи іншого реагенту. Реакція перебігає за схемою:



де S^* - нова проміжна сполука, причому перша стадія є швидкою, але друга – повільною, тобто лімітуючою увесь процес.

За цим механізмом перебігають реакції гідролізу складних етерів, гідратації альдегідів, альдольної конденсації, класичні органічні перегрупировки Кляйзена, Міхаеля, Перкіна.

Загальний основний катализ. Різниця його від попереднього є в тому, що катализаторами процесу є основи Бренстеда (В), тобто акцептором протона не є іон ОН⁻. Інша різниця міститься у тому, що повільною стадією процесу є утворення проміжного активного аніона за схемою:



За цим механізмом перебігають реакції гідролізу етерів, конденсації альдегідів, розпаду нітраміду у водному розчині карбонових кислот.

Нуклеофільний катализ. В цьому випадку катализаторами є основи Льюїса, тобто донори електронних пар. Класичним прикладом реакції даного типу є гідроліз складного етеру у присутності імідазолу. До нуклеофільних катализаторів відносять також аніони CN⁻, ClO⁻, NO₂⁻, аміни R₃N, R₂NH, RNH₂.

Прийнято позначати нуклеофільне бімолекулярне заміщення символом S_N2, а нуклеофільне заміщення, що перебігає по типу мономолекулярної реакції, символом S_N1.

Якщо в каталітичній реакції одночасно приймають участь:

- кислота та основа Арреніуса, її називають реакцією кислотно-основного каталізу;
- кислота та основа Бренстеда – це реакція загального кислотно-основного каталізу;
- кислота та основа Льюїса – це є прикладом реакції електрофільно-нуклеофільного каталізу.

4. Основні типи каталізу

План:

1. Гомогенний каталіз
2. Гетерогенний каталіз

Запитання _____ для самопідготовки:

- В чому полягає особливість гомогенного каталізу?
В чому полягають переваги та недоліки гетерогенного каталізу над гомогенним?
Які існують проміжні стадії гомогенного каталізу?
Що є основним для характеристики областей перебігу гетерогенно-каталітичних реакцій?

4.1. Гомогенний каталіз

При гомогенному каталізі каталізатор та реагуючі речовини знаходяться в одній фазі (рідкій або газовій), між каталізатором та реагентами відсутня поверхня розділення фаз. Каталізатор знаходиться в молекулярно-диспергованому стані, рівномірно розповсюджений в реакційному об'ємі, та реакція перебігає одночасно у всій реакційній суміші.

За фазовим станом гомогенні каталітичні процеси поділяють на газофазні й рідинофазні. Застосування газофазного гомогенного каталізу є доволі рідким.

Каталізаторами в розчинах служать кислоти (іони H^+), основи (іони OH^-), іони металів (Me^+ , Me^{2+} , Me^{3+}), а також речовини, яким властиво утворення вільних радикалів. Гомогенні каталітичні реакції широко розповсюджені в природі. Синтез та розщеплення белків, перетворення крохмалю в глюкозу і інші процеси в біологічних об'єктах здійснюється у присутності біокаталізаторів – ферментів.

Таблиця 4.1. Приклади газофазного і рідиннофазного гомогенного каталіза

Газофазний	Рідиннофазний
Окиснення діоксиду сірки оксидами азоту $SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \xrightleftharpoons{NO} SO_3$	Кислотний гідроліз складних етерів $CH_3COOCH_3 + H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3COOH + CH_3OH$
Розпад ацетальдегіду, що каталізується парами йоду $CH_3CHO \xrightarrow{I_2, газ} CH_4 + CO$	Окислення толуолу до бензойної кислоти у присутності солей марганцю або кобальту $C_6H_5CH_3 \xrightarrow{[O] [Co^{2+}, Mn^{2+}]} C_6H_5COOH + H_2O$
Окислення метану до формальдегіду, що прискорюється оксидами азоту $CH_4 + O_2 \xrightarrow{NO} HCHO + H_2O$	Гідратація етилену у виробництві етанолу у присутності сірчаної кислоти $C_2H_4 (розчин) + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} C_2H_5OH$

Гомогенні процеси, тобто процеси, які перебігають у однорідному середовищі, досить рідко зустрічаються у промисловості. Ідеально гомогенну систему отримати важко, тому що будь-яка речовина містить різні домішки, що знаходяться у іншій фазі. Наприклад, повітря містить частинки пилу, крапельки вологи тощо вже є гетерогенним середовищем.

Тому лише умовно можливо прийняти за гомогенні ті процеси, які перебігають в газовій або рідкій фазі.

В гомогенних системах реакції перебігають доволі швидко, ніж у гетерогенних. Для гомогенізації системи у промисловості часто використовують поглинання газів рідинами, конденсацію парів, розчиненням або розплав твердих матеріалів та отримують

рідке середовище, в якому швидко перебігають реакції. Іноді застосовують випаровування рідини або виділення з них в газову фазу потрібних компонентів та проводять реакції в газовій фазі. Таким чином проводять багато реакцій синтезу (полімеризація, обмін, приєднання, заміщення), розпад (крекінг, піроліз) тощо.

Гомогенні процеси в газовій фазі широко використовують в технології органічних речовин та горінні газоподібного (пароподібного) палива. Гомогенними у газоподібній фазі вважають процеси хлорування вуглеводнів з отриманням органічних розчинників, отрутохімікатів і різних продуктів органічного синтезу. У виробництві миючих засобів використовують сульфохлорування, тобто одночасна дія оксиду сірки (IV) SO_2 і хлору Cl_2 на насичені вуглеводні. Ця реакція також здійснюється в газовій фазі. Гомогенними в рідкій або паровій фазі вважають процеси нітрування. В газовій фазі перебігають процеси піролізу природних газів, нафтопродуктів.

Гомогенні процеси в рідкій фазі характеризуються великою інтенсивністю, ніж у газовій. Для прикладу: процеси, що перебігають у рідкій фазі, це процеси нейтралізації водного розчину кислоти водним розчином лугу у технології мінеральних солей, утворення складних етерів, процеси гідролізу. Рідинофазна полімеризація в розчинах застосовується у виробництві органічного скла, лаків і деяких смол.

4.2. Гетерогенний каталіз

Гетерогенні каталітичні реакції, це ті у яких реагенти та каталізатор знаходяться у різних фазах.

Як каталізатор зазвичай використовують тверді речовини (метали, оксиди, солі тощо) та вивчають каталітичні системи газ-тверде тіло та рідина-тверде тіло. Рідко використовують рідкі каталізатори, які представляють собою кислоти (сірчана або фосфорна кислоти), іноді розчини активних речовин в воді або органічних розчинів.

Каталітична дія гетерогенного каталізу пов'язана з наявністю на поверхні твердих тіл активних центрів, природа та кількість яких часто невідомо.

Вперше цей термін ввів Х. Тейлор (1925 р.), який аналізував явища отруєння, вказував, що не вся поверхня каталізатора однорідна і каталітичні реакції перебігають лише на визначній частині поверхні, які назвав активними центрами. Згідно Х. Тейлору активні центри утворюються на тих місцях поверхні, де атоми слабше прив'язані до кристалічної решітки металу, тобто мають більшу або меншу ступінь координаційної ненасиченості.

Поняття активного центру не відносять до рідких каталізаторів, тому що поверхні рідини є однорідною та самі каталізатори не є дуже чуйними до дії отрути.

Відповідно хімічного підходу до сутності каталітичної дії, Г.К. Боресков називав каталізатором речовину, яка своєю участю змінювала швидкість хімічної реакції з утворенням активованого комплексу однієї або декількох стадій хімічного перетворення та не входить до складу кінцевих продуктів.

При гетерогенному каталізі механізм дії каталізатора за сутністю аналогічний його дії в гомогенній системі. Каталізатор, завдяки проміжній хімічній взаємодії з реагуючими речовинами, відкриває новий енергетичний вигідний реакційний шлях з мінімальними активаційним бар'єром. При хімічній взаємодії на поверхні твердого каталізатора відбувається утворення більш складної, а іноді багатоатомної, проміжної сполуки. Основними причинами утворення цієї проміжної сполуки можливо вважати наступні:

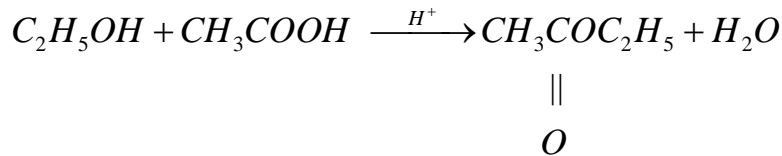
- фізична природа твердих каталізаторів;
- характер хімічної взаємодії з реагуючими речовинами, при якій не відбувається повного розриву зв'язків поверхневих атомів з іншими атомами каталізатору;

- неоднорідність енергій зв'язку при поверхневій взаємодії, що обумовлена порушеннями порядку в побудові поверхні, які пов'язані з вмістом домішок або відхиленнями від стехіометрії основного вмісту каталізатора.

Очевидним є те, що ефективність гетерогенного каталізатору визначається структурою та хімічним складом поверхневого шару, відповідно між хімічними властивостями каталізатору та реагуючих речовин.

4.3. Порівняння гомогенного та гетерогенного каталізу

Прикладом гомогенної каталітичної реакції може бути також реакція етерифікації, в якій спирт, карбонова кислота, продукти і каталізатор (неорганічна кислота) знаходяться у рідкому стані.



Прискорення процесу при участі каталізатора у більшості випадків проходить за рахунок зниження енергії активації в результаті утворюється проміжний продукт у порівнянні з енергією активації утворення гомогенного активованого комплексу.

Схема, яка показує зниження енергії активації каталітичного процесу у порівнянні з процесом, що перебігає без участі каталізатора, зображено на Рис 4.1.

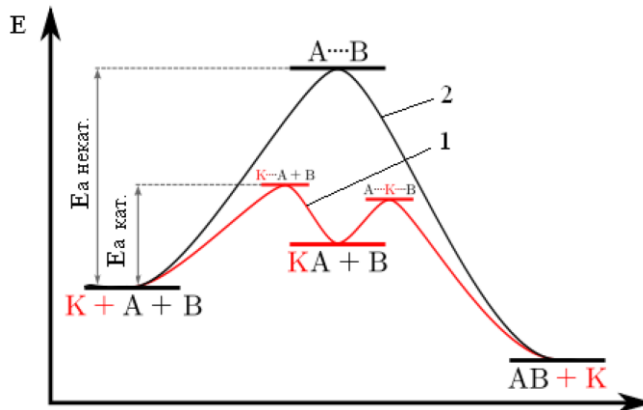


Рис. 4.1. Механізм дії каталізатора

Реакція у присутності каталізатора прискорюється у співвідношенні:

$$\frac{\exp\left(-\frac{E_{кат}}{RT}\right)}{\exp\left(-\frac{E_{некат}}{RT}\right)} = \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right) \text{ разів,}$$

де ΔE – різниця енергії активації реакції, які перебігають у відсутності каталізатора та енергії активації реакції, яка перебігає у присутності каталізатора.

Згідно класичної теорії електролітичної дисоціації, якщо каталізатором є слабка кислота, яка дисоціюється за рівнянням:



додавання солі, що містить однаковий з кислотою аніон A^- , повинна зміщати рівновагу

$$K_C = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[HA]}$$

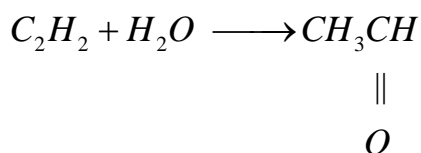
в сторону утворення недисоційованої кислоти та, відповідно, подавлятиме каталітичну дію. Однак Арреніус (1893 р.) показав, що ця вповільнююча дія помітно менш того, яке повинно було б очікувати за законом дії маси. Подальші ж роботи встановили, що додавання солі з однаковим з кислотою аніоном можливо при деяких умовах прискорювати каталітичний процес (вторинний сольовий ефект). Отримана залежність зниження швидкості реакції від кількості доданого ацетату натрію для процесу йодування ацетону в присутності оцтової кислоти. Спочатку дійсно спостерігається зниження швидкості реакції, потім, після характерного мінімуму, швидкість лінійно зростає зі збільшенням концентрації доданої солі.

Арреніус також винайшов, що додавання до реагуючої системи нейтральної солі з чужими іонами може різко прискорити каталітичний процес (первинний сольовий ефект).

При гетерогенному каталізі маємо дві або більше фаз. При цьому каталізатор створює окрему фазу, відповідно хоча б одного з реагентів, та місто проведення реакції визначається тим, де контактують реагенти і каталізатор.

каталізатор	——	реагенти
(тверда		(газ,
речовина)		рідина)

Прикладом гетерогенного каталізу може бути реакція парофазної гідратації ацетилену, який перебігає при 400⁰К на Са-Сd-Р каталізаторе.



Каталіз гетерогенний та гомогенний базується на однакових принципах. Однаково характеризують вплив каталізатора на реакцію з точки зору її термодинаміки. Однаковими є принципи побудови механізмів реакції, однак в зв'язку з участю твердої поверхні каталізатора в умовах гетерогенного каталізу механізми реакцій та кінетичні моделі мають більш складний вигляд.

Загальними для двох типів каталізу є:

- 1) концепція про створення та розповсюдження проміжного комплексу;
- 2) принцип одночасного розриву існуючих та створення нових хімічних зв'язків;
- 3) ініціювання каталізатором перерозподілу електронів.

Так в гомогенному, і гетерогенному каталізі каталізатор виконує такі основні функції:

- 1) прискорення реакції;
- 2) багаторазове повторення каталітичного акту;
- 3) зміна селективності реакції;
- 4) стереоспецифічність;
- 5) зниження енергії активації;
- 6) прискорення досягнення рівноваги у рівноважних реакціях.

Кожний з типів каталізу має свої переваги й недоліки з точки зору практичної реалізації процесів.

Гомогенний каталіз	Гетерогенний каталіз
Переваги	
1) м'які умови реакції; 2) висока активність та селективність каталізатора; 3) мала концентрація каталізатора та перебування всієї його кількості в активній формі; 4) рівномірний розподіл температури та каталізатора в об'ємі; 5) простота контролю температури та регулювання умов реакції; 6) більш простий механізм реакції та рівнянь швидкості.	1) простота технологічного оформлення процесу; 2) довгий строк служби каталізатору; 3) відсутність проблем відділення каталізатора від суміші; 4) простота регенерації каталізатору; 5) незначні втрати каталізатору.
Недоліки	
1) необхідність відділення каталізатору від реакційної суміші; 2) значні втрати каталізатору; 3) чутливість каталізатору до домішок; 4) малий строк роботи каталізатору; 5) в деяких випадках висока корозійність середовища.	1) низька селективність реакції; 2) жорсткі умови реакції та великі енергійні витрати; 3) перепад температури та концентрацій за шаром каталізатору; 4) складність чіткого регулювання параметрів процесу.

У випадку гетерогенних процесів особливу важливість набуває транспорт речовини з об'єму рідини або газу до твердої поверхні.

Дифузія описується законом Фіка

$$dq = -D_{\sigma} \text{grad} C dt = -D_{\sigma} \frac{dx}{dl} dt$$

де dq – кількість речовин, які проходять за часом dt крізь поверхню σ ; D – коефіцієнт дифузії; $\text{grad} c = dx/dt$ – градієнт концентрації.

Швидкість дифузії кінетично підпорядковується рівнянню першого порядку. Приблизно швидкість дифузії зростає зі збільшенням температури за законом, аналогічно рівнянню Ареніуса.

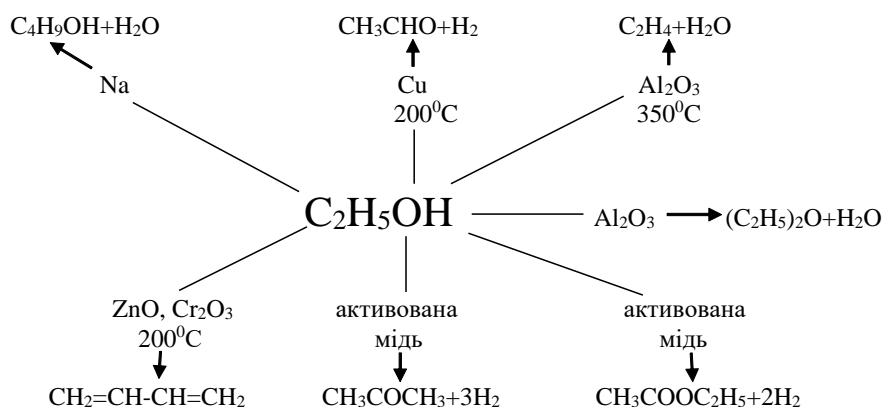
$$D = -k \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

Однак відмічене, що величина E рідко перебільшує 1000-2000 кал/моль, тобто на багато разів менше енергій активації більшості хімічних реакцій. Відповідно, зі зростом температури швидкість дифузії буде зростати значно повільно у порівнянні зі зростом швидкості хімічного процесу.

Практично важливою властивістю гетерогенного каталізатора, як і будь-якого іншого каталізатора, є специфічність його дії. Різні каталізатори можуть направляти процес за різними шляхами. Так, наприклад, із етилового спирту можуть бути отримані сім різних продуктів в залежності від вибору каталізатора або умови його застосування.

З точки зору теорії проміжних продуктів пов'язано з утворенням проміжної сполуки різної хімічної природи на різних каталізаторах.

Хімічну кінетику можливо визначити як розділ науки, що вивчає еволюцію (перетворення) хімічних реагуючих систем та описуючий закономірності, які визначають швидкість цієї еволюції (перетворень). Дані кінетичних досліджень є необхідними, але недостатнім матеріалом для розкриття механізму хімічних перетворень. Однак кінетичні



закономірності, які виражені в математичній формі, служать необхідною та достатньою основою для принципового розрахунку та оптимізації реакційного апарату заданого хімічного процесу з його економічними характеристиками.

Питання про сутність каталізу та механізм каталітичних перетворень – фундаментальне питання сучасної хімії, тобто його розв’язка створює умови для передбачення каталітичної дії та практично необмежених можливостей для селективного синтезу речовин необхідної структури.

Будь-яка реакція перебуває на молекулярно-атомному рівні як процес розриву одних та створення інших хімічних зв’язків, які реалізуються шляхом переносу електронів та інших частинок. З іншого боку, каталітична реакція як процес, який містить з ряду рівноважних стадій, контролюючих законами термодинаміки. Основною функцією каталізатора є прискорення реакції. Тому явище каталізу прийнято розглядати у трьох взаємопов’язаних аспектах: електронному, термодинамічному та кінетичному.

Хімічні реакції перебігають з розривом одних хімічних зв’язків та утворення інших. Хімічні зв’язки можуть бути ковалентними (неполярними і полярними), іонними і координаційними (донорно-акцепторними). Розрив двоелектронного зв’язку може перебувати:

- кожний з фрагментів молекули отримує по одному з електронів (гомолітичний розрив);
- електрона пара повністю переходить до одного з фрагментів (гетеролітичний розрив).

Віднесення каталітичної реакції до того або іншого типу важливо при виборі каталізатора. При гомолітичному каталізі повний розрив електронної пари потребує великих витрат енергії та при цьому створює високоактивні частинки з вільним електроном. Умовою участі каталізатора в процесі – можливість створення каталізатором проміжної сполуки з радикалами або перенос електронів до них з поверхні каталізатора. По гомолітичному механізму проходять окислювально-відновлювальні реакції.

Гетеролітичний механізм каталізу реалізується в реакціях: дегідратація спиртів, гідратація олефінів, реакція крекінга, ізомеризація, алкілування, гідроліз. При цьому каталізатор повинен мати здібність до створенню координаційних зв’язків з реагентами шляхом віддачі або приєднання електронної пари.

Існують випадки одночасної реалізації обох механізмів каталізу (наприклад, отримання дивінілу за методом Лебедева, гідрокрекінг тощо). В цьому випадку необхідно біфункційні каталізатори, які дозволяють реалізувати два механізми.

Електрона теорія. Оксидні гетерогенні каталізатори проявляють свою дію як переносники протонів або електронів. Наприклад, Льюїсовські-центри – акцептори електрона, вони відщеплюють електронну пару від вуглеводнів, який ізомеризується. Бренстедовський-центр – донор електронів, він взаємодіє з неподіленною парою електронів кисню в молекулі спирту та прискорює дегідратацію.

Електронні переходи обов’язково включають стадію створення перехідного стану між каталізатором та реагуючою речовиною.

5. Кінетичні аспекти ферментативного каталізу

План:

1. Кінетика ферментативної реакції з одним субстратом
2. Способи визначення кінетичних параметрів

Запитання _____ для самопідготовки:

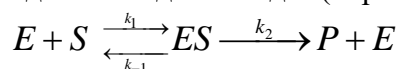
- В чому полягає особливість гомогенного каталізу?
В чому полягають переваги та недоліки гетерогенного каталізу над гомогенним?
Які існують проміжні стадії гомогенного каталізу?
Що є основним для характеристики областей перебігу гетерогенно-каталітичних реакцій?

5.1. Кінетика ферментативної реакції з одним субстратом

Проста реакція перетворення субстрату (S) в продукт (P) при участі ферменту (E):
 $S \rightarrow P$.

Початкова швидкість ферментативної реакції при фіксованій концентрації ферменту та малих концентраціях субстрату змінюється лінійно з концентрацією субстрату, але для високих концентрацій субстрату швидкість реакції вже не залежить від його концентрації.

Л. Анрі (1903 р.) першим припустив, що фермент утворює проміжну сполуку ES з субстратом. Л. Міхаеліс припустив для кількісного опису кінетики цієї реакції механізм, який складається з двох стадій (перша – зворотня і швидка, друга – пряма і повільна).



Задача не має точного аналітичного рішення, але вирішуємо методами квазірівноважних та стаційних концентрацій.

Перший метод був використаний для отримання кінетичного рівняння Анрі Л. Міхаелісом та М. Ментен (1913 р.), другий метод, запропонований Г. Бриггсом та Дж. Холлейном в 1925 р., став загальноприйнятим в кінетиці ферментативних реакцій.

Для даного механізму швидкість реакції визначається швидкістю утворення кінцевого продукту

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2 [ES]$$

Швидкість утворення проміжної сполуки ES, згідно закону діючих мас, можливо записати:

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1 [S][E] - k_{-1} [ES] - k_2 [ES]$$

Рівняння матеріального балансу для ферменту та субстрату мають вигляд:

$$[E]_0 = [E] + [ES]$$

та

$$[S]_0 = [S] + [ES] + [P]$$

де $[E]_0$, $[S]_0$ – початкові концентрації ферменту та субстрату; $[E]$, $[S]$ – їх діючі концентрації; $[ES]$, $[P]$ – концентрації проміжної сполуки та продукту.

Рішення системи цих трьох рівнянь знаходимо при виконанні наступних умов:
 для $t \rightarrow 0$, $[P] \rightarrow 0$, тому $[S]_0 = [S] + [ES]$;
 зазвичай $[S]_0 \gg [E]_0$, тому з урахуванням умов (1) $[S]_0 = [S]$;

концентрація ES є стаціонарною; тому для рівняння 3 приймають $\frac{d[ES]}{dt} = 0$.

Підставляючи значення [E] та вирішуючи рівняння відносно [ES], отримуємо вираз:

$$[ES] = \frac{k_1 [E]_0 [S]_0}{k_1 [S]_0 + k_{-1} + k_2}$$

Далі поділяємо чисельник та знаменник на k_1 та отримуємо:

$$[ES] = \frac{[E]_0 [S]_0}{K_M + [S]_0}$$

$$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$$

Величину K_M прийнято називати константою Міхаеліса.

Підставляючи останній вираз у рівняння швидкості, отримуємо рівняння для швидкості утворення продукту в початкові моменти часу:

$$v_0 = \frac{k_2 [E]_0 [S]_0}{K_M + [S]_0}$$

Аналіз рівняння дозволяє пояснити експериментальні закономірності.

Якщо $[S]_0 \ll K_M$, тоді

$$v_0 = \frac{k_2 [E]_0}{K_M} [S]_0,$$

тобто початкова швидкість лінійно залежить від концентрації субстрата, що підтверджує перший порядок за субстратом.

Якщо $[S]_0 \gg K_M$, отримуємо

$$v_0 = k_2 [E]_0,$$

тобто, початкова швидкість не залежить від концентрації субстрату, слід порядок реакції за субстратом буде нульовий, за ферментом – перший, а саме швидкість досягає граничного значення v_{\max} :

$$v_0 = k_2 [E]_0 = v_{\max}$$

При досягненні v_0 значення v_{\max} концентрація фермент-субстратного комплексу $[ES] \rightarrow [ES]_{\max}$. Увесь фермент переходить до складу проміжної сполуки, тобто фермент насичений субстратом. Саме в цих умовах краще порівнювати швидкості різних реакцій:

$$v_0 = \frac{v_{\max} [S]_0}{K_M + [S]_0},$$

де K_M та v_{\max} – параметри класичного рівняння Міхаеліса-Ментген.

Фізичний смисл константи Міхаеліса можливо пояснити: вона чисельна дорівнює концентрації субстрату ($K_M=[S]_0$), при якій активність ферменту складається з половини максимальної, тобто $v_0=v_{\max}/2$.

K_M та $[S]_0$ мають однакову розмірність концентрації М (моль/л). Чисельні значення K_M зазвичай лежать в межах $10^{-2} - 10^{-8}$ М, легко відновлюються та не залежать від концентрації ферменту. K_M є функцією температури, рН середи, залежить від присутності інших речовин, які працюють як інгібітор або активатор.

Якщо для механізму реакції виконується умови: $k_{-1} \gg k_2$, тому

$$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} = \frac{k_{-1}}{k_1} = K_S$$

де K_S – субстратна константа, тобто константа дисоціації фермент-субстратного комплексу на фермент та субстрат, яка характеризує міру зв'язку ферменту до субстрату. В загальному випадку $K_M \geq K_S$, експериментальне значення K_M представлятиме собою максимальне значення K_S .

5.2. Способи визначення кінетичних параметрів

Для визначення параметрів K_M та v_{\max} використовують декілька способів лінеаризації рівняння Міхаеліса-Ментен.

Перший спосіб (спосіб Лайнуивера-Берка).

При записи рівняння у вигляді зворотних величин, отримуємо співвідношення:

$$\frac{1}{v_0} = \frac{1}{v_{\max}} + \frac{K_M}{v_{\max}} \frac{1}{[S]_0}$$

корисно використовувати для побудови лінійного графіку в координатах

$$\left(\frac{1}{v_0}, \frac{1}{[S]_0} \right).$$

Відрізок l , відсікаемий прямою на осі ординат, буде дорівнювати $\frac{1}{v_{\max}}$, тобто

$$v_{\max} = \frac{1}{l}; \text{ тангенс угла наклона прямої дорівнює } \frac{K_M}{v_{\max}}, \text{ тобто}$$

$$K_M = v_{\max} \operatorname{tg} \alpha = \frac{\operatorname{tg} \alpha}{l}. \text{ Константу } K_M \text{ можливо відразу по відрізку, відсікаемому}$$

$$\frac{1}{v_{\max}} = \frac{K_M}{v_{\max}} \frac{1}{[S]_0} \text{ та}$$

прямою на осі абсцис, при $\frac{1}{v_0} = 0$

$$-\frac{1}{K_M} = \frac{1}{[S]_0}$$

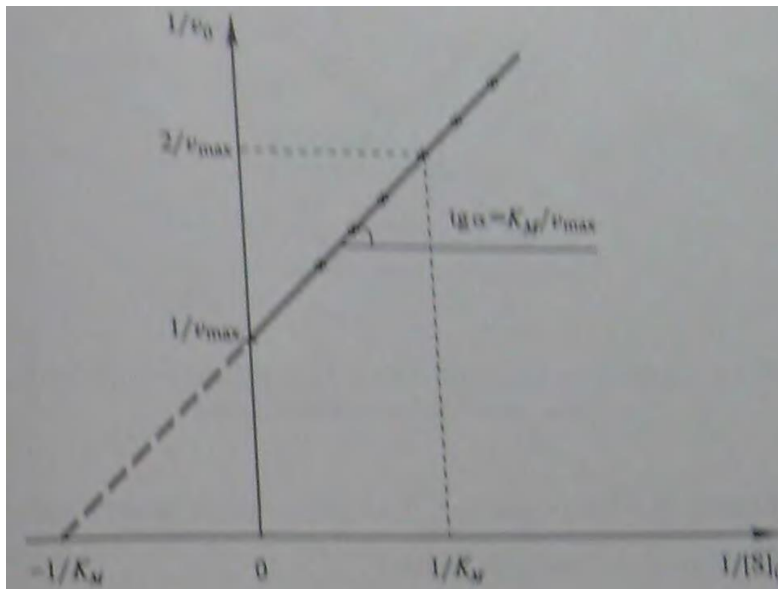


Рис. 5.1. Визначення параметрів K_M та v_{max} за способом Лайнуивера-Берка

Другий спосіб (друга форма рівняння Лайнуивера-Берка). При множенні обох частин співвідношення на $[S]_0$, отримуємо рівняння:

$$\frac{[S]_0}{v_0} = \frac{K_M}{v_{max}} + \frac{1}{v_{max}} [S]_0$$

Графічна залежність $\frac{[S]_0}{v_0}$ від $[S]_0$ представлятиме собою, пряму лінію.

Відрізок, відсікаємиий прямої на осі ординат, дорівнює $\frac{K_M}{v_{max}}$, а на осі абсцис

дорівнює $-K_M$. Тангенс угла наклону прямої дорівнює $\frac{1}{v_{max}}$.

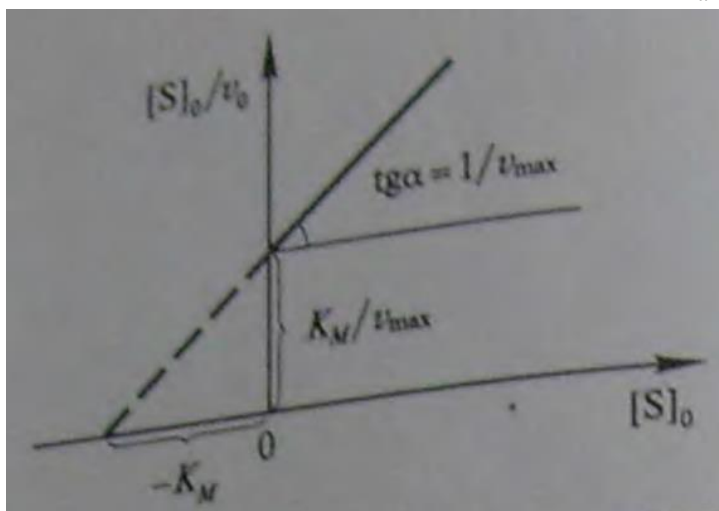


Рис. 5.2. Визначення параметрів K_M та v_{max} за другою формою рівняння Лайнуивера-Берка

Третій спосіб (спосіб Еді-Хофсті). Після множення обох частин рівняння на $v_{\max} \cdot v_0$ та нескладних перетворень отримуємо

$$v_0 = v_{\max} - K_M \frac{v_0}{[S]_0}$$

Побудова графіку в координатах $(v_0, \frac{v_0}{[S]_0})$, дає пряму лінію, тангенс угла наклону $\operatorname{tg} \alpha = -K_M$ ($\operatorname{tg} \beta = K_M$), відрізок, відсікаємий на осі ординат відповідає

v_{\max} . Крім того, відрізок, відсікаємий на осі абсцис, повинен дорівнювати $\frac{v_{\max}}{K_M}$, при

$$v_0 \rightarrow 0 \quad v_{\max} = K_M \frac{v_0}{[S]_0} \quad \text{та} \quad \frac{v_{\max}}{K_M} = \frac{v_0}{[S]_0}$$

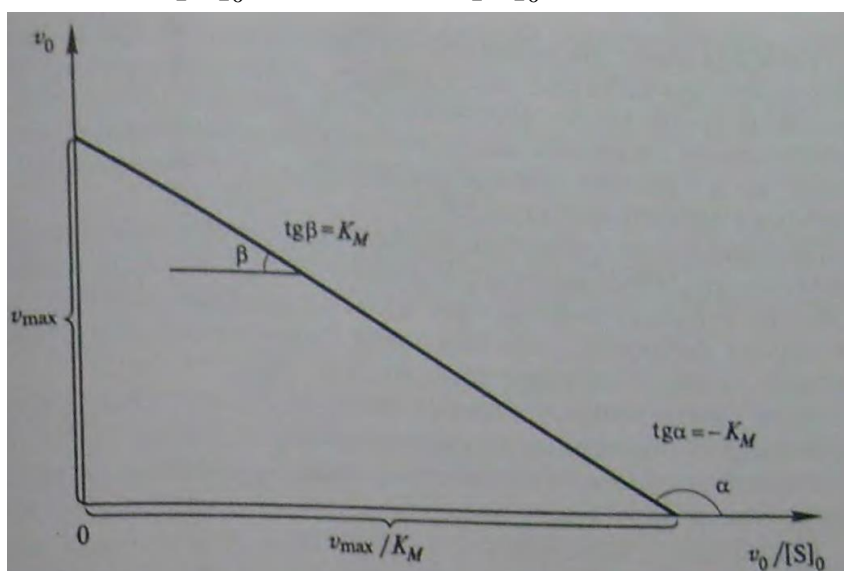


Рис. 5.3. Визначення параметрів K_M та v_{\max} способом Еді-Ховсті

У всіх способах обробки результатів, окрім графічних, широко використовують метод найменших квадратів.

Ці способи лінеаризації основного рівняння, враховуючи вид лінійних співвідношень, що використовуються, охоплює різні області концентрацій субстрату, в яких можливі відхилення від лінійності. Тому бути корисним значення K_M та v_{\max} , які отримані різними способами, порівнюють між собою.

5.3. Інгибування ферментативних реакцій

Речовини, присутність яких в системі знижує активність ферменту, тобто знижується швидкість реакції, називають *інгібіторами*.

Якщо для ферментативного каталізу необхідно передчасна адсорбція субстрату та його строга орієнтація відносно активних груп каталітичного центру, то для інгибування достатньо не тільки взаємодією зі всіма адсорбційним участком, але і простого зв'язування інгібітору з окремими участками адсорбційного центру.

Сполуки проявляють властивості інгібіторів завдяки можливості утворювати з каталітичним центром міцних комплексів (H_2S , ціаніди) або під впливом на карбонільну

групу ферменту, або завдяки своїй здатності денатурувати білки (наприклад, солі Ag, Cu, Hg).

Ефект інгібування може бути за різними причинами, але виявити природу цього явища дає необхідність про побудову та властивості самих ферментів. Можливі типи зворотного інгібування:

1. Інгібітор **I** конкурує з субстратом за активний центр, тому що будова є близькою до нього та є псевдосубстратом, що утворює з ферментом неактивний комплекс (**EI**). Якщо при збільшенні концентрації субстрату в розчині активність ферменту відновлюється, таке інгібування називають конкурентним.
2. Інгібітор не конкурує з субстратом за активний центр, тому що приєднує до другій частини молекули білку з утворенням неактивних комплексів (**EI** і **ESI**), що призводить зниженню активності ферменту, але не змінює його зростання до субстрату. Якщо досягається зворотність інгібування, тобто відновлювання активності фермента під дією інших від субстрату речовини, таке інгібування називають неконкурентним.
3. Якщо при інгібуванні по типу 2 утворюється тільки один неактивний комплекс **ESI** (фермент-субстрат-інгібітор), то зараз має бути безконкурентне інгібування.

Незворотне інгібування, що призводить до повної втрати активності ферменту, спостерігається при участі в реакції каталітичних отрут, наприклад солей ртуті, свинцю, міді, що утворюють міцні комплекси на поверхні ферменту.

Розглянемо реакцію конкурентного інгібування, що перебігає за механізмом:



$$K_I = \frac{[E][I]}{[EI]}$$

Константа **K_I** називають константою інгібування або константою дисоціації комплексу **EI**.

Для математичного вирішення задачі використовуємо припущення:

при $t \rightarrow 0$ $[P] \rightarrow 0$, $[S]_0 = [S] + [ES]$;

$[S]_0 \gg [E]_0$, тому $[S]_0 = [S]$;

$$[ES] \text{ – стаційна, тобто } \frac{d[ES]}{dt} = 0$$

$[I]_0 \gg [E]_0$, тобто $[I] = [I]_0$ – початкова концентрація інгібітора.

Швидкість реакції визначається швидкістю утворення продукту

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2 [ES]$$

В присутності інгібітора рівняння матеріального балансу для ферменту має вигляд:

$$[E]_0 = [E] + [ES] + [EI]$$

Замінюючи [EI] на K_I , тоді $[EI] = \frac{[E][I]_0}{K_I}$, отримуємо:

$$[E]_0 = [ES] + [E] \left(1 + \frac{[I]_0}{K_I} \right)$$

При знаходженні концентрації [ES] використовуємо принцип стаційних концентрацій:

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[S][E] - k_{-1}[ES] - k_2[ES] = 0$$

$$[ES] = \frac{k_1[E][S]_0}{k_{-1} + k_2} = \frac{[E][S]_0}{K_M}$$

Виражаємо концентрацію ферменту $[E] = \frac{[ES]K_M}{[S]_0}$ отриманий вираз

підставляємо у рівняння та вирішуємо відносно [ES]:

$$\begin{aligned} [E]_0 &= [ES] + \frac{[ES]K_M}{[S]_0} \left(1 + \frac{[I]_0}{K_I} \right) \longrightarrow \\ \longrightarrow [E]_0 [S]_0 &= [ES] \left[[S]_0 + K_M \left(1 + \frac{[I]_0}{K_I} \right) \right] \longrightarrow \\ \longrightarrow [ES] &= \frac{[E]_0 [S]_0}{[S]_0 + K_M \left(1 + \frac{[I]_0}{K_I} \right)} \end{aligned}$$

Знаючи концентрацію ES дозволяє отримати вираз для початкової швидкості реакції, що прискорюється ферментом в присутності інгібітора:

$$v_{0I} = \frac{d[P]}{dt} = k_2 [ES] = \frac{k_2 [E]_0 [S]_0}{[S]_0 + K_M \left(1 + \frac{[I]_0}{K_I} \right)} = \frac{v_{\max} [S]_0}{K_{M\text{ еф}} + [S]_0}$$

$$K_{M\text{ еф}} = K_M \left(1 + \frac{[I]_0}{K_I} \right)$$

ефективна константа, яка залежить від $[I]_0$ та K_I .

При порівнянні рівнянь Міхаеліса-Ментен показує, що початкова швидкість в присутності інгібітору завжди менше швидкості реакції при його відсутності. Граничні

значення швидкості в обох випадках для великих концентрацій субстрату однакові та дорівнюють:

$$v_{\max} = k_2 [E]_0$$

Якщо $[I]_0 = K_I$ та $[S]_0 = K_M$, швидкість реакції інгібіювання буде дорівнювати

$$\frac{v_{\max}}{3}$$

Вираз для константи інгібіювання отримуємо:

$$K_I = \frac{[I]_0}{K_{M \text{ еф}} / K_M - 1}$$

Для визначення K_I , окрім знання початкової концентрації інгібітора $[I]_0$, необхідно знайти ефективну константу реакції в присутності інгібітора та константу Міхаеліса при його відсутності.

Графічну обробку результатів опитів при відсутності інгібітора або при його присутності зручно проводити одним з відомих способів, наприклад в координатах Лайнуивера-Берка $\left(\frac{1}{v_0}, \frac{1}{[S]_0}\right)$. Це дозволить знайти v_{\max} , K_M , $K_{M \text{ еф}}$, а також $[I]_0$, K_I .

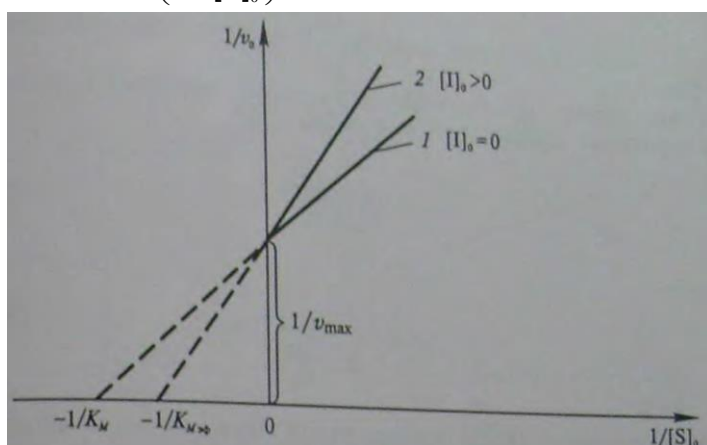
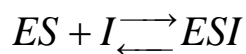
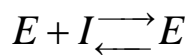


Рис. 5.4. Конкурентне інгібіювання: 1 – при відсутності інгібітора, $[I]_0=0$; 2 – в присутності інгібітора, $[I]_0>0$

Константу інгібіювання K_I можливо також знайти безпосередньо з графіку, тому що відношення тангенсів угла наклону прямих в точці перетину з осью ординат дорівнює

$$\left(1 + \frac{[I]_0}{K_I}\right)$$

Для неконкурентного інгібіювання розглянемо простий механізм процесу:



$$K_I = \frac{[E][I]}{[EI]}$$

$$K' = \frac{[ES][I]}{[ESI]}$$

Якщо обидва комплекси неактивні, тобто не дають продукту, а константи їх дисоціації дорівнюють між собою: $K_I=K'$, це є рівноважним додатковою умові: інгібітор не заважає взаємодії субстрату з ферментом, але зменшує швидкість реакції завдяки неактивності комплексів, що утворилися, на поверхні ферменту.

Вирішуємо задачу про швидкість ефективну максимальну, отримуємо вираз для початкової швидкості у вигляді:

$$v_{0I} = \frac{v_{\max \text{ еф}} [S]_0}{K_M + [S]_0}$$

$$v_{\max \text{ еф}} = \frac{v_{\max}}{1 + \frac{[I]_0}{K_I}}$$

В цьому випадку змінюється гранична швидкість процесу, але константа Міхаеліса залишається постійною. Якщо $[I]_0=K_I$ та $K_M=[S]_0$, швидкість реакції

інгібіювання буде дорівнювати $\frac{v_{\max}}{4}$.

Вираз для константи інгібіювання

$$K_I = \frac{[I]_0}{\frac{v_{\max}}{v_{\max \text{ еф}}} - 1}$$

показує, що K_I легко обчислити при відомій $[I]_0$, вимірюючи швидкість реакції у відсутності та присутності інгібітора.

Обробка експериментальних даних для неконкурентного інгібіювання в координатах $\left(\frac{1}{v_0}, \frac{1}{[S]_0}\right)$ дозволяють отримати рівняння

$$\frac{1}{v_0} = \frac{1}{v_{\max \text{ еф}}} + \frac{K_M}{v_{\max \text{ еф}}} \frac{1}{[S]_0}$$

яке дозволить визначити K_M , v_{\max} , $v_{\max \text{ еф}}$, та K_I , маючи $[I]_0$.

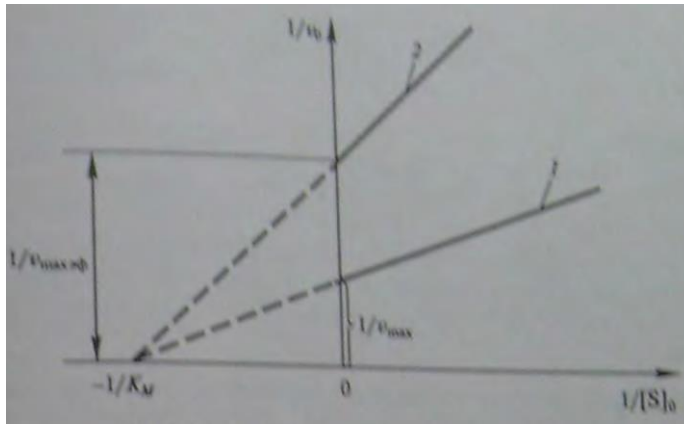
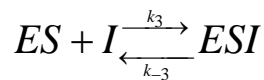
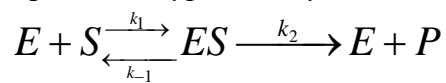


Рис. 5.5. Неконкурентне інгібування: 1 – у відсутності інгібітора, $[I]_0=0$; 2 – у присутності інгібітора, $[I]_0>0$

При безконкурентному інгібуванні механізм реакції має вигляд:



В цьому випадку утворюється один неактивний комплекс ESI за рахунок приєднання інгібітора до проміжної сполуки ES з константою рівноваги:

$$K_I = \frac{[ES][I]}{[ESI]}$$

Для вирішення задачі зі швидкості ефективною максимальною приводить до рівняння швидкості реакції в початковий період часу:

$$v_{0I} = \frac{v_{\max \text{ еф}} [S]_0}{K_{M \text{ еф}} + [S]_0}$$

$$K_{M \text{ еф}} = \frac{K_M}{1 + \frac{[I]_0}{K_I}}$$

Ефективна константа відрізняється від значення для конкурентного інгібування, але ефективна швидкість має рівняння, що є подібним для неконкурентного інгібування.

Обробка опитних даних в координатах $\left(\frac{1}{v_0}, \frac{1}{[S]_0}\right)$, дозволяє розраховувати значення v_{\max} , K_M , $K_{M \text{ еф}}$, $v_{\max \text{ еф}}$, K_I , знаючи $[I]_0$.

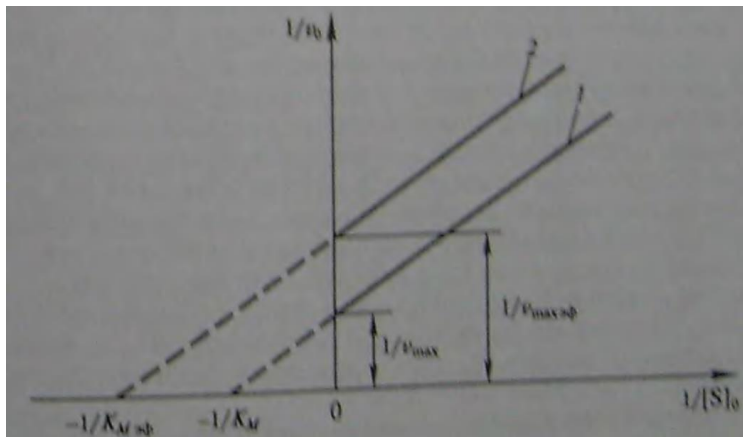


Рис. 5.6. Безконкурентне інгібування: 1 – у відсутності інгібітора, $[I]_0=0$; 2 – у присутності інгібітора, $[I]_0>0$

5.4. Активність ферментів

Активність ферменту визначається хімічною будовою активного центру, залежить від концентрації, рН середи та температури.

Залежність швидкості реакції від концентрації субстрату визначається рівнянням, що в початковий період часу ця залежність має лінійний характер.

Встановлено, що активні центри ферментів з вивченим механізмом дії мають в своєму складі функційні групи, здатні приєднувати або відщеплювати протон. Константи іонізації цих груп знаходяться в межах зміни $pK = -\lg K$ від 3 до 12.

Активність проявляють тільки кислотно-основні групи ферменту в необхідній для каталізу стану іонізації. Активність ферменту сильно залежить від рН розчину, для кожного ферменту існує свій інтервал значень рН, всередині якого активність ферменту максимальна. Зазвичай оптимуми рН лежать у нейтральних або слаболужних областях. Інтервал оптимуму активності, зазвичай знаходиться в межах 0,2-0,4 одиниці рН, але можливі відхилення. Від рН розчину залежать й кінетичні параметри ферментативної реакції: гранична швидкість v_{max} та константа Міхаеліса K_M , при чому у другому випадку залежність є більш складною.

Вплив температури на швидкість ферментативної реакції має складний характер, що пов'язано з проблемами термолабільності ферменту, оскільки положення максимуму рН середи значно залежить від температури. При збільшенні температури перебуває зміна третинної структури ферменту, яка змінює геометричні параметри активного центру.

При збільшенні температури спостерігається збільшення активності (швидкості реакції) ферменту до досягнення максимального значення, що обумовлене тепловою активацією хімічних процесів та температурною залежністю концентрацій активних форм ферменту. При подальшому збільшенні температури активність ферменту знижується (швидкість реакції зменшується) в результаті інактивації ферменту, тобто його теплової денатурації, яка призводить до зменшення частки глобул ферменту, які реально приймають участь в реакції.

Температурний оптимум ферментативних реакцій, має значення 50-60 °С, однак можливі й відхилення в обидва боки: для α -амілази він досягає 100 °С, тоді як для люцифірази знаходиться при 25-30 °С.

Ефективні енергії активації для більшості ферментативних процесів не перевищують значень 50 кДж/моль.

Висока активність ферментів у порівнянні з неорганічними каталізаторами пояснюється рядом причин, а саме значним зниженням енергії активації біохімічних реакцій в їх присутності. Наприклад, реакція гідролізу мочевины прискорюється ферментом уреаза в 10^{14} разів у порівнянні з загальним кислотним каталізом.

Оцінити активність ферменту та ефективність його дії можливо, якщо можливо розрахувати константи швидкостей та енергії активації всіх основних стадій процесу. При відсутності інформації про механізм реакції неможливо оцінити константи швидкостей елементарних стадій на основі «ефективних» кінетичних параметрів, які були визначеними під час експерименту.

Частіше за все порівнюють «ефективні» константи, що входять у кінетичне рівняння каталітичної реакції. Як міру оцінки активності ферменту приймають значення константи k_2 (або $k_{кат}$), яка характеризує швидкість розпаду фермент-субстратного комплексу.

Однак для багатьох ферментів молекулярна маса невідома, тому для них неможливо розрахувати початкову концентрацію та неможливо визначити значення k_2 . Тому Комісія по ферментам ІЮПАК сформувала рекомендації для характеристики активності ферментів: за одиницю кількості ферменту Е приймають таку кількість, яка каталізує перетворення одного мікромоля субстрату за 1 хв в стандартних умовах (298 К, оптимум рН, субстратне насичення).

Введені нові терміни:

- питома активність (а): кількість ферменту в одиницях Е на 1 мг білку;
- молекулярна активність (А): число молекул субстрату, що перетворюється в продукти за 1 хв під дією 1 молекули ферменту в умовах субстратного насичення. Величина А дорівнює k_2 .

Обидві величини пов'язані між собою співвідношенням

$$A = 10^{-3} Ma$$

де а – в ферментних одиницях Е; М – молекулярна маса ферменту, г/моль.

Замість терміну «кількість обертів» віддають перевагу терміну «молекулярна активність» ферменту.

Порівнювальна оцінка активності різних ферментів в багатьох випадках ускладнена, оскільки ферментативні реакції можуть перебігати за більш складним механізмом, ніж схема Міхаеліса.

За експериментальними даними максимальної швидкості константи k_2 в таких випадках є складними функціями констант швидкостей елементарних стадій реакції.

Використовування при порівняльній оцінці ефективності ферментів тільки одного критерію – константи k_2 , що характеризує швидкість перетворення фермент-субстратного комплексу в продукт, може бути недостатньо через компенсаційний ефект.

Встановлено, що параметри рівняння Арреніуса

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}}$$

де А і Е можуть змінюватися симбатно при переході від одного каталізатора до іншого. Для прикладу, зменшення константи швидкості k у зв'язку з зменшенням передекспоненційного множника може компенсуватись збільшенням множника $\exp(-E/RT)$, який пов'язаний зі зменшенням енергії активації. Тому необхідно одночасно враховувати вплив двох параметрів: температури та енергії активації.

Обережність необхідна при порівнянні активності ферментів та каталізаторів інших типів, тому що каталітичні реакції можуть здійснюватися за різними механізмами. Для досліджень перспективним вважають зіставлення функцій, що виконують окремими групами в активних центрах ферментів та в розчині, а також порівняння механізмів ферментативного та гомогенного каталізу.

Виявилось, що ізомерази, гідролази, діази, трансферази є кислотно-основними каталізаторами та більшість ферментативних реакцій перебігає за механізмом загального кислотно-основного каталізу.

6. Складні зворотні реакції

План:

1. Зворотні реакції, де обидві перебігають за першим порядком
2. Зворотні реакції, де обидві перебігають за другим порядком
3. Швидкі зворотні реакції

Запитання для самопідготовки:

Що собою уявляють складні реакції?
Які характерні признаки відрізняють просту реакцію від складної?
Які реакції вважають зворотними?
При порівнянні кінетичного рівняння зворотної реакції першого або другого порядку в обох напрямках з рівнянням швидкості односторонньої реакції того ж порядку який можливо зробити виводи?

Складними називають реакції, які перебігають за декілька стадій, що пов'язані між собою через вихідні речовини та проміжні сполуки.

Кінетику складних реакцій вивчають використовуючи постулати хімічної кінетики.

Особливу роль при кінетичному описі таких реакцій має *принцип незалежності*: якщо в системі перебігає декілька елементарних реакцій, то кожна з них перебігає незалежно від інших, які керуються основним постулатом хімічної кінетики. Цей принцип має обмеження, він не застосовується до спряжених реакцій.

Принцип лімітованої стадії: якщо процес складається з декількох послідовних стадій, то стадія, константа швидкості якої найменша, є лімітованою, тобто визначає швидкість всього процесу.

Особливе значення при вивченні механізму складних реакцій має *принцип мікрозворотності* або *детальної рівноваги*: якщо у складному процесі встановлюється хімічна рівновага, то швидкість прямої і зворотної реакцій повинні бути рівні для кожної елементарних реакцій.

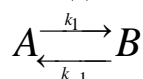
До характерних признаков складних реакцій, які відрізняються від елементарних реакцій, відносять:

- не співпадіння порядку реакції та стехіометричних коефіцієнтів;
- можливі зміни складу продуктів в залежності від температури, початкових концентрацій та інших умов;
- прискорення або сповільнення процесу при додаванні в реакційну суміш невеликої кількості речовин;
- вплив матеріалу та розміру реакційної ємності на швидкість реакції;
- значний вплив на швидкість процесу незначних змін умов проведення експерименту: реакція або припиняється, або перебігає з вибухом.

Реакції, в яких перетворення реагентів в продуктів супроводжується зворотним процесом перетворення продуктів у вихідні речовини, називають *зворотними*. Протягом часу в таких реакціях встановлюється хімічна рівновага.

1. Розглянемо найпростіший процес, в якому пряма та зворотна реакції мають перший порядок. Прикладами служать реакції мутаротації глюкози ($\alpha \leftrightarrow \beta$), енолізація кетонів ($R_1CH_2COR_2 \leftrightarrow R_1CHC(OH)R_2$), перетворення тіоціонату в тіомочевину ($NH_4NCS \leftrightarrow (NH_2)_2CS$).

Складаємо матеріальний баланс для простішої схеми:



Кількість речовини в момент часу t=0	n_0	m_0
Концентрації для t=0	$[A]_0 = \frac{n_0}{V} = a$	$[B]_0 = \frac{m_0}{V} = b$
Кількість речовини в момент часу t	$n_0 - \xi$	$m_0 + \xi$
Концентрації для t	$[A] = \frac{(n_0 - \xi)}{V}$ $[A] = a - x$ $x = \frac{\xi}{V}$	$[B] = \frac{(m_0 + \xi)}{V}$ $[B] = b + x$

Напишемо вираз для швидкості зворотної реакції:

$$v = \frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B]$$

або з урахуванням введених позначень

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_{-1}(b+x)$$

Після розділення змінних отримуємо диференціальне рівняння

$$\frac{dx}{dt} + x(k_1 + k_{-1}) = k_1a - k_{-1}b$$

Інтегрування цього рівняння з урахуванням початкових умов отримуємо співвідношення

$$x = \frac{k_1a - k_{-1}b}{k_1 + k_{-1}} \left[1 - e^{-(k_1 + k_{-1})t} \right]$$

Перетворюючи вираз можливо отримати рівняння для визначення суми констант $k_1 + k_{-1}$:

$$k_1 + k_{-1} = \frac{1}{t} \ln \frac{k_1a - k_{-1}b}{k_1a + k_{-1}b - x(k_1 + k_{-1})}$$

Зараз треба розглянути умови рівноваги, при досягненні якого можливо записати

$$v = -\frac{d[A]}{dt} - \frac{d[B]}{dt} = 0$$

$$k_1[A]_{\infty} = k_{-1}[B]_{\infty}$$

$$\frac{[B]_{\infty}}{[A]_{\infty}} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K_C$$

$[A]_{\infty}$, $[B]_{\infty}$ - рівноважні концентрації

K_C це є концентраційна константа, яка зазвичай відрізняється від термодинамічної константи K^0 , що не має розмірності. В цьому випадку K_C також безрозмірна величина, але для реакцій типу $A+B \leftrightarrow C$ K_C має розмірність.

При досягненні рівноваги ($t \rightarrow \infty$) x прагне до рівноважного значення x_∞ . Співвідношення можливо записати через a, b, x_∞ :

$$k_1(a - x_\infty) = k_{-1}(b + x_\infty)$$

$$k_1a - k_{-1}b = x_\infty(k_1 + k_{-1})$$

$$x_\infty = \frac{k_1a - k_{-1}b}{k_1 + k_{-1}}$$

Після перетворень отримують диференціальне рівняння:

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_{-1})(x_\infty - x) = k_{\text{каж}}(x_\infty - x)$$

Після інтегрування з урахуванням початкових умов $x=0$ при $t=0$ дає кінетичне рівняння для визначення суми констант:

$$k_1 + k_{-1} = \frac{1}{t} \ln \frac{x_\infty}{x_\infty - x}$$

$$k_1 + k_{-1} = \frac{1}{t} \ln \frac{[A]_0 - [A]_\infty}{[A] - [A]_\infty}$$

$$[A]_0 = a; [A]_\infty = a - x \neq 0; [A] - [A]_\infty = a - x_\infty - (a - x_\infty) = x_\infty - x$$

Далі можливо знайти аналітичні вирази для констант k_1 та k_{-1} .

$$k_1 = \frac{K_C}{t(K_C + 1)} \ln \frac{x_\infty}{x_\infty - x}$$

$$k_{-1} = \frac{1}{t(K_C + 1)} \ln \frac{x_\infty}{x_\infty - x}$$

У випадку, коли стан рівноваги в системі не досягається, для визначення суми констант k_1 та k_{-1} рівняння перетворюють до вигляду:

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_{-1})(M - x)$$

$$M = \frac{k_1a - k_{-1}b}{k_1 + k_{-1}}$$

або при розділення чисельника і знаменника на k_{-1} :

$$M = \frac{Ka - b}{1 + K}$$

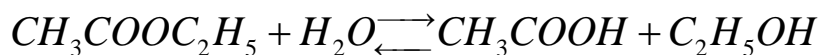
$$K = k_1/k_{-1}$$

Після розділення змінних та інтегрування рівняння отримують кінетичне рівняння:

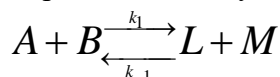
$$k_1 + k_{-1} = \frac{1}{t} \ln \frac{M}{M - x}$$

Для знаходження чисельних значень кожної з констант швидкості в цьому випадку необхідно додаткове знання константи рівноваги вивчаємої системи при температурі експерименту.

2. Розглянемо зворотну реакцію, в якій обидві реакції перебігають за другим порядком. Типовий приклад – реакція омилення складного етеру



Спростимо задачу, представимо схему реакції у вигляді:



Швидкість реакції записується таким чином:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 ([A]_0 - x)([B]_0 - x) - k_{-1} ([L]_0 + x)([M]_0 + x)$$

Припустимо, що $[A]_0 = [B]_0 = a$; $[L]_0 = [M]_0 = 0$, тобто продукти реакції не присутні у початковий момент часу. Кінетичні рівняння приймає вигляд

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a - x)^2 - k_{-1} x^2$$

У стані рівноваги повинно виконуватися умови

$$K_C = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{x_\infty^2}{(a - x_\infty)^2}$$

Після перетворення вираз приводимо до диференційному рівнянню

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \left[(a - x)^2 - \frac{(a - x_\infty)^2}{x_\infty^2} x^2 \right]$$

Поліном допускає наявність двох коренів квадратного рівняння $x_1 = x_\infty$ та

$$x_2 = \frac{ax_\infty}{2x_\infty - a}, \text{ його записують через множники вигляду } m(x - x_1)(x - x_2). \text{ В}$$

результаті отримаємо диференційне рівняння

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1 a}{x_\infty^2} (2x_\infty - a)(x_\infty - x) \left(\frac{ax_\infty}{2x_\infty - a} - x \right)$$

Інтегральна форма цього рівняння має вигляд

$$k_1 \frac{2a(a - x_\infty)}{x_\infty} = \frac{1}{t} \ln \frac{ax_\infty - x(2x_\infty - a)}{a(x_\infty - x)}$$

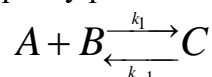
Константу швидкості прямої реакції k_1 можливо визначити, знаючи кажучу константу швидкості, яку знаходять експериментальним шляхом при умові знання x_∞ .

$$k_{\text{каж}} = k_1 \frac{2a(a - x_\infty)}{x_\infty}$$

Можливі й інші випадки зворотних реакцій, у яких одна реакція – першого, а друга – другого порядку. Труднощі, які виникають при розгляданні зворотних реакцій, в основному мають математичний характер та пов'язані з рішенням диференціальних рівнянь.

3. Вивчення кінетиці швидких зворотних реакцій проводять за допомогою метода релаксації. Суть методу: на систему, яка знаходиться у стані рівноваги, за короткий час подається різка дія при зміні параметрів (температура, тиск, напруженість електричного поля тощо), в результаті якої система виходить з стану рівноваги. Після припинення обурюючої дії на систему вона поступово повертається у новий стан рівноваги. Процес повертання (релаксації) системи в новий стан рівноваги (швидкість релаксації), вивчають за допомогою фізичних методів. За невеликих обурень процес релаксації відповідає кінетиці реакції першого порядку та для зворотних реакцій з порядком, який не рівний одиниці. Важною характеристикою методу є час релаксації – час зменшення вимірюваної характеристики відхилення від рівноважного стану в e разів.

Як приклад розглянемо зворотну реакцію типу



Концентрації після обурення
 Концентрації у новому стані рівноваги

$$[A] = a_p + x_0 \quad [B] = b_p + x_0 \quad [C] = c_p - x_0$$

$$[A]_p = a_p + x \quad [B]_p = b_p + x \quad [C]_p = c_p - x, \quad x \rightarrow 0$$

a_p, b_p, c_p – концентрації А, В, С при досягненні системою нової рівноваги.

Величина x_0 характеризує визвано обуренням системи протягом часу $x \rightarrow 0$.

Швидкість повернення до стану рівноваги:

$$v = \frac{d[A]}{dt} = -\frac{dx}{dt} = k_1(a_p + x)(b_p + x) - k_{-1}(c_p - x)$$

Оскільки $x_0 \ll a$ та $x_0 \ll b$, величиною x^2 , як нескінченна мала другого порядку, у співвідношенні можливо знехтувати

$$v = -\frac{dx}{dt} = k_1 a_p b_p + k_1 x(a_p + b_p) - k_{-1} c_p + k_{-1} x$$

Знаючи, що при новій рівновазі виконується співвідношення

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[C]_p}{[A]_p [B]_p} = \frac{c_p}{a_p b_p}$$

вираз після підстановки k_1 спрощується

$$v = -\frac{dx}{dt} = x \left[k_1 (a_p + b_p) + k_{-1} \right]$$

тобто отримуємо кінетичне рівняння першого порядку, в якому вираз у скобках не залежить від часу, його можливо вважати константою швидкості процесу повернення системи до рівноважного стану.

Рішенням рівняння є:

$$x = x_0 e^{-t/\tau}$$

де τ - час релаксації, величина, що зворотна константі швидкості реакції першого порядку:

$$\tau^{-1} = k_1 (a_p + b_p) + k_{-1}$$

Вимірювання τ для різних значень a_p та b_p дозволяє визначити константи k_1 та k_{-1} , будуючи графік у координатах $(\tau^{-1}, (a_p+b_p))$: відрізок, що відсікається прямою на осі ординат, дорівнює k_{-1} , куловий коефіцієнт прямої $\operatorname{tg}\alpha=k_1$.

7. Складні паралельні реакції

План:

1. Зворотні реакції, де обидві перебігають за першим порядком
2. Зворотні реакції, де обидві перебігають за другим порядком
3. Швидкі зворотні реакції

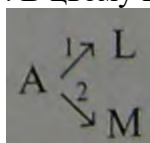
Запитання для самопідготовки:

Що собою уявляють складні реакції?
Які характерні признаки відрізняють просту реакцію від складної?
Які реакції вважають зворотними?
При порівнянні кінетичного рівняння зворотної реакції першого або другого порядку в обох напрямках з рівнянням швидкості односторонньої реакції того ж порядку який можливо зробити виводи?

Реакції, в яких вихідні речовини перетворюються одночасно за декількома напрямками з утворенням різних продуктів, називають **паралельні**.

Розглянемо випадки, коли один реагент приймає участь в двох реакціях. Наприклад, перетворення ізопропенілциклобутану йде за двома напрямками: з утворенням 1-метилциклогексену та за іншою реакцією – еквімолярних кількостей етилену та ізопрену. Гідроліз 1-хлорпропан-2-ола в воді при $\approx 100^\circ\text{C}$ перебігає з утворенням за однією реакцією соляної кислоти і ацетону, за іншою – пропан-1,2-діола.

1. Припустимо, що обидва процесу є незворотними реакціями першого порядку. В цьому випадку схема має вигляд:



Позначимо через a початкову концентрацію речовини А: $(a-x)$ – поточна концентрація А на момент часу t ; x – зменшення концентрації А в ході процесу за обома реакціями, $x=x_1+x_2$. Отримуємо, згідно основного постулату хімічної кінетики та принципу незалежності, кінетичне рівняння в диференційній формі:

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1(a-x) + k_2(a-x) = (k_1 + k_2)(a-x)$$

Після розділення змінних та інтегрування рівняння приймає вигляд

$$\frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} = (k_1 + k_2) = k_{\text{каж}}$$

Кажуча константа $k_{\text{каж}}$ дорівнює сумі констант швидкості окремих реакцій k_1+k_2 .

Після потенціювання рівняння отримують експоненційну залежність зниження потокової концентрації речовини А за часом

$$a-x = a \exp\left[-(k_1 + k_2)t\right]$$

Загальна концентрація продуктів реакції буде дорівнювати

$$x = a \left[1 - e^{-(k_1+k_2)t}\right]$$

Пусть ξ_1 та ξ_2 – ступені перетворення речовин за кожної з паралельних реакцій.

Припустимо $x_1=\xi_1/V$, $x_2=\xi_2/V$, де V – постійний об'єм ємності. Вираз для потокових концентрацій речовин А, L та М:

$$a - x = a - x_1 - x_2$$

$$[L] = [L]_0 + x_1 \quad [M] = [M]_0 + x_2$$

Перетворення речовини А за обома реакціями не є незалежними: відношення їх швидкостей дорівнює відношенню констант швидкості:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{dx_1}{dx_2} = \frac{k_1}{k_2}$$

Якщо полягають, що на початку реакції не має слідових кількостей продуктів L і M, співвідношення інтегрує від 0 до x_1 та від 0 до x_2 :

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{k_1}{k_2}$$

тобто відношення концентрацій (або кількостей) продуктів постійно та не залежить від часу.

Використовуючи співвідношення, легко знайти чисельні значення констант швидкості k_1 та k_2 . Отримуємо аналітичні вирази для потокових концентрацій:

$$a - x = a - x_1 \left(1 + k_2/k_1\right) = a - \left(x_1/k_1\right)(k_1 + k_2)$$

$$x_1 = a \frac{k_1}{k_1 + k_2} \left(1 - e^{-(k_1 + k_2)t}\right) = [L]$$

$$x_2 = a \frac{k_2}{k_1 + k_2} \left(1 - e^{-(k_1 + k_2)t}\right) = [M]$$

Концентрації продуктів зростають з часом за експоненціальним законом.

Якщо реагент А приймає участь одночасно в i реакціях першого порядку по відношенню до А, отримують наступне рівняння:

$$[L] = a \frac{k_1}{\sum k_i} \left(1 - e^{-(\sum k_i)t}\right)$$

Для опитної перевірки схеми фіксують концентрації обох продуктів в залежності від часу.

Якщо відношення потокових концентрацій, що утворюють продукти L та M не залежать від часу, переконуються в тому, що паралельні реакції мають однаковий порядок

та виконується співвідношення $\frac{x_1}{x_2} = \frac{k_1}{k_2}$. Якщо треба отримати чистий продукт L,

необхідно підібрати експериментальні умови таким чином, щоб виконувалося нерівність $k_1 \gg k_2$.

В загальному випадку, якщо реагент витрачається в i паралельних реакціях, то $k_i \gg k_{i+1}$.

Контроль за чистотою продукту L здійснюється шляхом перевірки для схеми рівності

$$\frac{d[L]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} \text{ або}$$

$$[L] = [A]_0 - [A] = x$$

В іншому випадку отримують

$$-\frac{d[L]/dt}{d[A]/dt} = \frac{k_1}{k_1 + k_2} \neq 1$$

Для багатьох реакцій при накопиченні в реакційній середі продуктів можливо перебіг зворотних реакцій з помітною швидкістю. В цьому випадку реагент А частково регенерується та встановлюється хімічна рівновага між реагентом та продуктами.

$$\frac{[L]_{\infty}}{[A]_{\infty}} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad \text{та} \quad \frac{[M]_{\infty}}{[A]_{\infty}} = \frac{k_2}{k_{-2}}$$

а також між продуктами

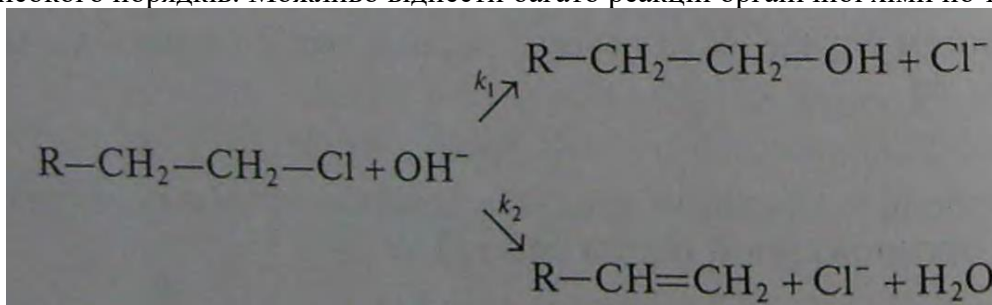
$$\frac{[L]_{\infty}}{[M]_{\infty}} = \frac{k_1}{k_{-1}} \frac{k_{-2}}{k_2}$$

Якщо $k_1 \gg k_2$, то приводить в основному утворення продукту L, але його концентрація залишається переважною при досягненні хімічної рівноваги тільки при виконанні додаткової умови

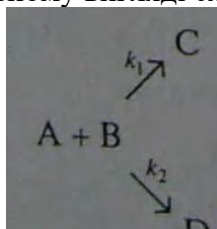
$$\frac{k_1}{k_2} > \frac{k_{-1}}{k_{-2}}$$

У випадку якщо $\frac{k_1}{k_2} < \frac{k_{-1}}{k_{-2}}$ в кінці реакції, коли встановлюються хімічна рівновага, концентрація продукту L становиться менш концентрації продукту M.

2. Випадок, коли обидві паралельні реакції підкоряються кінетиці другого або більш високого порядків. Можливо віднести багато реакцій органічної хімії по типу



Якщо загальні порядки обох реакцій рівні, кінетичний опис значно спрощується. В загальному вигляді схема реакції:



Показник	A	B	C	D
Кількість речовин, t=0	n_0	m_0	0	0
Концентрації, t=0	$[A]_0 = \frac{n_0}{V} = a$	$[B]_0 = \frac{m_0}{V} = b$	$[C]_0 = 0$	$[D]_0 = 0$
Кількість речовин в момент часу t	$n_0 - (\xi_1 + \xi_2)$	$m_0 - (\xi_1 + \xi_2)$	ξ_1	ξ_2
Концентрація в момент часу t	$[A] = a - x$ $(x = y + z)$	$[B] = b - x$ $(x = y + z)$	$[C] = \frac{\xi_1}{V} = y$	$[D] = \frac{\xi_2}{V} = z$

За даними таблиці напишемо кінетичне диференціальне рівняння

$$\frac{d[C]}{dt} = \frac{dy}{dt} = k_1 (a - x)^p (b - x)^q$$

$$\frac{d[D]}{dt} = \frac{dz}{dt} = k_2 (a - x)^p (b - x)^q$$

де p та q відповідно порядки реакцій за кожною речовиною.

Сумуючи ці вирази, отримуємо:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{dy}{dt} + \frac{dz}{dt} = (k_1 + k_2)(a - x)^p (b - x)^q$$

Поділивши рівняння одного продукту на інший, знаходимо їх концентрації, тобто C та D

$$\frac{dz}{dy} = \frac{k_2}{k_1}$$

або після інтегрування цього рівняння при обмеженні від 0 до z та відповідно від 0 до y маємо:

$$\frac{z}{y} = \frac{k_2}{k_1}$$

$$z = \frac{k_2}{k_1} y$$

Співвідношення концентрації продуктів не залежить від часу та можливо визначити відношенням констант швидкості k_1 та k_2 . Коли загальний порядок реакції дорівнює 2 ($p=q=1$), рівняння може прийняти вигляд:

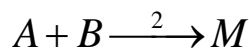
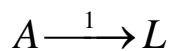
$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2)(a - x)(b - x)$$

Після інтегрування методом невизначених коефіцієнтів отримуємо:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

Такі співвідношення дозволяють з опитних даних визначати значення k_1 та k_2 .

3. Розглянемо паралельні (конкуруючі) реакції різних порядків. Згідно схеми:



Кінетичні рівняння для зниження реагенту А та утворення продукту L мають вигляд:

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1(a-x) + k_2(a-x)(b-x) = (a-x)[k_1 + k_2(b-x)]$$

$$\frac{d[L]}{dt} = k_1(a-x)$$

Відношення концентрацій продукту L та реагенту А у кожний момент часу дорівнює:

$$-\frac{d[L]}{d[A]} = \frac{k_1}{k_1 + k_2(b-x)}$$

$$[L] = \frac{k_1}{k_2} \ln \frac{k_1 + k_2 b}{k_1 + k_2(b-x)}$$

Після інтегрування отримуємо кінцевий результат, де між (a-x) та (b-x) існує взаємозв'язок:

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \left\{ \frac{a[k_1 + k_2(b-x)]}{(a-x)(k_1 + k_2 b)} \right\}$$

Перетворюємо рівняння, що визначити x, отримуємо:

$$x = \frac{a(k_1 + k_2 b)(e^{k_1 t} - 1)}{k_1 e^{k_1 t} + k_2 b(e^{k_1 t} - 1)}$$

$$\frac{a-x}{a} = \frac{k_1(e^{k_1 t} - 1)}{k_1 e^{k_1 t} + k_2 b(e^{k_1 t} - 1)}$$

Відмічено, що для достатньо високих концентрацій реагентів перебігають тільки реакції другого порядку (коли $[A] > k_1/k_2$ при умові, що $[A]=[B]$):

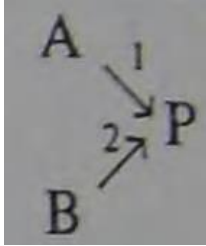
$$-\frac{d[A]}{dt} \cong k_2[A]^2 = k_2(a-x)^2$$

Для малих концентрацій речовини А в основному перебігає реакція першого порядку (коли $[A] \ll k_1/k_2$):

$$-\frac{d[A]}{dt} \cong k_1[A] = k_1(a-x)$$

4. Розглянемо конкуруючі реакції однакового порядку.

Припустимо, що продукт P утворюється одночасно в двох реакціях першого порядку за схемою:



Концентрації кожного з реагентів зменшуються з часом за експоненціальним законом:

$$[A] = a - x_1 = a \exp(-k_1 t)$$

$$[B] = b - x_2 = b \exp(-k_2 t)$$

Потокові концентрації A, B та P можуть бути виражені через $x_i = \xi_i/V$, наприклад, для продукту P отримуємо:

$$[P] = [P]_0 + x_1 + x_2 = [P]_0 + a(1 - e^{-k_1 t}) + b(1 - e^{-k_2 t})$$

Коли $a=b$ та $[P]_0=0$, тобто продукт є відсутнім на початку реакції, рівняння стає:

$$[P] = a(2 - e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

Перевірка справжності такої схеми потребує вимірювання концентрації обох реагентів A та B в залежності від часу.

8. Ланцюгові реакції

План:

1. Нерозвинені ланцюгові реакції
2. Розвинені ланцюгові реакції
- 3.

Запитання для самопідготовки:

Що собою уявляють складні реакції?
Які характерні признаки відрізняють просту реакцію від складної?
Які реакції вважають зворотними?
При порівнянні кінетичного рівняння зворотної реакції першого або другого порядку в обох напрямках з рівнянням швидкості односторонній реакції того ж порядку який можливо зробити виводи?

Ланцюговими реакціями називають складні перетворення вихідних речовин в продукти, які здійснюються при регулярному чергуванні декількох реакцій за участю активних центрів та збереженні вільної валентності.

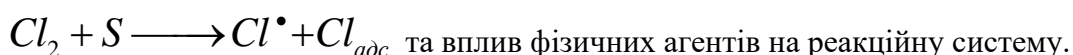
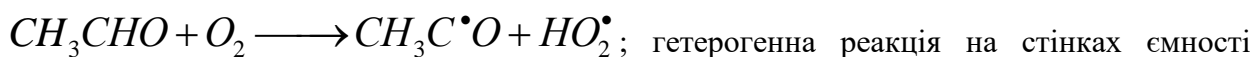
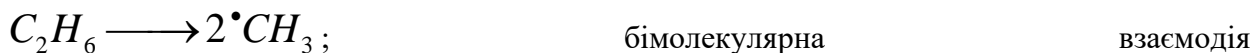
Активними центрами можуть бути атоми та вільні радикали з високою реакційною здатністю, які обумовлені присутністю на їх зовнішній орбіталі незпарених електронів, а також іони й збуджені молекули.

Розрізняють реакції з енергетичними ланцюгами, які перебігають за участю енергетично збудженої молекули (термін був введений М. Боденштейном у 1916 р.), та реакції з матеріальними ланцюгами, які перебігають за участю атомів та вільних радикалів. Першою схемою ланцюгового процесу, яку запропонував В. Нернст у 1918 р. описуючи реакцію $H_2 + Cl_2 = 2HCl$.

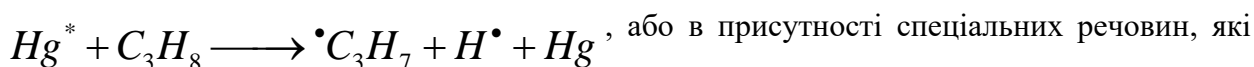
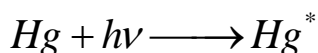
Прикладами ланцюгових радикальних реакцій є: окиснення органічних речовин молекулярним киснем; взаємодія водню та вуглеводнів з хлором і бромом; термічний розпад озону і кисеньмістких сполук хлору; крекінг нафтопродуктів; полімеризація і поліконденсація, а також ядерні реакції розпаду урану або плутонію в атомному реакторі.

Кожна ланцюгова реакція складається з трьох стадій: зародження (ініціювання), розвиток та обрив ланцюгу.

Стадія зародження ланцюгу, найбільш енергоємна у порівнянні з іншими, призводить до утворенню активних центрів з валентно-насичених молекул. Можливі шляхи виникнення вільних радикалів і атомів: мономолекулярне перетворення

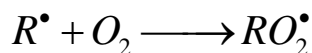
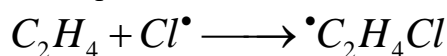


В цьому випадку стадія зародження ланцюгу називають ініціюванням. Воно проходить під впливом світла $Cl_2 + h\nu \longrightarrow 2Cl \cdot$, або при участі фотосенсибілізатору

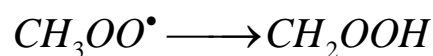
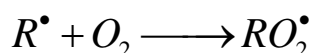
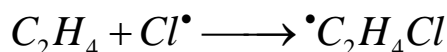


називають ініціаторами, що утворюють вільні радикали. Такими речовинами є пероксид бензоїлу $C_6H_5-C(O)-O-O-C(O)-C_6H_5$, азоізобутиронітрил $(CH_3)_2C(CN)-N=N-(CN)C(CH_3)_2$, пари металів (Na, Hg) та багато неорганічних сполук.

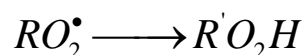
Стадія розвитку може включати реакції продовження та розвинення ланцюгу. Елементарні стадії, які перебігають з утворенням вільної валентності та супроводжуються витратою реагентів та/або утворенням продуктів, називають реакціями продовження ланцюгу. Для таких реакцій властиво невеликі енергії активації, до них відносять: взаємодію атому або вільного радикалу з молекулою реагенту, в результаті якого виникає новий вільний радикал



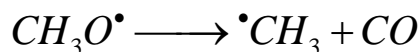
взаємодія атома або вільного радикалу з молекулою реагенту, які супроводжуються утворенням нового радикалу та молекули продукту:



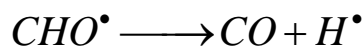
мономолекулярне перетворення одного радикалу у інший



мономолекулярний розпад вільного радикалу, який призводить до утворення нового



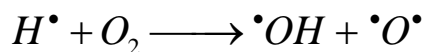
вільного радикалу та молекули продукту реакції



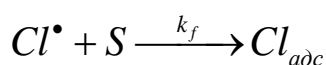
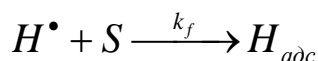
взаємодія двох вільних радикалів, які призводять до утворення вільного радикалу (атому)

та молекули продукту $FO^{\bullet} + FO^{\bullet} \longrightarrow O_2 + 2F^{\bullet}$

Реакціями розвинення ланцюгів називають елементарні стадії, які призводять до утворення з одного активного центру декількох активних центрів:



Елементарні стадії, які призводять до загібелі вільних радикалів або атомів, тобто до зникнення вільної валентності, називають реакціями обриву ланцюгу. Обрив ланцюгу може проходити (особливо при низьких тисках) на стінках ємності в результаті адсорбції активних центрів поверхнею S:



з наступною рекомбінацією двох активних центрів у загальну молекулу. Швидкість реакції обриву ланцюгу в цьому випадку має перший порядок за концентрацією активних центрів:

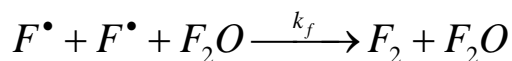
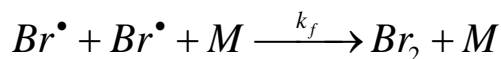
$$v_f = k_f S [M^{\bullet}]$$

$$v_f = k_f S [Cl^{\bullet}]$$

де S – площа поверхні ємності.

Прийнято називати реакції обриву вказаного типу лінійним обривом ланцюгу.

При великих тисках обрив ланцюгу проходить у об'ємі в результаті потрійного зіткнення активних центрів з іншою молекулою (M) газової фази:



Швидкість реакції обриву ланцюгу буде мати другий порядок за концентрації активних центрів:

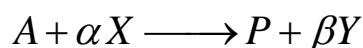
$$v_f = k_f [M] [Br^{\bullet}]^2$$

$$v_f = k_f [M] [F^{\bullet}]^2$$

$$[M] = [F_2O]$$

В даному випадку реакції обриву називають квадратичним обривом ланцюгу. В газових реакціях часто проходить лінійний обрив ланцюгу, а в розчинах – квадратичний.

Будь-яку ланцюгову реакцію в загальному вигляді можливо представити наступним чином:



де А – реагент; Р – продукт; X, Y – активні центри (Y може бути ідентичний X); α, β - цілі числа, ≥ 0 .

В залежності від значень α і β відрізняють наступні стадії реакції:

$\alpha=0$	$\beta \neq 0$	зародження ланцюгу	1
$\alpha=\beta$		продовження ланцюгу	2
$\alpha < \beta$		розвинення	3
$\alpha \neq 0$	$\beta=0$	обрив ланцюгу	4

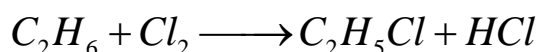
8.1. Нерозвинені ланцюгові реакції

Нерозвинена ланцюгова реакція включатиме стадії зародження, продовження та обриву ланцюгу.

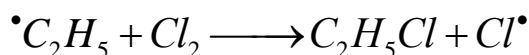
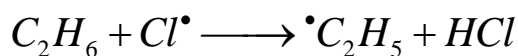
Заслуга у розробці теорії нерозвинених ланцюгових реакцій, за оцінкою М.М. Семенова, який належить до школи Боденштейна (1913-1929). Класичним прикладом реакцій цього типу є синтез HCl з водню та хлору. Схема процесу пропонує В. Нернстом, теоретичний аналіз кінетики реакції проведений в основному М. Боденштейном та його учнями.

Для характеристики нерозвинених ланцюгових реакцій використовують поняття звено та довжина ланцюгу. Початком звена ланцюгу враховують реакцію продовження за участю того з активних центрів, який першим утворюється в реакції зародження ланцюгу.

Звено ланцюгу – це сукупність послідовних елементарних реакцій продовження ланцюгу, яка призводить до регенерації активного центру, що вже приймав участь у реакції.



Звено ланцюгу складається з двох елементарних реакцій



Середня довжина ланцюгу – це кількість повних звен'їв, які є в середньому на кожний активний центр, який утворюється за реакцією зародження ланцюгу.

Середня довжина ланцюгу залежить від співвідношення швидкостей реакцій продовження ланцюгу та її обриву й дорівнює

$$v = \frac{\alpha}{\beta} = \frac{1-\beta}{\beta} = \frac{v_R}{v_f}$$

де β - вірогідність обриву на кожному ланцюгу; $\alpha=1-\beta$ - вірогідність продовження ланцюгу; v_R - швидкість продовження; v_f - швидкість обриву ланцюгу.

Якщо $\beta \ll 1$,

$$v = \frac{1}{\beta}$$

Довжина ланцюгу залежить від природи ланцюгової реакції та умови її перебігу: концентрації та чистоти реагентів, інтенсивності світла, температури, матеріалу реакційної ємності, її розміру та інше.

Необхідною умовою стаціонарного режиму перебігу нерозвиненої ланцюгової реакції є рівність швидкостей зародження та обриву ланцюгів

$$v_0 = v_f$$

Швидкість нерозвиненої ланцюгової реакції (визначається за зменшенням концентрації вихідних речовин або по накопиченню кінцевих продуктів) дорівнює

$$v = v_0 v = \frac{v_0}{\beta}$$

До кінетичних особливостей нерозвиненої ланцюгової реакції відносяться: зріст швидкостей під дією на реакційну суміш фізичних агентів (світла тощо) та невеликі кількості ініціаторів; залежність швидкості від розмірів ємності, матеріалу стінок та їх стану; швидке зменшення швидкості при додаванні у реакційну суміш невеликих кількостей інгібіторів. Остання є характерною ознакою ланцюгового механізму реакції.

Якщо ланцюгова реакція починається в момент часу $t=0$, то швидкість її не відразу досягає деякої постійної величини $v = v_0 v$, оскільки для розвитку ланцюгу необхідний час.

Диференціальне рівняння для швидкості зміни концентрації активних центрів в ході нерозвиненої ланцюгової реакції з лінійним обривом ланцюгу:

$$\frac{dn}{dt} = v_0 - gn$$

де g - питома швидкість реакції обриву.

Для рішення рівняння його інтегрують при початкових умовах ($n=0$ при $t=0$), ураховуючи v_0 та g постійними, та отримують

$$n = \frac{v_0}{g} (1 - e^{-gt})$$

Залежність швидкості реакції від часу приймає вигляд

$$v = \frac{lv_0}{g} (1 - e^{-gt})$$

де l - питома швидкість реакції продовження ланцюгу, що веде до утворенню продукту.

З рівняння, при $t \rightarrow \infty$, експонента $\exp(-gt) \rightarrow 0$, а швидкість реакції – до постійному значення $\frac{l\nu_0}{g} = \nu_0\nu$, таким чином, встановлюється стаціонарний режим нерозвинутої ланцюгової реакції.

Теорія обриву ланцюгів на стінках розроблена М.М. Семеновим. Відрізняють дифузійну та кінетичну області перебігу реакції обриву. У кінетичній області швидкість обриву залежить від швидкості взаємодії вільних радикалів або атомів зі стінкою; вона пропорційна відношенню площі поверхні ємності до її об'єму (S/V), також залежить від величини ε - вірогідність захвату стінкою вільних радикалів ($\varepsilon=1-10^{-5}$). Основне рівняння константи швидкості обриву ланцюгів на стінках для циліндричної ємності має вигляд:

$$k_f = \left(\frac{d^2}{32D} + \frac{d}{\varepsilon\nu} \right)^{-1}$$

де D – коефіцієнт дифузії, d – діаметр реакційної ємності, ν – середня арифметична швидкість.

В дифузійній області перебігає реакції обриву, тобто при малих значеннях D та виконанні умови $\frac{d^2}{32D} \gg \frac{d}{\varepsilon\nu}$, константа швидкості реакції обриву ланцюгу дорівнює

$$k_f = \frac{32D}{d^2}$$

У кінетичній області перебігу реакції обриву ланцюгів, тобто при виконанні умови $\frac{d}{\varepsilon\nu} \gg \frac{d^2}{32D}$, константа швидкості реакції обриву дорівнює $k_f = \frac{\varepsilon\nu}{d}$

8.2. Розвинені ланцюгові реакції

Ланцюгова реакція, яка включає стадії зародження, продовження, розвинення та обриву ланцюгу, називається розвинутою. Прикладами таких процесів є реакції окиснення киснем фосфору, фосфіну, водню, монооксиду вуглецю (II) та інші.

Теорія розвинених ланцюгових реакцій розроблена головним чином М.М. Семеновим та його школою., визначний вклад в її розвиток внес С.М. Хіншельвуд.

М.М. Семенов показав, що при загальному опису закономірностей розвитку розвинених ланцюгових реакцій система кінетичних рівнянь для активних центрів може бути доведена до рівняння для активних центрів одного типу.

Диференціальне рівняння для швидкості змін концентрації активних центрів

$$\frac{dn}{dt} = \nu_0 - gn + fn = \nu_0 - (g - f)n = \nu_0 + \varphi n$$

де gn – швидкість загибелі активних центрів; fn – швидкість утворення активних центрів в результаті реакцій розвинення; $f-g=\varphi$

Інтегруванням при початкових умовах $n=0$ для $t=0$, приймаючи f і g постійними та знехтувати витратою вихідних речовин, приводить до рівняння вигляду

$$n = \frac{\nu_0}{f - g} \left(e^{(f-g)t} - 1 \right) = \frac{\nu_0}{\varphi} \left(e^{\varphi t} - 1 \right)$$

де l – питома швидкість реакції продовження ланцюгу.

Аналіз цих рівнянь дозволяє оцінити граничні значення n та ν .

1). $g > f$ При $t \rightarrow 0$

$$n = \nu_0 t$$

$$\nu = l \nu_0 t$$

Тобто у початковий період реакції n , швидкість ν лінійно залежить від часу.

При $t \rightarrow \infty$

$$n = \frac{\nu_0}{g - f}$$

$$\nu = l \frac{\nu_0}{g - f}$$

Тобто протягом часу в реакційній суміші встановлюється квазістаціональний режим, який характерний для нерозвиненої ланцюгової реакції.

2). $f > g$, $f - g = \varphi > 0$

При $t \rightarrow \infty$ знаходимо, що

$$n = \frac{\nu_0}{\varphi} e^{\varphi t}$$

$$\nu = l n = \frac{l \nu_0}{\varphi} e^{\varphi t}$$

Концентрація активних центрів та відповідно швидкість процесу необмежено збільшуються з часом по експоненційному закону, та реакція після деякого періоду індукції закінчується вибухом навіть при постійній температурі. Тепловиділення в цьому випадку принципово несуттєво, оскільки причина займання є в постійному збільшенні кількості активних центрів, що призводить до спонтанного зросту швидкості реакції.

3). $F = g$, $\varphi = f - g = 0$.

$$\nu = l \nu_0 t$$

Тобто швидкість реакції збільшується пропорційно часу, при цьому реакція перебігає без займання, в багатьох випадках значно малою швидкістю.

Диференціальне рівняння є модельним рівнянням будь-якої розвиненої ланцюгової реакції, а рівняння $\varphi = f - g = 0$ – критичною умовою переходу від стаціонарного до нестаціонарного вибухового режиму перебігу ланцюгового процесу.

М.М. Семенов показав, що це рівняння легко отримати при вивченні кінетики конкретних розвинених ланцюгових реакцій, використовуючи принцип частково-стаціонарних концентрацій: концентрації всіх активних центрів, які мають високу реакційну здатність, можливо розраховувати квазістаціонарними, крім того активного центру, концентрація дійсно зростає в ході процесу.

Застосовуючи принцип частково-стаціонарних концентрацій до реакції окиснення водню з урахуванням загального механізму її перебігу, можливо враховувати, що

$$\frac{d[OH]}{dt} = 0$$

$$\frac{d[O]}{dt} = 0$$

$$\frac{d[H]}{dt} \neq 0$$

Це дозволяє замінити частину диференціальних рівнянь з алгебраїчних та отримати кінетичні рівняння.

На Рис. 8.1 у координатах (р, Т) наведені дані, що характеризують область займання суміші Н₂ та О₂, яка отримала назву «напівострів займання».

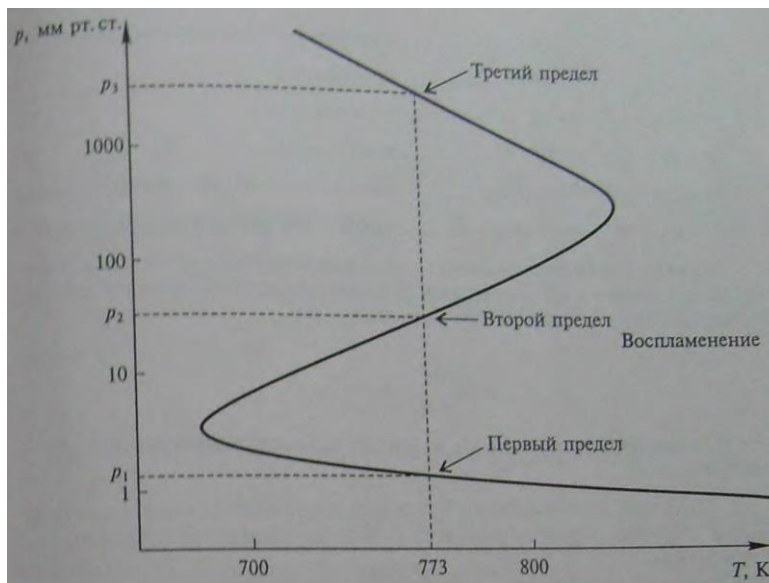
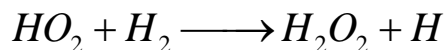
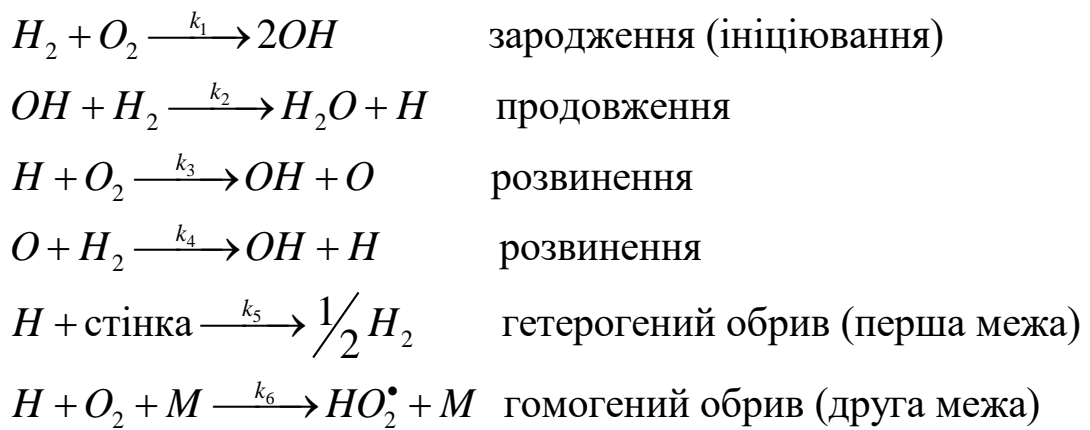


Рис. 8.1. Межі займання для стехіометричної суміші Н₂ і О₂ в ємності діаметром 7,4 см, з нанесеним КСl* ; р₁, р₂, р₃ – відповідно перша, друга і третій межі тиску.

Займання гремучої суміші перебігає тільки при умовах, відповідним крапкам всередині напівострова займання. З Рис.8.1. видно, що при температурі 773 К окрім нижнього (першого, р₁=1,5 мм.рт.ст) та верхнього (другого, р₂) меж ланцюгового займання при тиску, що дорівнює 3000 мм.рт.ст., який спостерігається та третя межа (р₃) займання. Ця межа має теплову природу, хоча при високих тисках не виключно та ланцюгове розвинення в результаті збільшується вклад реакції:



Приклад. Межі займання суміші Н₂+О₂. Для реакції окиснення водню у визначних умовах приймають наступну спрощену схему процесу:



Ця схема дозволяє пояснити експериментальні результати, які стосуються першого та другого меж в області займання водню, який відповідає загальним тискам p_1 та p_2 :

$$p_1 = \frac{C_1 e^{\frac{E_1}{RT}}}{d}$$

$$p_2 = C_2 e^{-\frac{E_2}{RT}}$$

де d – діаметр ємності; E_1, E_2 – величини, що ідентичні енергії; C_i – постійна.

1. Отримати аналітичним шляхом вираз для фактору розвинення φ у випадку першого (нижнього) та другого (верхнього) меж займання.

Показати, яким шляхом, знаючи φ , можливо отримати вираз для тиску, який характеризує обидві межі, що вказані в умовах.

Прийняти, що $k_5 = \frac{D}{d^2 p}$, де D – коефіцієнт дифузії.

2. У області повільного перебігу реакції концентрація радикалів H може досягати стаційного стану. Знайдіть вираз для цієї концентрації та покажати, що з нього можливо отримати умови меж займання.

Рішення. Межі займання суміші $H_2 + O_2$ представлені на Рис. 8.1.

Межа займання є перехід від стаційного режиму до вибуховому. Відомо, що критична умова займання можлива двома способами:

$$\varphi = 0 \quad \text{або}$$

$$[H]_{\text{стац}} \rightarrow \infty$$

1. Вираз для загального фактору розвинення φ , знаходимо з основного рівняння розвинених ланцюгових реакцій:

$$\frac{d[H]}{dt} = \nu_i + \varphi [H^\bullet]$$

а) для першої межі займання, що приймає принцип частково-стаційних концентрацій М.М. Семенов до радикалів H, O, OH , отримаємо

$$\frac{d[H]}{dt} = \nu_2 - \nu_3 + \nu_4 - \nu_5$$

$$\frac{d[O]}{dt} = 0 \quad v_3 = v_4$$

$$\frac{d[OH]}{dt} = 2v_1 - v_2 + v_3 + v_4 = 0$$

Підставляємо,

$$\frac{d[H]}{dt} = 2v_1 + 2v_3 - v_5 = 2v_1 + [H](2k_3[O_2] - k_5)$$

$$\varphi = 2k_3[O_2] - k_5$$

При виконанні критичних умов займання $\varphi=0$ отримаємо

$$2k_3[O_2] = k_5$$

Виразити концентрацію O_2 через тиск

$$[O_2] = \frac{p_{O_2}}{RT} = \frac{p_1 N_{O_2}}{RT}$$

де p_1 – загальний тиск в суміші, p_{O_2} – парціальний тиск, N_{O_2} – мольна частка, підставивши та з урахуванням рівняння Арреніуса та співвідношення для k_5 в прикладі, отримуємо вираз:

$$2A_3 e^{-\frac{E_3}{RT}} \frac{p_1 N_{O_2}}{RT} = \frac{D}{d^2 p_1}$$

Знаходимо p_1 :

$$p_1 = \left(\frac{DRT}{2N_{O_2} A_3} \right)^{1/2} \frac{e^{\frac{E_3}{2RT}}}{d} = C_1 \frac{e^{\frac{E_1}{RT}}}{d}$$

де $C_1 = \left(\frac{DRT}{2N_{O_2} A_3} \right)^{1/2}$ – фізична стала, оскільки $T^{1/2}$ змінюється дуже слабше у

порівнянні з експонентною, $E_1 = E_{3/2}$

Отриманий результат співпадає з наведеним співвідношенням у умовах завдання та показує, що зі збільшенням температури та діаметру ємності тиск нижньої межі займання зменшується.

б) Для другого (верхньої) межі займання, застосуємо також принцип частково-стаційних концентрацій М.М. Семенова до радикалів Н, О, ОН з урахуванням в механізмі стадії 6 замість 5, після нескладних перетворень отримуємо:

$$\varphi = 2k_3[O_2] - k_6[O_2][M]$$

$$\text{при } \varphi=0 \quad 2k_3 = k_6[M]$$

$$[M] = \frac{p_2}{RT}$$

М – визначна молекула, концентрація якої дорівнює [M].

p_2 – тиск на другій (верхній) межі займання.

Після підстановки $[M]$ останній вираз приймає вигляд:

$$2A_3 e^{-\frac{E_3}{RT}} = A_6 e^{\frac{E_6}{RT}} \frac{P_2}{RT}$$

Виразимо p_2 :

$$p_2 = C_2 e^{\frac{(E_3-E_6)}{RT}} = C_2 e^{-\frac{E_2}{RT}}$$

$E_3-E_6=E_2>0$ т.к. $E_3>E_6$.

Отримана формула співпадає з вказаною в умовах задачі та показує, що зі зростом температури спостерігається та збільшення тиску другої (верхньої) межі займання водню.

2. Виразити стаційну концентрацію радикалів H .

а) при розгляданні реакції гетерогенного обриву (стадія 5):

$$\frac{d[H]}{dt} = 2k_1 [O_2][H_2] + 2k_3 [H][O_2] - k_5 [H] = 0$$

$$[H]_{стац} = \frac{2k_1 [O_2][H_2]}{k_5 - 2k_3 [O_2]}$$

На першій межі займання $[H]_{стац} \rightarrow \infty$, це можливо, якщо

$$k_5 - 2k_3 [O_2] = 0 \quad \text{або}$$

$$2k_3 [O_2] = k_5$$

Тобто приходимо до відомого співвідношення, з якого отримуємо вираз для тиску першої межі займання.

б) при розгляданні реакції гомогенного обриву (стадія 6):

$$\frac{d[H]}{dt} = 2k_1 [O_2][H_2] + 2k_3 [H][O_2] - k_6 [M][O_2][H]$$

$$[H]_{стац} = \frac{2k_1 [O_2][H_2]}{k_6 [M][O_2] - 2k_3 [O_2]}$$

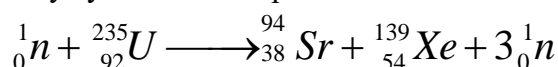
На другій межі займання $[H]_{стац} \rightarrow \infty$, це можливо при умові, що:

$$k_6 [M][O_2] = 2k_3 [O_2] \quad \text{або}$$

$$2k_3 = k_6 [M]$$

Тобто приходимо знову до відомого співвідношення, з якого отримуємо вираз для тиску другій (верхній) межі займання водню.

Прикладом розвиненої ланцюгової реакції є також поділення ядер урану. Який використовує у атомній енергетиці:



в результаті якої перебігає не тільки виділення великої кількості енергії порядку 200 МеВ ($1,93 \cdot 10^{13}$ Дж/моль), але й утворення трьох нейтронів. Кількість нейтронів, які грають роль активних центрів, збільшується за ходом реакції у геометричній прогресії, що

призводить до лавіноутворюючому зростанні кількості атомів, що поділяються, та кількості енергії, що виділяється, тобто до вибуху.

У прикладі, що розглядався, межі займання суміші H_2+O_2 не залежать від значення швидкості зародження ланцюгів. Такий результат пов'язаний з тим, що реакції розвинення та обриву ланцюгів розглядаються як лінійні відносно концентрацій вільних атомів (та радикалів), а інші процеси – квадратичні за концентрацією активних центрів, взаємодія останніх друг з другом не враховується.

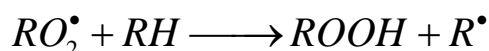
Однак експеримент показав, що збільшення швидкості зародження ланцюгів, наприклад під дією електричного розряду різної потужності, призводить до значного розширення області займання гремучої суміші та, відповідно, до прискорення процесу розвинення. В такому випадку враховують, що спостерігається позитивна взаємодія ланцюгів.

Диференціальне рівняння для швидкості зміни концентрації активних центрів в ході розвиненої ланцюгової реакції з позитивною взаємодією ланцюгів запишемо:

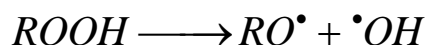
$$\frac{dn}{dt} = v_0 + (f - g)n + cn^2$$

cn^2 – відповідає за квадратичне розвинення ланцюгів

Прикладом реакцій з виродженим розвиненням служить процес окиснення киснем ряду вуглеводнів. При низькотемпературному окисненні утворюються на одній з стадій продовження ланцюгу гідропероксид

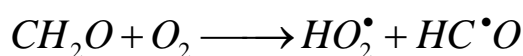
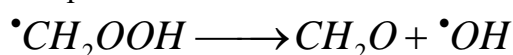


Може стати джерелом вільних радикалів за реакціями:



Що призводить до виникнення нових ланцюгів.

При високотемпературному окисненні формальдегід, який утворився на одній з стадій продовження ланцюгу може стати при взаємодії з киснем джерелом нових радикалів за реакцією:



На початковій стадії реакції, коли ступінь перетворення реагентів невелика та витратами проміжних продуктів можливо знехтувати, система диференціальних рівнянь, описує кінетику реакції з виродженими розвиненням та лінійним обривом ланцюгів:

$$\frac{dn}{dt} = v_0 + fp - gn \frac{dp}{dt} = l \cdot n$$

де p – концентрація проміжного продукту, наприклад $ROOH$; l – питома швидкість продовження ланцюгу.

Рішення цієї системи рівнянь можливо отримати шляхом доведення до одного диференціального рівняння другого порядку, або використовуючи принцип квазістаціональних концентрацій, припускаючи $dn/dt \ll v_0 + fp$. Тоді

$$n = \frac{\nu_0 + fp - dn/dt}{g} = \frac{\nu_0 + fp}{g}$$

$$\frac{dp}{dt} = \frac{l}{g}\nu_0 + \frac{lf}{g}p$$

Інтегрування з урахуванням початкових умов ($p=0$ при $t=0$) призводить (при малій швидкості до кінцевому результату):

$$p = \frac{\nu_0}{f} \left(e^{\frac{E}{l}} - 1 \right)$$

У випадку реакції з виродженим розвиненням та квадратичним обривом ланцюгів для опису її кінетиці необхідно вирішити систему диференціальних рівнянь:

$$\frac{dn}{dt} = \nu_0 + fp - gn^2$$

$$\frac{dp}{dt} = l \cdot n$$

Відмітимо, що незважаючи на рішення, яке краще проводити за допомогою безрозмірних змінних та параметрів, що накопичують проміжний продукт йде за параболічним законом, тобто автоприскорення виражається менш різко, ніж для лінійного обриву ланцюгів.

Граничні явища для реакцій з виродженими розвиненнями ланцюгів спостерігається, але виражені вони не так ярко, як для розвинених. Перехід від повільно перебігаючих реакції до повільно прискорюючої не такий помітний, як перехід від практичного відсутності реакції до встишкі (займанню) в розвинених реакціях.

Експериментально встановлено, що енергія екзотермічних реакцій продовження ланцюгу переходить не одразу в хімічну енергію атомів та радикалів, а попередньо в енергію коливального збудження кінцевих або проміжних продуктів реакції.

9. Фотохімія

План:

1. основні закони та квантовий вихід
2. Фізичні та хімічні фотопроцеси
3. Кінетична схема Штерна-Фольмера

Запитання для самопідготовки:

Що собою уявляють складні реакції?
Які характерні признаки відрізняють просту реакцію від складної?
Які реакції вважають зворотними?
При порівнянні кінетичного рівняння зворотної реакції першого або другого порядку в обох напрямках з рівнянням швидкості односторонньої реакції того ж порядку який можливо зробити виводи?

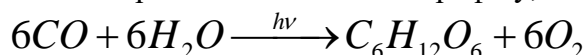
Фотохімія – розділ науки, який присвячений закономірностям реакцій, що перебігають під дією світла. Сучасна фотохімія знаходиться на межі фізичної хімії, квантової хімії, хімічної динаміки, синтетичної та аналітичної хімії.

Фотохімічні реакції можуть перебігати в газоподібній, рідкій та твердій середі, вони здійснюються під дією видимого та ультрафіолетового випромінювання з довжинами волн у інтервалі від 170 до 750 нм. Поглинання молекулою кванта енергії переводить її у збуджений стан з відмінними від вихідного фізичними та хімічними властивостями. Цим пояснюється можливість перебігу різних хімічних та фізичних процесів, неможливим при термічній дії на реакційну систему.

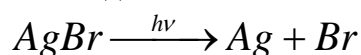
До фотохімічних реакцій, яких багато, можливо віднести:

зір – основа процесу складається реакцією фотоізомеризації Ретиналя;

фотосинтез – складна реакція асиміляції вуглецю рослинами, що перебігає під дією сонячної енергії за допомогою хлорофілу, який є фотосенсибілізатором:



фотографія, в основі якої лежить здібність галогенідів срібла розпадатися під дією світла з виділенням металічного срібла:



утворення вітамінів D з холестеролу та ергостеролу під дією УФ (цьому вітаміну властиво краще освоєння кальцію в організмі та запобігає рахіту).

Загальні закономірності фотохімічних реакцій пояснюють за допомогою законів:

1. Закон Буге (1729) – Ламберта (1760) встановлюють незалежність поглинальної здатності середі від енергії потоку та виконується, в широкому інтервалі потоків енергії ($10^{-18} - 10$ Дж*см⁻²*с⁻¹).

Його математична формула:

$$-\frac{1}{I} \frac{dI}{dx} = L$$

де I – інтенсивність світлового потоку, що падає на шар середі, E^* см⁻²*с⁻¹; E – внесистемна одиниця Ейнштейна; dx – нескінчений тонкий шар однорідної поглинальної середі; L - стала.

2. закон Бера (1852) встановлює зв'язок між поглинальною здатністю середі (L) та концентрацією (n) поглинальних молекул в цьому шарі:

$$L = kn$$

де k – молекулярний коефіцієнт поглинання або міра поглинальної здатності молекул при даній довжині хвилі.

Об'єднаний закон Буге-Ламберта-Бера на базі рівенств після інтегрування I у межах від I_0 до I_l , x від 0 до l (l – загальна товщина поглинального шару) та потенціювання приймає вигляд:

$$I_l = I_0 e^{-knl}$$

де I_0 – початкова інтенсивність світлового потоку; I_l – інтенсивність світлового потоку після його проходження через шар речовини товщиною l .

При переході до мольного коефіцієнту поглинання ϵ відповідно співвідношення

$$kn = \epsilon c$$

об'єднаний закон Буге-Ламберта-Бера:

$$I_l = I_0 e^{-\epsilon cl}$$

де c – концентрація поглинаючого світла речовини.

Відношення I_l/I_0 називають пропусканням, а вираз $[-\lg(I_l/I_0)]$ – поглинанням середи або оптичною щільністю D .

Відмічено, що об'єднаний закон застосовується тільки до систем, в яких розчинена речовина не дисоціює, не асоціює, не взаємодіє та не реагує з розчинником.

Поглиналина енергія I_a при проходженні світлового потоку через шар товщиною l дорівнює

$$I_a = I_0 - I_l = I_0 (1 - e^{-\epsilon cl})$$

Це співвідношення тільки для дуже вузького інтервалу частот.

3. Закон Гротгуса (1817) – Дрепера (1844): тільки світло, що поглинається середою може привести її хімічне змінення (1 закон фотохімії). Для здійснення фотохімічних реакцій ця умова є необхідною, але не достатньою.

4. Закон Вант-Гофа (1904): кількість фотохімічно зміненої речовини пропорційно кількості поглинальної світлової енергії. Його математична формула для швидкості фотохімічної реакції

$$v_{\phi x} = -\frac{dc}{dt} = \text{const} I_a = \text{const} I_0 (1 - e^{-\epsilon cl})$$

Два граничних випадкі. Якщо $\epsilon cl \gg 1$, тобто великий коефіцієнт поглинання, тоді $\exp[-\epsilon cl] \rightarrow 0$ та рівняння

$$-\frac{dc}{dt} = \text{const} I_0$$

тобто швидкість реакції пропорційна світловому потоку та не залежить від концентрації речовини, що поглинається (нульовий порядок). Якщо $\epsilon cl \ll 1$, поглинаючий шар дуже малий, тоді експоненту можливо розкласти у ряд, і мати обмеження за двома виразами $\exp[-\epsilon cl] = 1 - \epsilon cl$ та рівнянням закону Вант-Гофа переходить до:

$$-\frac{dc}{dt} = \text{const}' C$$

$$\text{const}' = \text{const} \cdot \epsilon I_0$$

Тобто швидкість має перший порядок за концентрацією реагуючої речовини.

5. Закон фотохімічної еквівалентності Ейнштейна-Штарка (1912) у сучасній трактовці: кожний поглинений у первинному акті квант світла викликає перетворення однієї молекули (2 закон фотохімії).

Для характеристики фотохімічних процесів використовується поняття квантового виходу, розрізняють первинний, вторинний та загальний квантовий виходи.

Первинний квантовий вихід φ_1 дорівнює відношенню кількості збуджених молекул, що прореагували у первинному акті до кількості квантів, що поглинені. У відповідності з 2 законом фотохімії φ_1 завжди ≤ 1 .

Загальний квантовий вихід Φ дорівнює відношенню кількості молекул продукту, які утворились в процесі (або кількість молекул реагенту, які прореагували) до кількості поглинених квантів.

Для реакцій, перебігаючих в розчинах $\Phi < 1$; при значеннях $\Phi \gg 1$ є ідея враховувати, що фотохімічний процес, що розглядається має ланцюговий характер. Інтервал можливих змін Φ : $10^{-3} < \Phi < 10^6$.

Вторинний квантовий вихід φ_2 є мірою розвитку вторинних реакцій та дорівнює відношенню кількості молекул продукту, що утворились в процесі, до кількості молекул, які прореагували у первинному акті. $\Phi = \varphi_1 * \varphi_2$.

Кількість енергії E_m , яка поглинена одним молем речовини, за законом фотохімічної еквівалентності дорівнює:

$$E_m = N_A h\nu = N_A hc\omega = N_A \frac{hc}{\lambda}$$

де N_A – число Авогадро, $6,02 * 10^{23}$ моль⁻¹; h – стала Планка, $6,626 * 10^{-34}$ Дж*с; c – швидкість світла, $3 * 10^8$ м*с⁻¹; ν – частота, с⁻¹; ω - хвильове число, м⁻¹; λ - довжина хвилі випромінюванням, м.

Величина E_m приймається рівною 1 Ейнштейну.

У видимій частині спектру енергія фотонів у фіолетовій області ($\lambda=400$ нм, $E_m=299$ кДж*моль⁻¹) вище, ніж у червоній ($\lambda=700$ нм, $E_m=171$ кДж*моль⁻¹).

Кількість молей речовини, яка в одиницю часу та в одиницю об'єму переходить у збуджений стан під дією випромінювання та може приймати участь у первинному фотохімічному акті розраховується:

$$\nu_0 = \frac{I_0}{E_m} = \frac{I_a}{N_A h\nu}$$

Підставляючи в формулу та враховуючи квантовий вихід φ_1 , отримаємо рівняння для швидкості фотохімічної реакції:

$$\nu_0 = \frac{\varphi_1}{N_A h\nu} I_0 (1 - e^{-\epsilon c l})$$

9.1. Фізичні та хімічні фотопроекти

При поглинання світла енергія електромагнітних коливань трансформується в енергію руху електронів, які переходять на більш високі енергетичні рівні. Ця стадія закінчується за $10^{-15} - 10^{-17}$ с.

Електронно-збуджені молекули зазнають перетворення за одним з первинних процесів:

		перетворення	тип процесу:
1	$h\nu$ $AB \rightarrow AB^* \text{ —————}$	$\rightarrow A + B$	дисоціація
2		$\rightarrow BA$	ізомеризація
3		$\rightarrow AD + B$	хімічна реакція
4		$\rightarrow AB + h\nu$	випромінювання (флуоресценція або фосфоресценція)
5		$\rightarrow AB$	внутрішньо-молекулярний перехід енергії
6		$+ CD \rightarrow AB + CD^*$	деактивація при зіткненні або на стінці

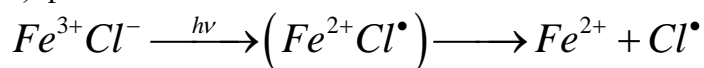
Процеси

- хімічні,
- фізичні.

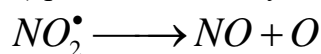
За напрямом 1 можуть перебігати:

А) дисоціація на атоми і радикали,

Б) фотоіонізація:



В) розпад на молекули і атоми



За напрямом (2) перебігають ізомеризація багатоатомних молекул. Реакції за напрямом (3) можуть перебігати як з градієнтом третьої частинки, так і внутрішньо-молекулярно.

Електронний стан молекули характеризується мультиплетністю $2S+1$, де S – сумарний спин. Якщо молекули не містять електронів, то вони знаходяться у синглетному стані S_0 з мультиплетністю = 1. Під впливом світла вона переходить у збуджений стан.

Час життя збудженого синглету $10^{-9} \text{ с} \leq \tau \leq 10^{-6} \text{ с}$. Можливі переходи, коли спин електрону стає паралельно, то мультиплетність збільшується до 3. Час життя триплету завжди більше, ніж синглету та дорівнює $10^{-4} \text{ с} \leq \tau \leq 10 \text{ с}$.

Спином називають власний момент імпульсу частинки. Момент імпульсу характеризує кількість обертальних рухів, тобто спин характеризує той факт, що частинки ведуть себе так, якби вони обертались навколо своєї осі. Частинки схожі на маленькі дзигі та ведуть себе дуже схожим чином.

Мультиплетність — число, яке характеризує спіновий стан системи. Дорівнює кількості можливих різних значень проєкцій спіна на обрану вісь. Мультиплетність дорівнює $2S + 1$, де S — сумарний спин.

Системи із спіном 0, що можуть приймати лише значення 0 називають синглетними або синглетами.

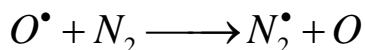
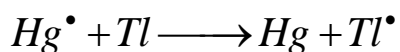
Системи із спіном 1/2, що можуть приймати значення +1/2 і -1/2 називають дублетними або дублетами.

Системи із спіном 1, можуть приймати значення +1,0 і -1 і називають триплетними або триплетами.

Збуджена молекула може зняти енергію різними шляхами: випромінюючи цю енергію, або передаючи її.

У другому випадку можливі наступні процеси:

- 1) Коливальна релаксація



Коли збуджена молекула (напряв 6) у результаті зіткнення може втратити свою надлишкову коливальну енергію та досягнути стану S_2 ($\nu=0$).

У рідкій фазі цей процес перебігає дуже швидко, $\tau=10^{-19} - 10^{-11}$ с.

2) Внутрішня конверсія - Енергія витрачається за рахунок переходу на більш низький рівень.

Переходи між станами однакової мультиплетності (напряв 5), коли молекула постійно переходить з одного коливального стану до іншого більш низького електронного стану. Енергія, що виділяється, передається іншим молекулам середи. Тривалість цього процесу $\tau=10^{-11} - 10^{-9}$ с.

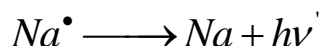
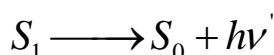
3) Інтеркомбінаційний перехід – перехід із стану з однією мультиплетністю у стан з іншою мультиплетністю.

Інтеркомбінаційний перехід або конверсія зазвичай проходить з одного коливального рівня синглету S_1 на коливально-збуджений рівень триплетного стану, наприклад $N(S_1) \rightarrow N(T_1)$, де N – нафталін. Вірогідність таких переходів в 10^3-10^6 разів менша, ніж внутрішня конверсія. Електронне розповсюдження в стані T_1 може привести до того, що триплетний стан становиться більш реакційноздатним, ніж основний синглетний стан S_0 , в цьому випадку константи швидкості інтеркомбінаційної деградації $T_1 \rightarrow S_0$ змінюється в межах $10^{-1} - 10$ с $^{-1}$.

Відмічено, що синглет-синглет та триплет-синглет переноси енергії в основному перебігають за індуктивним механізмом, тобто в результаті диполь-дипольної взаємодії збудженої молекули з незбудженою, яка проявляє себе на відстані до 10^{-8} м та дозволяє ефективно здійснити перенос енергії при малих концентраціях акцептору енергії (до 10^{-4} моль/л) у рідких та твердих розчинах. Навпаки, триплет-триплет та синглет-триплет переноси енергії в рідких розчинах перебігають за обмінним механізмом.

Якщо процес перебігає за напрямом (4), то спостерігається випромінювання. Це флуоресценція, або фосфоресценція.

Флуоресценція – це випромінювання при переході з нижнього збудженого синглетного стану у вихідне. При цьому частота, що випускається, є близькою до поглинаючої.



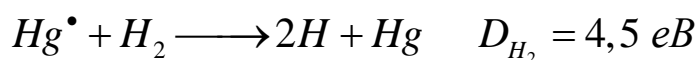
частота, яка випромінюється зазвичай близька до частоті, яка поглинальна для атомів, але для молекул характерним є наявність стоксового зсуву.

Флуоресценція спостерігається рідко, так як інші переходи (напряв 5 і 6) перебігають скоріше, тобто більш вірогідні. Флуоресценція характерна для лінійних молекул з багатьма спряженими π -зв'язками та залежить від співвідношення констант швидкості випромінювання та без випромінювання.

Якщо випромінювання є єдиним способом дезактивації електронно-збудженої молекули, то величина, зворотна константі швидкості висвічування (реакція першого порядку), називають природним часом життя τ_0 збудженого стану. Ця величина для флуоресценції знаходиться від 10^{-9} до 10^{-6} с.

Фосфоресценція – випромінювання при переході з електронно – збудженого стану триплету на низькому рівні у основний синглетний стан. Триплетний стан є метастабільним, тому фосфоресценція триває від 10^{-3} до 10 с.

Фотохімічний процес може перебігати за рахунок фотосенсибілізації, тобто нечутлива до випромінювання молекула може збуджуватися за рахунок молекули, яка поглинула квант світла:



9.2. Кінетична схема Штерка-Фольмера

Важливі характеристики фотохімічного процесу час життя збуджених молекул, кількість та природа збуджених станів, первинний квантовий вихід – визначається при кількісному вивченні флуоресценції та фосфоресценції.

Було розглянуто шість можливих напрямів первинних процесів. Однак в практичному дослідженні при вивченні кінетиці використовують спрощені схеми, до яких відносять механізм Штерка-Фольмера. Цей механізм включає тільки три первинних процеса (флуоресценцію або фосфоресценцію, дезактивацію або обмін енергією та дисоціацію), які йдуть прямо за початковою стадією поглинання кванту енергії, згідно схемі:

Поглинання	$AB + h\nu \rightarrow AB^*$	$\nu_1 = I_a$
Флуоресценція	$AB^* \xrightarrow{k_2} AB + h\nu$	$\nu_2 = I_{\text{фл}} = k_2[AB^*]$
Дезактивація	$AB^* + AB \xrightarrow{k_3} AB + AB$	$\nu_3 = k_3[AB^*][AB]$
Дисоціація	$AB^* \xrightarrow{k_4} A + B$	$\nu_4 = k_4[AB^*]$

Застосовуючи принцип квазістаціонарних концентрацій до $[AB^*]$, знаходимо:

$$\frac{d[AB^*]}{dt} = I_a - k_2[AB^*] - k_3[AB^*][AB] - k_4[AB^*] = 0$$

Звідси

$$[AB^*] = \frac{I_a}{k_2 + k_3[AB] + k_4}$$

Рівняння для швидкості дисоціації з урахуванням останнього рівняння прийме вигляд:

$$\nu_4 = \frac{d[A]}{dt} = k_4 \frac{I_a}{k_2 + k_3[AB] + k_4} = \frac{I_a}{1 + \frac{k_2}{k_4} + \frac{k_3}{k_4}[AB]}$$

Можливо виразити рівняння для первинного квантового виходу:

$$\varphi_1 = \frac{\nu_4}{\nu_1} = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_4} + \frac{k_3}{k_4}[AB]}$$

Якщо умови стаціонарності застосовуються до розглядаемого об'єму, можливо записати:

$$I_a = I_{\text{фл}} + k_3[AB^*][AB] + k_4[AB^*]$$

Шляхом перетворень отримуємо:

$$\frac{I_a}{I_{\phi l}} - 1 = \frac{k_4}{k_2} + \frac{k_3}{k_2} [AB]$$

Відношення кількості квантів, що поглинаються до кількості квантів, що витрачаються, є мірою гасіння флуоресценції та називають просто гасінням. Дослідне визначення гасіння в залежності від концентрації АВ дозволяє отримати за останнім

рівнянням у координатах $\left(\frac{I_a}{I_{\phi l}} - 1 \right)$, $[AB]$ пряму лінію. Кутовий коефіцієнт прямої

$\text{tg}\alpha = k_3/k_2$, відрізок, що відсікає пряму на осі ординат, дорівнює k_4/k_2 .

Таким чином, схема Штерна-Фольмера дозволяє знайти відношення констант k_3/k_2 , k_4/k_2 , а також k_3/k_4 . Підставляючи ці величини в рівняння дає можливість визначити первинний квантовий вихід. Співвідношення можливо представити у вигляді

$$\phi_1^{-1} = 1 + \frac{k_2}{k_4} + \frac{k_3}{k_4} [AB]$$

У координатах $(\phi_1^{-1}, [AB])$ отримують також пряму лінію, кутовий коефіцієнт який $\text{tg}\beta = k_3/k_4$, відрізок, що відсікається прямою на осі ординат, дорівнює $(1+k_2/k_4)$. Визначивши незалежним шляхом значення k_2 для флуоресценції, можливо розрахувати величини констант k_3 та k_4 .

Механізм Штерна-Фольмера, який поєднує. Стадії процесу з фотофізики та фотохімії, є найбільш популярні серед дослідників.

9.3. Залежність квантових виходів від різних умов

У фотохімії відомо три типи режимів проведення процесів в залежності від характеру збудження:

- стаційне, коли система опромінюється безперервним потоком світла постійної інтенсивності;
- імпульсне – одиночними або повторними імпульсами світла від імпульсних ламп ($10^{-6} - 10^{-3}$ с), лазерів ($10^{-11} - 10^{-3}$ с) або іскрових джерел світла ($10^{-9} - 10^{-6}$ с).
- модульоване збудження світлом, інтенсивність якого періодично варіюються за допомогою спеціальних джерел світла.

Імпульсні методи широко застосовуються при вивченні механізмів фотопроцесів, дослідженні природи збуджених станів та проміжних продуктів, визначенні їх часу життя та констант швидкості реакції.

Кінетика загибелі збуджених молекул у більшості випадків відповідає реакції першого або псевдопершого порядку

$$[N] = [N]_0 e^{-t/\tau}$$

де $[N]_0$, $[N]$ – концентрація збуджених молекул при $t=0$ та в момент часу t ;

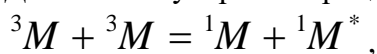
$$\tau = 1 / \sum_i k_i \text{ - час життя збуджених молекул.}$$

Якщо загибель збуджених молекул проходить в результаті спонтанних процесів (коливальна релаксація, внутрішня та інтеркомбінаційна конверсія, випромінювання), величину τ називають природним часом життя та позначають τ^0 . Якщо ж загибель проходить в результаті процесу гасіння, тобто взаємодія (фізичного або хімічного) з іншою молекулою типу $N+X \rightarrow P$, час життя (при збереженні першого порядку реакції по N) зменшується та може бути знайдено за рівнянням Штерна-Фольмера.

$$\tau^0/\tau = 1 + k_x \tau^0 [X]$$

де τ^0 і τ - часи життя при відсутності та в присутності X; k_x – константа швидкості взаємодії N з X.

Для бімолекулярного процесу триплет-триплетної анігіляції



якщо він є визначним у порівнянні з іншими, діюча концентрація 3M знаходиться за гіперболічним законом:

$$[{}^3M] = \frac{1}{1/[{}^3M]_0 + 2kt}$$

Триплет-триплетна анігіляція (англ. triplet-triplet annihilation) — процес, при якому дві частинки, кожна з яких перебуває в триплетному стані, взаємодіють (звичайно при зіткненні) з утворенням однієї частинки в збудженому синглетному стані та другої в основному стані. Звичайно, але не завжди, супроводжується запізненою флуоресценцією.

Для визначення констант швидкості, наведених вище реакцій першого та другого порядку достатньо представити експериментальні дані відповідно в полулогарифмічних та зворотних координатах:

$$\ln \frac{[N]}{[N]_0} = -kt$$

$$\frac{1}{[N]} = \frac{1}{[N]_0} + 2kt$$

де k – сумарні константи швидкості; множник 2 з'являється при загибелі двох молекул при їх взаємодії в реакції другого порядку.

При імпульсних вимірюваннях часто застосовують абсорбційні або емісійні спектральні методи для вимірювання концентрації, тому замість концентрації використовують оптичну щільність D або інтенсивність I випромінювання, що випускається.

Квантовий вихід фотопроектів при стаціонарному збудженні залежить від багатьох факторів: величини констант швидкості фотохімічних та фотофізичних процесів, концентрацій вихідних речовин, гасителів, сенсibilізаторів, розчинника, температури та іноді від інтенсивності світла.

9.4. Кінетичні схеми мономолекулярних реакцій

Раніше розглядали найпростішу кінетичну схему фотопроектів Штерка-Фольмера. Якщо стадію дезактивації розглядати як мономолекулярний обмін енергією за рахунок внутрішньої та інтеркомбінаційної конверсії, то для квантових виходів флуоресценції та реакції отримаємо наступні співвідношення:

$$\varphi_{fl} = \frac{\nu_2}{\nu_1} = \frac{k_2}{k_2 + k_3 + k_4} = k_2 \tau_s$$

$$\varphi_1 = k_4 \tau_s$$

де τ_s – час життя синглетного збудженого стану.

Отже, константи швидкості флуоресценції та реакції можуть бути визначені, якщо відомі опитні квантові виходи та час життя збудженого стану.

Розглянемо більш складну кінетичну схему процесу, коли реакція перебігає з триплетного стану:

		Швидкість
Поглинання	${}^1M + h\nu \rightarrow {}^1M^*$	ν_1
Флуоресценція	${}^1M^* \rightarrow {}^1M + h\nu'$	$k_{\phi l} = [{}^1M^*]$
Внутрішня конверсія	${}^1M^* \rightarrow {}^1M$	$k_{в.к.} = [{}^1M^*]$
Інтеркомбінаційна конверсія	${}^1M^* \rightarrow {}^3M$	$k_{i.к.} = [{}^1M^*]$
Фосфоресценція	${}^3M^* \rightarrow {}^1M + h\nu''$	$k_{\phi} = [{}^3M^*]$
Інтеркомбінаційна деградація	${}^3M \rightarrow {}^1M$	$k_{i.к.д.} = [{}^3M]$
Реакція	${}^3M \rightarrow N$	$k_{rT} = [{}^3M]$

У стаціонному стані виконуються співвідношення:

$$\frac{d[{}^1M]}{dt} = \nu_1 - [{}^1M^*](k_{\phi l} + k_{в.к.} + k_{i.к.}) = 0$$

$$\frac{d[{}^3M]}{dt} = k_{i.к.}[{}^1M^*] - [{}^3M](k_{\phi} + k_{i.к.д.} + k_{rT}) = 0$$

Квантовий вихід усіх триплетних станів дорівнює

$$\varphi_T = \frac{k_{i.к.}[{}^1M^*]}{\nu_1} = k_{i.к.}\tau_S^0$$

та може бути визначений експериментально методом розрахунку триплетів, що використовує перенос енергії на акцептор, який фосфоресцує у розчин, наприклад діацетил.

Квантові виходи фосфоресценції та реакції з урахуванням співвідношень у стаціонному стані:

$$\varphi_{\phi} = \frac{k_{\phi}[{}^3M]}{\nu_1} = k_{i.к.}\tau_S^0 k_{\phi}\tau_T$$

$$\varphi_N = \frac{k_{rT}[{}^3M]}{\nu_1} = k_{i.к.}\tau_S^0 k_{rT}\tau_T$$

$$\tau_S^0 = (k_{\phi} + k_{в.к.} + k_{i.к.})^{-1}$$

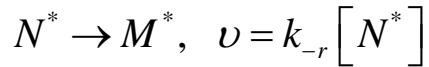
де $\tau_T = (k_{\phi} + k_{i.к.д.} + k_{rT})^{-1}$ - часи життя збуджених синглетного та

триплетного станів, відповідно.

Квантовий вихід реакції, який перебігає одночасно з синглетного та триплетного станів, дорівнює

$$\varphi_N = \frac{k_{rS} [^1M^*] + k_{rT} [^1M]}{\nu_1} = (k_{rS}\tau_S + k_{i.k.}k_{rT}\tau_T)\tau_S$$

У випадку утворення за реакцією продукту у збудженому стані може здійснюватися й зворотна реакція



з установленим рівноваги у збудженому стані



Для стаціонарного стану (та перетворень з синглетного стану) співвідношення для швидкості накопичення концентрації збуджених частинок приймають вигляд

$$\frac{d[M^*]}{dt} = \nu_1 - [M^*](k_{\phi l} + k_d + k_r) + k_{-r}[N^*] = 0$$

$$\frac{d[N^*]}{dt} = k_r[M^*] - [N^*](k'_{\phi l} + k'_d + k_{-r}) = 0$$

де k_d – константа швидкості дезактивації (за рахунок внутрішньої та інтеркомбінаційної конверсії).

Квантові виходи флуоресценції $M(\varphi)$ та $N(\varphi')$ та їх відношення в цьому випадку дорівнює

$$\varphi = \frac{k_{\phi l}}{(k_{\phi l} + k_d + k_r) \left[1 + k_{-r} / (k'_d + k'_{\phi l}) \right]}$$

$$\varphi' = \frac{k'_{\phi l} k_r}{(k_{\phi l} + k_d + k_r)(k'_d + k'_{\phi l} + k_{-r}) - k_r k_{-r}}$$

$$\frac{\varphi'}{\varphi} = \frac{k'_{\phi l} k_r}{k_{\phi l} (k'_d + k'_{\phi l} + k_{-r})}$$

Фотостаціонарний стан буде наближатися до рівноваги при умовах $k_{-r} \gg (k'_{\phi l} + k'_d)$:

$$\frac{\varphi'}{\varphi} = \frac{k'_{\phi l} k_r}{k_{\phi l} k_{-r}}$$

9.5. Залежність від температури

Вплив температури на квантові виходи фотофізичних та фотохімічних процесів в цілому невелике, оскільки вказані процеси характеризують невеликою енергією активації. Для випромінювальних процесів константи швидкості не залежать від температури при збереженні незмінної хімічної структури або конформації молекул.

Константи швидкості безвипромінювальних процесів та реакцій збуджених молекул можливо виразити за допомогою рівняння Арреніуса

$$k_i = A_i \exp\left[-E_i / (RT)\right]$$

Вираз для температурної залежності часу життя збуджених станів та квантових виходів триплетів у схеми процесу, що розглядається.

$$\tau_S = \left[k_{\phi_l} + A_{\text{в.к.}} \exp\left(-\frac{E_{\text{в.к.}}}{RT}\right) + A_{i.к.} \exp\left(-\frac{E_{i.к.}}{RT}\right) \right]^{-1}$$

$$\tau_T = \left[k_{\phi} + A_{i.к.д.} \exp\left(-\frac{E_{i.к.д.}}{RT}\right) \right]^{-1}$$

$$\varphi_T = A_{i.к.} \exp\left(-\frac{E_{i.к.}}{RT}\right) \tau_S$$

Для достатньо широкого температурного інтервалу зручно використовувати наближені співвідношення

$$\tau_S^{-1} = (\tau_S^{-1})_0 + A_S \exp\left(-\frac{E_{ds}}{RT}\right)$$

$$\varphi_{\phi_l} = \frac{k_{\phi_l}}{(\tau_S^{-1})_0 + A_S \exp\left(-\frac{E_{ds}}{RT}\right)}$$

Враховуючи, що при зниженні температури час згасання та квантовий вихід флуоресценції збільшується, прагне відповідно до меж $(\tau_S)_0$ та $k_{\phi_l}(\tau_S)_0$, можливо оцінити ефективну енергію активації безвипромінювальних процесів E_{ds} графічним шляхом за наступними залежностями $\ln[\tau_S^{-1} - (\tau_S^{-1})_0]$ та $\ln[1/\varphi_{\phi_l} - (1/\varphi_{\phi_l})_0]$ від $1/T$.

Для грубої оцінки параметрів можливо використовувати:

$$\tau_S \approx \frac{1}{A_S} \exp\left(\frac{E_{ds}}{RT}\right)$$

$$\varphi_{\phi_l} = \frac{k_{\phi_l}}{A_S} \exp\left(\frac{E_{ds}}{RT}\right)$$

$$\tau_T \approx \frac{1}{A_T} \exp\left(\frac{E_T}{RT}\right)$$

При цьому визначаючи енергію активації кожного процесу в координатах Арреніуса $\ln\tau$, $1/T$.

З урахуванням односторонньої реакції з синглетного стану призводить до наступних виразів для часу життя збудженої молекули

$$\tau_S = \left[k_{\phi_l} + A_{\text{в.к.}} \exp\left(-\frac{E_{\text{в.к.}}}{RT}\right) + A_{i.к.} \exp\left(-\frac{E_{i.к.}}{RT}\right) + A_r \exp\left(-\frac{E_r}{RT}\right) \right]^{-1}$$

та для квантового виходу реакції

$$\varphi_N = \tau_S A_r \exp\left(-\frac{E_r}{RT}\right)$$

Енергію активації реакції при умові, що $E_r \gg E_{ds}$, та в області не дуже високих температур, коли $k_r \ll \tau_s^{-1}$, знаходять з лінійної залежності $\ln \varphi_N$ та продукту реакції φ' від зворотної температури.

Для рівноваги у збудженому стані залежність квантових виходів флуоресценції реагенту φ та продукту реакції φ' від температури може відрізнитися для різних діапазонів температур, це бачимо з наближеної оцінки рівнянь. Найбільший інтерес представлятиме залежності:

$$\ln \frac{\varphi'}{\varphi} = \ln \left(\frac{k'_{\phi_l} A_r}{k'_{\phi_l} A_d} \right) + \frac{E_r - E_d}{RT} \quad k_{-r} / (k'_{\phi_l} + k'_d) \ll 1$$

$$\ln \frac{\varphi'}{\varphi} = \ln \left(\frac{k'_{\phi_l} A_r}{k'_{\phi_l} A_{-r}} \right) + \frac{\Delta H^*}{RT} \quad k_{-r} / (k'_{\phi_l} + k'_d) \gg 1$$

За графіком $f(\ln(\varphi'/\varphi), 1/T)$ за тангенсом кута нахилу можливо оцінити ентальпію реакції у збудженому стані для високих температур та різницю енергій активації прямої реакції та дезактивації продукту в області низьких температур.

9.6. Гасіння

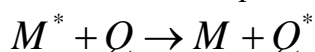
В присутності добавок зменшення швидкості фотопроесів перебігає за рахунок динамічного гасіння внаслідок дезактивації збуджених молекул за рахунок статичного гасіння в результаті утворення стану сполук, що не світяться. Застосовуючи гасителів різних типів, можливо вибірково дезактивують триплетні або синглетні збуджених станів. При виборі гасителя триплетів необхідно, щоб енергія синглетного збудженого та триплетного станів реагенту було вище триплетного та нижче збудженого синглетного станів гасителя. До таких гасителів відносять спряжені полієни та ароматичні вуглеводні, а також парамагнітні молекули.

Як гасителі синглетних збуджених станів (за рахунок їх конверсії у триплетному стані) частіше використовують сполуки, які містять важкі атоми, та речовини з електронно-донорно-акцепторною взаємодією. Перебігає конверсія реагенту у стані T_1 у S_2 , але може спостерігатися небажане утворення радикалів або іон-радикалів в полярному середовищі.

Найпростіша кінетична схема:

		Швидкість
Збудження	$M + h\nu \rightarrow M^*$	ν_1
Флуоресценція	$M^* \rightarrow M + h\nu'$	$k_{\phi_l}[M^*]$
Дезактивація (обмін енергією)	$M^* \rightarrow M(^3M)$	$k_d[M^*]$
Реакція	$M^* \rightarrow N$	$k_r[M^*]$

додаючи до неї процес динамічного гасіння речовиною Q:



$$\nu = k_{qs} [M^*][Q]$$

За аналогією з розглянутими схемами можливо отримати співвідношення для стаціонарного стану:

$$\nu_1 = [M^*] (k_{\phi_l} + k_d + k_{rs} + k_{qs} [Q])$$

$$\varphi_{\phi_l} = k_{\phi_l} / (k_{\phi_l} + k_d + k_{rs} + k_{qs} [Q])$$

$$\varphi_N = k_{rs} / (k_{\phi_l} + k_d + k_{rs} + k_{qs} [Q])$$

або представити їх у вигляді:

$$\varphi_{\phi_l}^0 / \varphi_{\phi_l} = 1 + k_{qs} \tau_S^0 [Q] = 1 + k_T [Q]$$

$$\varphi_N^0 / \varphi_N = 1 + k_{qs} \tau_S^0 [Q] = 1 + k_T [Q]$$

$$\tau_S^0 = 1 / (k_{\phi_l} + k_d + k_{rs})$$

$$\varphi_{\phi_l}^0 = k_{\phi_l} \tau_S^0$$

$$\varphi_N^0 = k_{rs} \tau_S^0$$

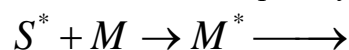
Три останні рівняння – час життя та квантові виходи у відсутності гасителя.

Перше та друге рівняння називають рівняннями Штерна-Фольмера, а величину $k_T = k_{qs} \tau_S^0$ – константою гасіння за Штерном-Фольмером.

9.7. Фотосенсибілізація

Частіше застосовують для проведення фотопроцесів при збудженні світлом великої довжини, ніж реагентом, який поглинає. При її здійсненні використовують процеси безвипромінювального переносу енергії за індуктивним або обмінним механізмом. Дотримуючись умов: енергія збудженого стану акцептору повинна бути менше, ніж у донора. У деяких речовин для здійснення реакцій з триплетного стану через малий квантовий вихід інтеркомбінаційної конверсії необхідно застосовувати триплетні сенсибілізатори, що мають близьку до одиницю квантовий вихід триплетів. Відомі випадки, коли при взаємодії збудженої молекули сенсибілізатора з вихідною речовиною перебігає зворотній перенос електрону, який індукціює хімічну реакцію у реагенті, при цьому процесі енергія збудження сенсибілізатора може бути значно менше енергії збудження вихідної речовини.

Кінетична схема процесу фотосенсибілізації



Залежність квантового виходу випромінювання $\nu_{\text{випр}}^0$ (флуоресценція або фосфорісценція) сенсибілізатора від концентрації акцептору енергії реагенту М маємо рівняння Штерка-Фольмера:

$$\left(\varphi_{\text{випр}}^0 \right) / \varphi_{\text{випр}}^0 = 1 + k \left(\tau^0 \right) [M]$$

$(\varphi_{\text{випр}}^0)^0$ – квантовий вихід випромінювання у відсутності реагенту М; $(\tau^0)^0$ – час життя збуджених молекул сенсибілізатору; k – ефективна константа швидкості переносу енергії.

Квантові виходи випромінювання реагенту – акцептора енергії – и реакції має вигляд:

$$\varphi_{\text{випр}} = \varphi_{\text{випр}}^0 \eta k_{\text{випр}} (\tau^0) / [M] + k_T \tau^0 / [M]$$

$$\varphi_r = \varphi_r^0 \eta k_r (\tau^0) / [M] + k_T \tau^0 / [M]$$

де $\varphi_{\text{випр}}^0 = k_{\text{випр}} \tau$ та $\varphi_r^0 = k_r \tau$ - квантові виходи випромінювання та реакції при прямому збудженні реагенту М; η - квантовий вихід утворення збудженого стану сенсibilізатору ($\eta=1$ для синглетних станів, $\eta=\varphi_T$ – для триплетних станів).

10. Теорія хімічної кінетики

План:

1. елементи молекулярно-кінетичної теорії газів
2. параметри зіткнень
- 3.

Запитання для самопідготовки:

Що собою уявляють складні реакції?
Які характерні признаки відрізняють просту реакцію від складної?
Які реакції вважають зворотними?
При порівнянні кінетичного рівняння зворотної реакції першого або другого порядку в обох напрямках з рівнянням швидкості односторонній реакції того ж порядку який можливо зробити виводи?

10.1. Елементи молекулярно-кінетичної теорії газів

В основі теорії лежить модель ідеального газу. Положення, які характеризують цю модель:

1. Розміри молекул значно маленькі у порівнянні з відстанню між ними, та їх власним об'ємом можливо знехтувати у порівнянні з об'ємом ємності, в якій знаходиться газ. Цим пояснюється, що усі частинки можуть вільно переміщатися у цьому просторі.
2. Між молекулами немає сил взаємодії (ні сил притягання, ні сил відштовхування), тому коли вони знаходяться постійно у хаотичному руху, молекули між зіткненнями рухаються прямолінійно.
3. Молекули ведуть себе при зіткненнях (між собою та зі стінками ємності) як пружні тверді сфери, цим пояснюється збереження їх енергії та кількості руху при зіткненнях.
4. Середня кінетична енергія поступового руху молекул пропорційна абсолютній температурі системи.
5. Кількість молекул, що утворюють газ, достатньо велико, щоб можливо було здійснити статистичні усереднення.

При невеликих тисках та не дуже низьких температурах реальні гази близько до ідеального газу. При високих тисках молекули газу так наближаються, що не можна знехтувати їх власним об'ємом та між ними виникають помітні сили притягання.

При низьких температурах кінетична енергія зменшується та стає такою ж як потенційна енергія, якою ми вже знехтувати не можемо.

Основне рівняння молекулярно-кінетичної теорії пов'язує між собою параметри стану ідеального газу та характеристики руху його молекул.

$$p = \frac{1}{3} nm (v_{\text{сер.кв.}})^2 \quad \text{або}$$

$$pV = \frac{2}{3} N \left[\frac{m (v_{\text{сер.кв.}})^2}{2} \right] = \frac{2}{3} E \quad \text{або}$$

$$pV = \frac{1}{3} Nm (v_{\text{сер.кв.}})^2 = \frac{1}{3} m_{\Sigma} (v_{\text{сер.кв.}})^2$$

де n – концентрація молекул; m – маса однієї молекули; $m_{\Sigma}=Nm$ – маса газу; N – кількість молекул у об'ємі газу V ; $v_{\text{сер.кв.}}$ – середня квадратична швидкість молекул; E – сумарна середня кінетична енергія поступального руху усіх молекул газу..

Середня кінетична енергія поступального руху однієї молекули ідеального газу дорівнює:

$$\bar{\varepsilon}_{\text{кін}} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} k_B T$$

для 1 моль ідеального газу

$$E = N_A \bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} RT$$

де k_B – стала Больцмана; R – універсальна газова стала; N_A – стала Авогадро.

Швидкості руху молекул:

найбільш вірогідна швидкість хаотичного руху молекул

$$v_g = \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{1/2}$$

середня арифметична швидкість

$$\bar{v} = \frac{v_1 + v_2 + \dots + v_N}{N} = \left(\frac{8k_B T}{\pi m} \right)^{1/2} = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2}$$

середня квадратична швидкість

$$v_{\text{сер.кв.}} = \left(\overline{v^2} \right)^{1/2} = \sqrt{\frac{v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_N^2}{N}} = \left(\frac{3k_B T}{m} \right)^{1/2} = \left(\frac{3RT}{M} \right)^{1/2}$$

Закон Максвела для розповсюдження молекул ідеального газу за швидкостями при одномірному руху має вигляд:

$$f(v_x) = \frac{dN}{N_A dv_x} = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2k_B T}}$$

при трьохвимірному руху

$$f(v) = \frac{dN}{N_A dv} = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}$$

де $f(v_x)$ або $f(v)$ – функція розподілення молекул за швидкостями – характеризує відносну кількість молекул з загальної кількості N_A молекул, швидкості яких лежать в інтервалі від v до $v+dv$ (або dv_x).

Середнє значення будь-якої функції $h(v)$ знаходиться:

$$\bar{h} = \int h(v) f(v) dv$$

$$f(v) dv = dN/N_A$$

Барометрична формула

$$p_h = p_0 \exp \left[-Mg(h - h_0)/(RT) \right]$$

де p_h та p_0 – відповідно тиск газу на висоті h та h_0 ; g – прискорення сили тяжіння. Розповсюдження Больцмана у зовнішньому потенційному полі

$$n = n_0 \exp\left[-Mgh/(RT)\right] = n_0 \exp\left[-\frac{mgh}{k_B T}\right] = n_0 \exp\left[-\frac{\Pi}{k_B T}\right]$$

де n , n_0 – концентрація молекул на висоті h та $h=0$; $\Pi=mgh$ – потенційна енергія молекули у поля тяготіння.

Згідно закону Больцмана, коли енергію системи можливо виразити двома квадратичними членами (наприклад, при зіткненні двох молекул враховується лише відносна кінетична енергія руху вздовж лінії, яка поєднує їх центри), частка молекул, енергія яких лежить в межах від ε до $\varepsilon+d\varepsilon$ дорівнює:

$$\frac{dN}{N} = \frac{1}{k_B T} e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} d\varepsilon$$

Після інтегрування по ε (від ε до ∞) отримуємо співвідношення для частки молекул, енергія яких більше чи дорівнює ε_i :

$$\frac{N_i}{N} = e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}} \text{ або}$$

$$N_i = N e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}} \text{ або}$$

$$N_i = N e^{-\frac{E}{RT}}$$

10.2. Параметри зіткнень

В молекулярно-кінетичній теорії були отримані співвідношення для різних випадків зіткнень між молекулами газу.

Частота подвійних зіткнень, тобто кількість зіткнень, які перебігають між двома молекулами газу в одиниці об'єму за одиницю часу:

$$z_0 = \pi d_{12}^2 \bar{v} = \pi d_{12}^2 \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2} = \pi d_{12}^2 \left[\frac{8RT}{\pi} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right)\right]^{1/2}$$

де d_{12} – ефективний діаметр зіткнень молекул різних видів; μ - приведена маса; \bar{v} - середня швидкість молекул. Розмірність $[z_0]$ в системі СІ $\text{м}^3/(\text{молекули}\cdot\text{с})$ або $\text{м}^3\cdot\text{с}^{-1}$.

Кількість зіткнень однієї молекули з іншими молекулами одного виду:

$$z_{11} = 2^{1/2} n_1 \pi d_{11}^2 \left(\frac{8kT}{\pi m_1}\right)^{1/2}$$

та кількість зіткнень однієї молекули з усіма молекулами другого виду:

$$z_{12} = n_2 \pi d_{12}^2 \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2}$$

де n_1 , n_2 – кількість молекул, які містяться в одиниці об'єму газу (у 1 м^3 або у 1 см^3), або молекулярна щільність газів; $[z_{11}]=[z_{12}]=\text{с}^{-1}$.

Загальна кількість подвійних зіткнень між молекулами одного типу:

$$Z_{11} = \frac{n_1^2 \pi d_{11}^2}{2^{1/2}} \left(\frac{8kT}{\pi m_1} \right)^{1/2} = 2n_1^2 d_{11}^2 \left(\frac{\pi kT}{m_1} \right)^{1/2} = 2n_1^2 d_{11}^2 \left(\frac{\pi RT}{M_1} \right)^{1/2}$$

та між молекулами різного типу:

$$Z_{12} = n_1 n_2 \pi d_{12}^2 \left(\frac{8kT}{\pi \mu} \right)^{1/2} = n_1 n_2 d_{12}^2 \left[8\pi RT \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \right]^{1/2}$$

Розмірність Z_{11} та Z_{12} в системі СІ [$\text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$]. Величину πd^2 називають ефективним сечінням зіткнень.

Кількість ударів молекул о стінку площею S в одиниці часу

$$Z_{S,l} = nS \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2}$$

Кількість ударів молекул в 1 с в 1 см^2 плоскої поверхні виразимо рівнянням Герца (1882 р.):

$$Z = \frac{n}{\sqrt{2\pi}} \left(\frac{kT}{m} \right)^{1/2} = \frac{p}{(2\pi mkT)^{1/2}}$$

Це рівняння застосовується при вивченні процесів адсорбції, конденсації та випарювання.

У методі Кнудсена для виміру тиску пари твердих тіл при його закінчення (ефузії) через малий отвір в стінці ємності використовують рівняння:

$$p = \nu \left(\frac{2\pi RT}{M} \right)^{1/2} = \frac{\Delta m}{\Delta t S} \left(\frac{2\pi RT}{M} \right)^{1/2}$$

де p – тиск, Па; ν - швидкість закінчення з отвору в системі СІ, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$; Δm – зміна маси речовини, кг; Δt – час ефузії, с; S – площа сечіння отвору, м^2 .

Закон ефузії Грехема: швидкість потоків двох газів через малий отвір зворотно пропорційний кореню квадратному x їх молекулярних мас:

$$\frac{\nu_1}{\nu_2} = \left(\frac{M_2}{M_1} \right)^{1/2}$$

Середня довжина вільного пробігу l , тобто відстань між двома зіткненнями молекули А:

$$\bar{l}_A = \left(2^{1/2} \pi d^2 n_A \right)^{-1} = \frac{kT}{2^{1/2} \pi d^2 p}$$

де d – ефективний діаметр зіткнень з урахуванням взаємодії.

Середній час між зіткненнями t визначають за формулою

$$t = \frac{\bar{l}}{\nu}$$

Або як зворотню величину кількості зіткнень однієї молекули за секунду (Z_{11} або Z_{12}):

$$\bar{t} = \frac{1}{n_2 d_{12}^2} \left(\frac{\mu}{8\pi kT} \right)^{1/2}$$

Визначення значень ефективних діаметрів молекул одного типу пов'язано з використанням експериментальних даних таких властивостей газу, як в'язкість, теплопровідність та дифузія.

Молекулярно-кінетична теорія дозволяє пов'язати ці величини з ефективним діаметром зіткнень.

Для в'язкості отримаємо співвідношення:

$$\eta = \frac{1}{3} \rho \bar{v} \bar{l} \quad \text{або}$$

$$\eta = \frac{5 \bar{v} m}{2^{1/2} \cdot 32 d^2} = \frac{5}{16} \frac{(\pi m k T)^{1/2}}{\pi d^2} \quad \text{або}$$

$$\eta = \frac{5\pi}{32} n \bar{v} m \bar{l}$$

де η - динамічна в'язкість, Па*с; ρ - щільність газу, кг/м³; \bar{v} - середня швидкість, м*с⁻¹; \bar{l} - середня довжина вільного пробігу, м; d - ефективний діаметр зіткнень, м; n - концентрація молекул газу в 1 м³; m - абсолютна маса молекули, кг.

Для коефіцієнту теплопровідності k_T (Дж*м⁻¹*с⁻¹*К⁻¹) отримані рівняння мають вигляд:

$$k_T = \frac{1}{3} \rho \bar{v} \bar{l} C_v m^{-1} \quad \text{або}$$

$$k_T = \frac{25}{32} \left(\frac{kT}{\pi m} \right)^{1/2} \frac{C_{v(m)}}{N_A d^2} = \frac{25}{32} \frac{(\pi m k T)^{1/2}}{\pi d^2 m} C_v \quad \text{або}$$

$$k_T = \frac{25\pi}{64} \bar{v} \frac{n}{N_A} C_{v(m)} \bar{l} = \frac{5}{2} \frac{C_v}{m} \eta$$

де $C_{v(m)}$ - молярна теплоємність газу, Дж*К⁻¹*моль⁻¹; C_v - теплоємність молекули, $C_v = C_{v(m)} / N_A$.

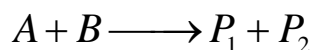
Для коефіцієнту дифузії D , м²*с⁻¹, отримані рівняння зв'язку:

$$D = \frac{1}{3} \bar{v} \bar{l} = \frac{\eta}{\rho} \quad \text{або}$$

$$D = \frac{3 \cdot 2^{1/2} \pi}{64} \bar{v} \bar{l} = \frac{3}{8\pi^{1/2}} \left(\frac{RT}{M} \right)^{1/2} \frac{1}{nd^2}$$

10.3. Теорія активних зіткнень. Бімолекулярні реакції.

Елементарна бімолекулярна реакція



Виявилось, що хімічна реакція перебігає тільки між частинками, які зіткнулися. Це є необхідною умовою, але недостатньою.

Згідно молекулярно-кінетичної теорії виявили, що опитні значення швидкості реакції на багато порядків менше, ніж розраховані за формулами. Загальне кількість подвійних зіткнень

$$v_{on} \ll Z_{12}$$

Досягненням теорії активних зіткнень є гіпотеза про хімічні перетворення молекул (розглядаються тільки пружні тверді сфери) приводять тільки ті зіткнення, в яких енергія реагуючих молекул дорівнює або перевищує визначний критичний рівень, називається енергією активації ε^* ($E^* = N_A \varepsilon^*$).

Доля активних зіткнень при умові, що енергія виражена двома будь-якими квадратичними членами, дорівнює множнику Больцмана:

$$\frac{Z_0}{Z_{12}} = e^{-\frac{E^*}{RT}} \text{ або}$$

$$Z_0 = Z_{12} e^{-\frac{E^*}{RT}}$$

Для деяких реакцій було отримано залежність між експериментальним значенням швидкості та розрахунковою величиною кількості активних зіткнень:

$$v_{on} = Z_0 = Z_{12} e^{-\frac{E^*}{RT}}$$

Однак для більшості реакцій $v_{on} \ll Z_0$, тому Дж. Хрістіансен (1924) щоб узгодити розрахункові й опитні дані, ввів поправочний множник, який назвав стеричним фактором P . Спочатку припускали, що стеричний фактор пов'язаний з необхідною орієнтацією молекул, які зіткнулися, та характеризуються вірогідністю визначної геометричної конфігурації частинок при зіткненні.

Окрім відповідної орієнтації молекул існує ще ряд причин, які показують розбіжності результатів теорії та опиту, тому доцільно дати P іншу трактовку: в загальному випадку цей множник характеризує вірогідність перебігу реакції між частинками, енергія яких більше або дорівнює E^* , за визначенням $P < 1$.

Теорія активних зіткнень дає вираз для швидкості бімолекулярної реакції:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{dB}{dt} = PZ_0 = PZ_{12} e^{-\frac{E^*}{RT}} = Pn_A n_B z_0 e^{-\frac{E^*}{RT}}$$

З іншого боку, швидкість даної реакції, згідно основного постулату хімічної кінетиці:

$$v = k_{11} n_A n_B$$

де k_{11} – константа швидкості бімолекулярної реакції; n_A та n_B – кількість молекул в 1 м^3 .

За останніми виразами можливо знайти константу швидкості реакції

$$k_{11} = Pz_0 e^{-\frac{E^*}{RT}}$$

Підставляючи значення частоти зіткнень z_0 отримаємо співвідношення:

а) для молекул різного виду

$$k_{11} = P d_{12}^2 \left[8\pi RT \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right]^{1/2} e^{-\frac{E^*}{RT}}$$

б) для ідентичних молекул

$$k_{11} = Pd^2 \left(\frac{4\pi RT}{M} \right)^{1/2} e^{-\frac{E^*}{RT}}$$

де d – ефективний діаметр зіткнень, тобто найменша відстань між центрами молекул, які зіткнулись, з поправкою на взаємодію.

Існують різні способи розрахунку d , найбільш надійними з них ті, що базуються на експериментальному визначенні в'язкості, теплопровідності та дифузії.

Ефективний діаметр залежить від температури. Згідно полуемпіричної формули Сезерленда, залежність має вигляд:

$$d_T^2 = d_\infty^2 \left(1 + \frac{C}{T} \right)$$

де d_∞ - ефективний діаметр молекул одного типу при високої температурі; C – стала Сезерленда, яка залежить від природи газу та визначається експериментально, наприклад, за залежністю в'язкості від температури.

Порівнюючи вираз з рівнянням Арреніуса

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

показує подібність за формою, що підтверджує достовірність теорії активних зіткнень, яка запропонована М. Траутцем (1916 р.) та В. Мак-Льісом (1918 р.).

Ця теорія не пропонує методів теоретичного розрахунку енергії активації E^* , але дозволяє встановити кількісне співвідношення між E^* та опитною енергією активації E_a .

Для цього достатньо записати попереднє рівняння з урахуванням останніх:

$$k_{11} = A T^{1/2} e^{-\frac{E^*}{RT}}$$

Послідовно логарифмуємо та диференціюємо за температурою, це призводить до співвідношення:

$$E_a = E^* + \frac{1}{2} RT \text{ або}$$

$$E^* = E_a - \frac{1}{2} RT$$

Теорія активних зіткнень, вводячи поняття про стеричний множник P , не дає способів теоретичного розрахунку його величини. Оцінку значення P зазвичай проводять співставленням передекспоненційних множників:

$$P = \frac{A}{z_0}$$

Розрахунок P за цим рівнянням, можливий у припущенні про відсутність різниці між опитною енергією активації E_a та енергією активації E^* , яка йде з теорії активних зіткнень. Частіше вищенаведені рівняння трансформуються у

$$k_{11} = P z_0 e^{1/2} e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

значення P знаходять при співставленні передекспоненційних множників (при однакових експонентах)

$$P = \frac{A}{z_0 e^{0,5}}$$

Припускаючи фізичну модель процесу, теорія активних зіткнень в міру своєї схематичності не може пояснити впливу розчинників, додавання інертних газів та інших факторів на швидкість реакції. Також враховують спірним, положення теорії про те, що процес перетворення вихідних речовин в продукти перебігають миттєво у момент зіткнення активних молекул, оскільки відомо, що хімічні перетворення з урахуванням структури молекул представлятимуть не одиничний акт, а складний процес перерозподілу енергії між хімічними зв'язками. Виявилось, що перебіг хімічної реакції у декілька стадій не враховується теорією активних зіткнень.

10.4. Теорія активних зіткнень. Мономолекулярні реакції.

Мономолекулярна реакція – найпростіший тип елементарної реакції, де молекула вихідної речовини перетворюється у продукти.

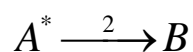
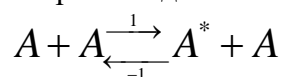
Такі перетворення властиві для молекул складної будови або що містять велику кількість атомів. Це такі реакції як реакції ізомеризації, піроліз вуглеводнів, алкілгалогенідів та етерів, термічний розпад кисневмісних сполук азоту й галогенів, реакції утворення вільних радикалів та їх розпад.

Теорія Ліндемана (1922 р.). В основі теорії лежать наступні принципи:

- Реагуюча частинка А не може піддаватися мономолекулярному перетворенню доти, доки вона не буде мати надлишок енергії шляхом зіткнення, якого буде достатньо для її збудження (дестабілізації). З цього нового, збудженого стану А* вона може або повернутися у вихідний стан шляхом дезактивації, або перейти у кінцеві продукти.
- Тривалість життя збудженої молекули повинна бути достатньою для перебігу мономолекулярної реакції, тобто існує часова затримка між процесом активації та мономолекулярним перетворенням.

Припускаючи, що середній час життя між двома зіткненнями зворотно пропорційною тиску газу. Ф. Ліндеман вважав, що зіткнення перебігають частіше при тиску вище визначного значення. Це відбувається для підтримки рівноважної концентрації збуджених молекул. При низьких тисках час між двома зіткненнями збільшується настільки, щоб більшість збуджених молекул встигають прореагувати, тобто перетворюються у продукти, до нового зіткнення. Концентрація збуджених молекул буде значно менше рівноважного значення, тому при низьких тисках константа швидкості першого порядку буде значно менше, ніж при високих тисках.

Теорію Ліндемана описують схемою:



де А та В два ізомера однієї сполуки; А* - збуджена молекула. Процес активації по стадії 1 перебігає при бімолекулярному зіткненні, константа швидкості k_1 розраховується з теорії активних зіткнень

$$k_1 = z_{01} \exp \left[-\frac{E^*}{RT} \right]$$

Зворотній процес дезактивації першої стадії перебігає при кожному зіткненні А*, константа швидкості k_{-1} не залежить від енергії та її знаходять по формулам теорії

активних зіткнень, тобто $k_{-1} \approx z_{0(-1)}$. Константу швидкості мономолекулярного перетворення k_2 , також не залежить від енергії, пов'язаної з A^* .

За принципом квазістаційних концентрацій до збудженої частинки A^* :

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A]^* - k_{-1}[A^*][A] - k_2[A^*] = 0$$

знаходять

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

Це дозволяє отримати вираз для швидкості утворення продукту в мономолекулярній реакції:

$$v = \frac{d[B]}{dt} = k_2[A^*] = \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_2 + k_{-1}[A]} = \frac{(k_1 k_2 / k_{-1}) [A]}{1 + k_2 / (k_{-1}[A])}$$

Формально порядок реакції є проміжним між першим та другим.

При високих тисках $k_{-1}[A] \gg k_2$, тому співвідношення переходить до рівняння кінетики першого порядку:

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [A] = k_\infty [A]$$

$$k_\infty = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$$

$$k_\infty = k_2 \exp\left[-\frac{E^*}{RT}\right]$$

k_∞ - стала, не залежить від тиску.

Теорія Ліндемана підтверджує експериментальні дані при високих тисках спостерігається кінетика першого порядку та відсутність впливу добавок «інертних» газів, оскільки досягнута та підтримується рівноважна концентрація активних молекул.

При низьких тисках $k_{-1}[A] \ll k_2$, тому рівняння переходить у рівняння другого порядку відносно концентрації A :

$$v = k_1 [A]^2$$

підтверджується дослідні дані.

Для характеристики мономолекулярних реакцій використовують поняття та напишемо вираз для швидкості у вигляді $v = k_1[A]$ користуючись рівняннями знаходимо k_1 :

$$k_1 = \frac{v}{[A]} = \frac{1}{[A]} \left(-\frac{d[A]}{dt} \right) = \frac{k_1 k_2 [A]}{k_2 + k_{-1}[A]} = \frac{k_1 [A]}{1 + \frac{k_{-1}[A]}{k_2}} = \frac{k_\infty}{1 + k_2 / (k_{-1}[A])}$$

де k_1 – ефективна константа швидкості, яка залежить від концентрації або тиску газу.

Відносна константа швидкості, k_1/k_∞ характеризує ступінь зменшення k_1 :

$$\frac{k_1}{k_\infty} = \frac{1}{1 + k_2 / (k_{-1}[A])}$$

Тиск переходу $p_{1/2}$, при якому $k_1/k_\infty=1/2$, визначаємо з умов $k_2=k_{-1}[A]$. Замінюючи $[A]$ повним тиском, отримуємо формулу для визначення $p_{1/2}$:

$$p_{1/2} = \frac{k_2}{k_{-1}} = \frac{k_\infty}{k_1}$$

При цьому тиску:

$$k_1 = \frac{k_\infty}{2}$$

Додавання «інертних» газів в області переходу (нижче межі високого тиску) приводить до збільшення константи швидкості k_1 до її значення при високих тисках, тобто досягається рівноважна концентрація активних молекул.

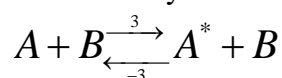
До недоліків теорії Линдемана відноситься:

значна розбіжність між розрахованими та дослідними значеннями швидкості реакції: $v_{\text{досл}} \gg v_{\text{розр}}$, тобто $P \gg 1$, що за визначенням стерічного множника протирічить фізичному смислу;

невідповідність між дослідними значеннями тиску переходу $p_{1/2}$ та розраховані за останньою формулою;

відхилення експериментальної кривої у координатах $(1/k_1, 1/p)$ для області малих тисків від лінійної залежності.

Сучасна трактовка схеми Линдемана складається з наступного. Основне доповнення: реагуюча молекула A може активуватися при зіткненні не тільки з подібною молекулою, але й з будь-якою іншою. Тому необхідно додати до схеми етап зіткнення A з молекулою B :



Застосовуючи принцип квазістаційних концентрацій до A^* для схем, отримуємо:

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A]^2 + k_3[A][B] - k_{-1}[A][A^*] -$$

$$-k_{-3}[B][A^*] - k_2[A^*] = 0$$

$$[A^*] = \frac{k_1[A]^2 + k_3[A][B]}{k_{-1}[A] + k_{-3}[B] + k_2}$$

Зазвичай в кінетиці позначають концентрацію A у момент часу t через $(a-x)$ та B через x , отримуємо:

$$[A^*] = \frac{\{k_1(a-x) + k_3x\}(a-x)}{k_{-1}(a-x) + k_{-3}x + k_2}$$

Швидкість утворення продукту по стадії 2 схема напишемо:

$$v = \frac{d[B]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_2[A^*] = \frac{k_2\{k_1(a-x) + k_3x\}(a-x)}{k_{-1}(a-x) + k_{-3}x + k_2}$$

Оскільки продукт реакції B є ізомером A , обидві молекули повинні мати однакову молекулярну масу та подібні розміри. Припускають, що константи швидкості для процесів активації A та дезактивації A^* приблизно дорівнюють, тобто $k_1=k_3$ та $k_{-1}=k_{-3}$, тоді рівняння переходить в

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_2 k_1 a (a - x)}{k_{-1} a + k_2} = k' (a - x)$$

Для сумарної схеми реакція ізомеризації завжди підкоряються кінетиці першого порядку. Константу швидкості першого порядку k' можна виразити:

$$k' = \frac{k_2 k_1 [A]_0}{k_{-1} [A]_0 + k_2}$$

де $[A]_0$ – початкова концентрація А.

При високих тисках $k_{-1}[A]_0 \gg k_2$ співвідношення:

$$k_{\infty}' = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}} = k_2 K_1$$

де K_1 – константа рівноваги етапу 1.

При дуже низькому тиску $k_2 \gg k_{-1}[A]_0$ рівняння отримуємо:

$$k_{P \rightarrow 0}' = k_1 [A]_0$$

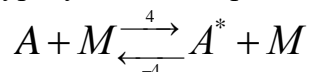
тобто теорія Линдемана передбачає, що при низьких тисках константа швидкості реакції першого порядку зменшується у порівнянні з її значенням при високих тисках та стає пропорційним початковому тиску газу.

$k_{\infty}' = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}} = k_2 K_1$ Коли у зворотних реакціях 1/-1 та 3/-3 встановлюється рівновага,

також досягається та рівноважна концентрація A^* в системі. В цьому випадку визначною є константа швидкості стадії 2.

$k_{P \rightarrow 0}' = k_1 [A]_0$ відноситься до випадку, коли концентрація A^* найменша рівноважної: константа швидкості стадії 2 втрачає свою роль, так як швидкість реакції контролюється стадіями 1 та 3. Реакція вже не є мономолекулярною, оскільки стадія 1 та 3 – бімолекулярні.

Для опису впливу добавок «інертного» газу необхідно розглядати початкову схему з урахуванням зворотного співвідношення:



де М – молекула інертного газу. В цьому випадку рівняння приймає вигляд

$$\frac{dx}{dt} = k_2 [A^*] = \frac{k_2 (k_1 [A]_0 + k_4 [M])}{k_{-1} [A]_0 + k_{-4} [M] + k_2} (a - x)$$

Рівняння показує, що в цьому випадку реакція підкоряється кінетиці першого порядку.

Кажучи константа швидкості k'' дорівнює

$$k'' = \frac{k_2 (k_1 [A]_0 + k_4 [M])}{k_{-1} [A]_0 + k_{-4} [M] + k_2}$$

При високих тисках, коли $k_{-4}[M] \gg k_2$, якщо $[M] \gg [A]_0$, отримуємо

$$k_{\infty}'' = k_2 \frac{k_4}{k_{-4}}$$

Відношення k_4/k_{-4} дорівнює відношенню рівноважних концентрацій A^*/A також як

$$\frac{k_4}{k_{-4}} = \frac{k_3}{k_{-3}} = K_1$$

Граничне значення константи k'' при високих тисках досягається незалежно від присутності «інертного» газу М.

Теорія Хіншельвуда (1927 р.). Основною причиною недоліків теорії Ліндемана пов'язана з обраним способом розрахунку константи швидкості процесу активації (стадія 1) за формулою $k_1 = z_{01} \exp\left[-\frac{E^*}{RT}\right]$. Згідно теорії зіткнень враховують тільки відносна

кінетична енергія вздовж лінії, яка поєднує центри молекул, що зіткнулися, при умові, що обидві класичні ступені вільності мають енергію $\geq E^*$.

С. Хіншельвуд був першим, хто звернув увагу на необхідність урахування в процесі активації внутрішньої енергії молекул.

Згідно теорії, молекула розглядається як сукупність визначної кількості гармонічних осциляторів, між якими дозволений вільний обмін енергією. Накопичення необхідної для активаційного процесу енергії E^* перебігає при участі як поступових, так і внутрішніх (в основному коливальних) ступенів вільності реагуючої молекули.

Необхідним й достатньою умовою для здійснення мономолекулярної реакції є досягнення внутрішньої енергією молекули деякої порогової величини ε^* (або у розрахунку на моль E^*). Теорія не враховує ні спосіб накопичення енергії, ні вірогідність її зав'язаної на окремому осциляторі, ні наявність надлишку в молекулі у порівнянні з ε^* .

Урахування внутрішніх ступенів вільності приводять до збільшення кількості квадратичних членів, за допомогою яких можливо виразити енергією, яка приймала участь у активаційному процесі молекули. С. Хіншельвуд показав, що в цьому випадку частка молекул з енергією більше або рівною E^* (подібною і частка активних зіткнень) зі збільшенням кількості, що враховує внутрішніх ступенів вільності різко зростає та при умові $E^* \gg RT$ можливо знайти за формулою:

$$\frac{N_a}{N} = \frac{Z_a}{Z} = \frac{1}{\left(\frac{1}{2}s - 1\right)!} \left(\frac{E^*}{RT}\right)^{\frac{1}{2}s-1} e^{-\frac{E^*}{RT}} = \frac{1}{f!} \left(\frac{E^*}{RT}\right)^f e^{-\frac{E^*}{RT}}$$

де s – кількість квадратичних членів, $s=2f+2$; f – кількість коливальних ступенів вільності, що приймали участь в процесі активації.

Для $s=2$ (або $f=0$) останнє співвідношення переходить у вираз для больцмановського множника. Вираз для констант швидкості у модифікованій теорії Хіншельвуда-Ліндемана з урахуванням останньої формули приймає вигляд:

При високих тисках

$$k_\infty = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} = \frac{k_2}{\left(\frac{1}{2}s - 1\right)!} \left(\frac{E^*}{RT}\right)^{\frac{1}{2}s-1} e^{-\frac{E^*}{RT}}$$

При низьких тисках, якщо $k_{-1} = z_0(-1) = z_0(1)$:

$$k_1 = \frac{z_{0(1)}}{\left(\frac{1}{2}s-1\right)!} \left(\frac{E^*}{RT}\right)^{\frac{1}{2}s-1} e^{-\frac{E^*}{RT}}$$

Залежність ефективної константи швидкості k_1 від тиску шляхом комбінованих рівнянь приймає вигляд

$$k_1 = \frac{k_2}{1 + k_2 / (k_{-1}[A])} \frac{1}{\left(\frac{1}{2}s-1\right)!} \left(\frac{E^*}{RT}\right)^{\frac{1}{2}s-1} e^{-\frac{E^*}{RT}}$$

На базі цих рівнянь можливо встановити зв'язок між теоретичною енергією активації E^* та її дослідним, ареніусовським значенням при різних тисках.

При великих тисках

$$E_a = E^* - \left(\frac{1}{2}s-1\right)RT = E^* - fRT$$

При низьких тисках

$$E_a = E^* - \left(\frac{1}{2}s - \frac{3}{2}\right)RT = E^* + \left(\frac{1}{2} - f\right)RT$$

Енергія активації фактично залежить від тиску, однак для багатьох мономолекулярних реакцій спостерігається помітне зменшення енергії активації з зниженим тиском.

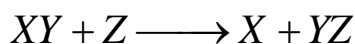
Подання С. Хіншельвуда, сприяли створенню більш дійсній, ніж в теорії Ліндемана, моделі процесу активації мономолекулярній реакції.

По С. Хіншельвуду, що враховується енергетичною залежністю константи швидкості k_1 та приймається, що інші константи швидкості k_{-1} та k_2 не залежать від енергії; показано, що k_2 зменшується зі збільшенням кількості коливальних ступенів вільності f , які приймають участь в активній молекулі. На кожному якісному рівні час життя активної частинки ($\tau=1/k_2$) завжди зростає з ускладненням її структури, тобто зі зростом кількості f .

Основним недоліком теорії Хіншельвуда є відсутність методу теоретичного визначення необхідної кількості квадратичних членів s енергії (або коливальних ступенів вільності f), що приймають участь у конкретній мономолекулярній реакції.

10.5. Статистичний аспект теорії активованого комплексу

Теорія активованого комплексу була запропонована у 1935 р., незалежно Г. Ейрінгом, а також М. Полянї та М. Евансом. Суть теорії складається у тому, що при перебігу хімічної реакції:



кінцева конфігурація атомів продуктів досягається з початкової конфігурації вихідних речовин при безперервній зміні міжатомних відстанів r_{XY} та r_{YZ} . Для кожної реакції діє критична конфігурація $X\dots Y\dots Z$, при досягненні якої дійсно значно зростає вірогідність завершення реакції. Ця критична конфігурація, відповідає вищій точці найбільш вигідного шляху реакції на поверхні потенційної енергії, називається активованим комплексом або перехідним станом.

Відмічено, що подібні ідеї спостерігали інші автори (Р. Марселен, О. Райс, Г. Гершинович), але ніхто з них не використовував властивостей поверхні потенційної енергії, яка визначена природою активованого комплексу, тому вони не можуть вказувати правильний шлях розрахунку абсолютної швидкості реакції.

Активований комплекс слід розглядати як звичайну молекулу зі звичайними термодинамічними властивостями при одному припущенні: рух вздовж координати реакції призводить до його розпаду на частини з визначною швидкістю.

При виводі основного розпаду рівняння теорії активованого комплексу використовують наступні положення:

- розповсюдження молекул за станом у ході хімічної реакції відповідно розповсюдженню Максвелла-Больцмана;
- елементарний акт реакції перебігає адіабатично, тобто ядра рухаються незалежно від руху електронів. Це дозволяє врахувати, що потенційна енергія при руху ядер змінюється безперервно та є функцією міжядерних відстанів r_{XY} та r_{YX} ;
- апарат класичної механіки застосовується для опису руху ядер у адіабатичних умовах на верш (або поблизу її) потенційного бар'єру;
- вихідні речовини завжди знаходяться у рівновазі з активованими комплексами, які розпадаються з кінцевою швидкістю. Це значить, що реакція не змінює їх рівноважну концентрацію.

Припустимо основне рівняння, яке отримано теорією для константи швидкості реакції:

$$k = \chi \frac{k_B T}{h} K^\ddagger$$

де χ - трансмісійний коефіцієнт, або коефіцієнт перебігу, що вказує на частку активованих комплексів, що переводять в продукти, $\chi \leq 1$; k_B - стала Больцмана; h - стала Планка; K^\ddagger - константа хімічної рівноваги між активованим комплексом та вихідними речовинами з урахуванням його одномірного руху вздовж координати реакції.

Множник $(k_B T)/h$, що за розмірністю (s^{-1}), називають «ефективною швидкістю переходу активованих комплексів через енергетичний бар'єр», він є функцією тільки температури.

Це рівняння для будь-якого вибору стандартного стану при умові, що k та K^\ddagger виражаються у однакових одиницях.

При статистичній термодинаміці константу рівноваги K^\ddagger можливо виразити через суми за станом, отримуємо найбільш розповсюджену форму основного рівняння теорії активованого комплексу.

$$k = \chi \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_Z Q_{XY}} e^{-\frac{E_0}{RT}}$$

де Q_i - молекулярні суми за станом, що відносяться до одиниці об'єму активованого комплексу та реагуючих речовин; Q^\ddagger - має на одну коливальну ступінь вільності менше звичайної молекули; E_0 - дійсна енергія активації, дорівнює різниці нульових енергій активованого комплексу та вихідних речовин, вона подібна ентальпії або дослідної енергії активації при абсолютному нулю.

Рівняння має основну роль в хімічній кінетиці, так як дозволяє розрахувати константу швидкості бімолекулярних реакцій (часто - її передекспоненційний множник) на базі інформації про розміри, геометричні конфігурації, основних частотах коливань реагентів.

Відмічено, що теоретичні шляхи розрахунку χ поки що не має. Для більшості реакцій (у випадку адіабатичних процесів) $\chi = 1$.

У практичних розрахунках приймають, що сума за станом можливо виразити добуток визначного числа множників – по одному для кожного виду енергії:

$$Q = f_n^t f_{об}^r f_k^v$$

де f_n , $f_{об}$, f_k – внесок у статистичну суму одного ступеню вільності кожного виду енергії – поступової, обертальної, коливальної; t , r , v - числа, які відповідають ступеням вільності. Припускаючи, що значення f_n , $f_{об}$, f_k приблизно дорівнюють для вихідних речовин та активованого комплексу, та у деяких випадків $E_0 \approx E_a$.

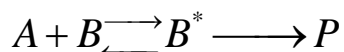
З урахуванням цих припущень рівняння дає можливість оцінити температурну залежність передекспоненційного множника та константи швидкості для різного типу реакцій, а також встановити кількісний зв'язок між дослідною E_a та дійсною E_0 енергіями активації. Також здійснюють стандартну дію: послідовне логарифмування та диференціювання за температурою рівняння Ареніуса та отриманої в межі теорії активованого комплексу залежності k від T , яка призводить до простого співвідношення

$$E_a = E_0 + nRT$$

де n – показник ступеню температури у передекспоненційному множнику.

Теорія активованого комплексу в статистичному аспекті дозволяє дати якісну інтерпретацію стеричного множника, який введений теорією активних зіткнень.

Для реакції

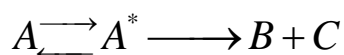


за участю частинок різної складності при умові, що у вихідних речовинах та активованому комплексі AB^* відсутність внутрішнього обертання, стеричний множник можливо оцінити за допомогою формули

$$P = \left(\frac{f_k}{f_{об}} \right)^{r-r^*+2}$$

де f_k та $f_{об}$ – коливальна та обертальна суми за станом реагуючих молекул, що приходяться на одну ступінь вільності; $r=r_A+r_B$ – сумарна кількість обертальних ступенів вільності вихідних речовин; r^* - кількість обертальних ступенів вільності активованого комплексу.

К досягненням теорії активованого комплексу відносять чітку трактовку мономолекулярних реакцій, задовільне пояснення дослідних значень передекспоненційний множник для більшості реакцій типу:



При припущеннях видно, що структура та інші властивості активованого комплексу не дуже відрізняються від характеристик вихідної молекули. Тому у наближеному рівності поступових. Обертальних сум за станами та всіх частот коливань, за виключенням частоти коливань вздовж зв'язку, що відривається (яке при виводі основного рівняння замінюється в комплексі поступовим рухом вздовж координати реакції), рівняння спрощується і приймає вигляд:

$$k = \chi \frac{k_B T}{h} \frac{Q_A^\ddagger}{Q_A} e^{-\frac{E_0}{RT}} = \chi \frac{k_B T}{h} \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right) e^{-\frac{E_0}{RT}}$$

де ν – частота коливань (s^{-1}), яка присутня в реагуючій молекулі та здійснюючий вздовж зв'язку, що відриваються.

Для низьких та помірних температур, коли $h\nu \gg kT$, у рівнянні $\exp(-h\nu/kT) \rightarrow 0$, отримують з урахуванням приблизного виразу для константи швидкості мономолекулярної реакції.

$$k = \chi \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{E_0}{RT}} = \chi \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

При високих температурах, коли $h\nu \ll kT$, розпадає експоненту в ряд та обмеження двома першими частинами рівняння, отримують рівняння:

$$k = \chi \nu e^{-\frac{E_0}{RT}}$$

Основними недоліками теорії активованого комплексу є:

- неможливість визначення для більшості реакцій енергії активації неемпіричним шляхом;
- відсутність надійних експериментальних даних про будову та структуру активованого комплексу та способів їх оцінки.

10.6. Термодинамічний аспект теорії активованого комплексу

Теорія активованого комплексу відрізняється від рівняння Ареніуса та теорії активних зіткнень встановила кількісний зв'язок між константою швидкості реакції та константою рівноваги K^\ddagger процесу утворення активованого комплексу з реагентів

$$k = \chi \frac{k_B T}{h} K^\ddagger$$

Застосовуючи до величини K^\ddagger відомі співвідношення з термодинаміки, які пов'язують константу рівноваги з енергіями Гіббса і Гельмгольца, можливо виразити константу швидкості через зміни термодинамічних функцій при утворенні активованого комплексу.

Якщо константа швидкості виражена в одиницях концентрації, ($\text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$), використовуючи виразу:

$$\Delta F^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger$$

$$\Delta F^\ddagger = \Delta U^\ddagger - T \Delta S^\ddagger$$

отримують для реакції, які перебігають при постійному об'ємі:

$$k_c = \chi \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta F^\ddagger}{RT}} (C^0)^{\Delta v^\ddagger} = \chi \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S_c^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta U^\ddagger}{RT}} (C^0)^{\Delta v^\ddagger}$$

де ΔF^\ddagger - стандартна енергія активації Гельмгольца; ΔS^\ddagger - ентропія активації при стандартному стані ($C_i^0 = 1 \text{ моль} \cdot \text{см}^{-3}$); ΔU^\ddagger - внутрішня енергія активації.

Множник $(C^0)^{\Delta v^\ddagger}$ необхідно для отримання в обох частинах рівняння однакової розмірності, його значення залежить від вибору стандартного стану та молекулярності реакції; Δv^\ddagger - зміна кількості молекул при утворенні активованого комплексу; $\Delta v^\ddagger = 1 - n$, де n - кількість молекул, які вступають в реакцію.

Рівняння показує, що в залежності швидкості (та константи k) реакції від температури, де визначну роль грає енергія Гельмгольца. За Ареніусом цю роль виконує зміна внутрішньої енергії при утворенні активних молекул.

У порівнянні розрахункових та дослідних даних у співвідношенні замінюють невизначену на досліді величини ΔU^\ddagger на експериментальне значення енергії активації E_a . При порівнянні результатів послідовного логарифмування та диференціювання за температурою рівняння Ареніуса отримують співвідношення

$$E_a = \Delta U^\ddagger + RT$$

Підставляючи формулу дозволяють отримати одну з форми основного рівняння термодинамічного аспекту теорії активованого комплексу

$$k_c = \chi \frac{k_B T}{h} e e^{\frac{\Delta S_c}{R}} e^{-\frac{E_a}{RT}} (C^0)^{\Delta v^\ddagger}$$

де $A = \chi \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S_c}{R}}$ дорівнює фактору частоти $A_{оп}$ рівняння Ареніуса, а ентропійний множник $\exp(\Delta S_c/R)$ по суті відповідають стеричному фактору P , що вводиться до теорії активних зіткнень.

Якщо реакція перебігає в газовій фазі, в термодинаміці зазвичай використовують в якості стандартного стану газу при $p_0=1$ атм (≈ 1 бар). В цьому випадку використання формул при заміні ΔF^\ddagger на ΔG^\ddagger приводить до рівняння:

$$k_p = \chi \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} (p^0)^{\Delta v^\ddagger} = \chi \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S_p^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} (p^0)^{\Delta v^\ddagger}$$

Відмічено, що ΔS^\ddagger залежить від вибору стандартного стану відрізняючи від ΔU^\ddagger та ΔH^\ddagger , які для ідеальних систем від нього не залежать.

Заміна у рівнянні, як раніше, ентальпії активації на дослідну енергію активації

$$E_a = \Delta H^\ddagger + nRT$$

З урахуванням рівняння дозволяють отримати іншу форму основного рівняння

$$k_p = \chi \frac{k_B T}{h} e^n e^{\frac{\Delta S_p^\ddagger}{R}} e^{-\frac{E_a}{RT}} (p^0)^{\Delta v^\ddagger}$$

де n – кількість молекул, що приймають участь в утворенні активного комплексу.

На практиці константа швидкості зазвичай виражається в одиницях концентрації, тому з урахуванням термодинамічного співвідношення:

$$k_p = K_C (RT)^{\Delta v^\ddagger}$$

попереднє рівняння трансформується у найбільш розповсюджену форму основного рівняння

$$k_c = \chi \frac{k_B T}{h} \left(\frac{RT}{p^0} \right)^{n-1} e^n e^{\frac{\Delta S_p^\ddagger}{R}} e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Зв'язок між ентропією активації при різних стандартних станах легко встановити з співвідношення термодинаміки, використовуючи залежність ізотермічної зміни ентропії ідеального газу від тиску $S_2 - S_1 = R \ln P_1/P_2$, або шляхом співставлення рівнянь

$$\Delta S_c^\ddagger = \Delta S_p^\ddagger + (n-1) R \ln \left(\frac{RT}{p^0} \right)$$

де ΔS_p^\ddagger - зміна ентропії в процесі активації, коли вихідні речовини та активований комплекс знаходяться при тиску $p_0=1$ атм.

Для практичних розрахунків краще використовувати позначення:

$$B = \chi \frac{k_B T}{h} \left(\frac{RT}{p^0} \right)^{n-1}$$

$$A = B e^n e^{\frac{\Delta S_p^\ddagger}{R}}$$

Множник А дорівнює фактору частоти у рівняння Ареніуса. В результаті отримують вираз для обчислення ΔS_p^\ddagger :

$$\Delta S_p^\ddagger = RT \ln \left(\frac{A}{B e^n} \right) = R \left[\ln \left(\frac{A}{B} \right) - n \right]$$

Для мономолекулярної реакції (n=1) рівняння переходить в $k_C = \chi \frac{k_B T}{h} e e^{\frac{\Delta S_C}{R}} e^{-\frac{E_a}{RT}} (C^0)^{\Delta \nu^\ddagger}$ згідно $\Delta S_C^\ddagger = \Delta S_p^\ddagger + (n-1)R \ln \left(\frac{RT}{p^0} \right)$, то $\Delta S_C^\ddagger = \Delta S_p^\ddagger$; $B = k_B T/h$ та ентропію активації розраховують:

$$\Delta S^\ddagger = R \left[\ln \left(\frac{A}{B} \right) - 1 \right] = R \left[\ln \left(\frac{A h}{k T} \right) - 1 \right] = R \left[\ln \left(\frac{A h N_A}{RT} \right) - 1 \right]$$

Для бімолекулярних реакцій (n=2) рівняння приймає вигляд

$$k_C = \chi \frac{k_B T}{h} \frac{RT}{p^0} e^2 e^{\frac{\Delta S_p^\ddagger}{R}} e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Ентропію активації обчислюють за формулою

$$\Delta S_p^\ddagger = R \left[\ln \left(\frac{A}{B} \right) - 2 \right]$$

Для трімолекулярних реакцій (n=3) ентропія активації обчислюється

$$\Delta S_p^\ddagger = R \left[\ln \left(\frac{A}{B} \right) - 3 \right]$$

У всіх інших випадках розрахунок ентальпії активації ΔH^\ddagger проводять за формулою

$$E_a = \Delta H^\ddagger + nRT$$

11.Каталіз та каталізатори. Побудова каталізаторів та поняття про активні центри

План:

1. Побудова каталізатора для гомогенного каталізу.
2. Гетерогенні каталізатори.
3. Ефективність каталізатора.
4. Методи виготовлення промислових каталізаторів.

Запитання для самопідготовки:

- Що потрібно знати щодо будови каталізаторів для гомогенного каталізу?
У чому особливість гетерогенного каталізатора?
Що таке активатор та промотор, їхня роль?
Які величини використовують для визначення ефективності каталізатора для гомогенного та гетерогенного каталізів?
Які бувають методи виготовлення каталізаторів, чим визначається виробнича цінність каталізатора?
Що являє собою каталізатор – нікель Ренея?

11.1. Основні поняття про каталіз

Розділення каталітичних реакцій на основні групи можливо проводити на основі класифікації, яка є в хімічній кінетиці:

- гомолітичний каталіз – проміжна хімічна взаємодія каталізатора з реагуючою речовиною перебігає за гомолітичним механізмом, тобто супроводжується розривом одних та утворення інших електронних пар;
- гетеролітичний каталіз – природа проміжної хімічної взаємодії гетеролітична, тобто перебігає без розриву та утворення електронних пар.

При такому підході очевидним є те, що природа проміної взаємодії вказує на властивість, якою повинен мати каталізатор.

За гомолітичним механізмом здійснюються реакції синтезу аміаку, спиртів з CO та H₂; гідрування кратних зв'язків бензолу, фенолу, аніліну; окиснення SO₂ у SO₃, NH₃ у NO, метанолу у формальдегід та інші. Каталізаторами таких реакцій є речовини, які властиві віддавати неспарені електрони для утворення нових електронних пар. До них відносять перехідні елементи з незаміщеною d- або f- оболонками у вигляді металів або їх сполук.

За гетеролітичним механізмом перебігають реакції крекінгу вуглеводнів, дегідратації спиртів, гідратації олефінів та інші. В цьому випадку каталізатори повинні проявляти властивість до утворення координаційного зв'язку, наприклад Al₂O₃, AlCl₃ та інші каталізатори реакції Фріделя-Крафтса.

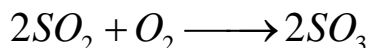
Ця класифікація у зв'язку з недоліком надійності даних про глибокий механізм каталітичних реакцій не є строгою. Однак в загальній формі вона відображає особливості хімічної природи каталізу.

В цілому вміст та хімічна будова каталізаторів дуже різна. Каталізатор може бути індивідуальною речовиною (метали, активоване вугілля), сполуками (оксид, сіль), комплексом металу з органічними лігандами (або складною сполукою білкової природи типу ферментів).

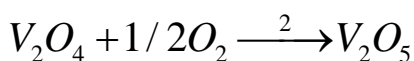
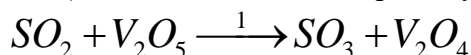
Не має стехіометричного співвідношення між кількостями каталізатору та вихідними речовинами, які перетворюються у продукти. Наприклад, у виробництві азотної кислоти окисненням аміаку одна масова частина каталізатору визиває перетворення 10⁶ масових частин реагуючих речовин.

У гомогеному каталізі даже мала кількість каталізаторів (від 10^{-13} моль) достаньо для прискорення перетворення великої кількості реагентів у продукти, так як каталізатор можливо використовувати багатократно. Експериментально встановлено, що швидкість гомогенної хімічної реакції прямо пропорційна концентрації каталізатору. Цей факт є прямим доказом того, що каталізатор дійсно приймає участь в реакції, утворюючи нестійкі проміжні сполуки, та визначаючи її перебіг по іншому, ніж без нього, напрями. Механізмів каталізу багато.

«Переносний каталіз». В цьому випадку каталізатором здійснюється перенос атому, молекули, електрону, фрагменту. Наприклад, реакція

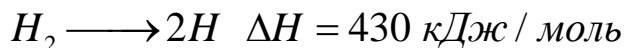


практично не перебігає у відсутності каталізатора. Однак, присутність сучасного каталізатора (сульфованадата на поверхності носія при температурах 450-550 С у вигляді рідкої плівки) дозволяє здійснити процес у дві стадії:

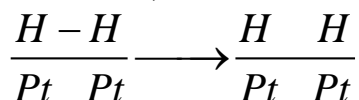


«Активаційний каталіз». Взаємодія з каталізатором переводить малореакційноздатну речовину у активну частинку. Це не є збуджений стан вихідної речовини, а є утворення нестійкої нової хімічної сполуки в умовах реакції.

1. Активація водню в процесі гідрування на поверхні перехідних металів перебігає завдяки дисоціативній взаємодії реагенту з каталізатором. В результаті цього перебігає гомолітичний розрив зв'язків у молекулі водню за реакцією

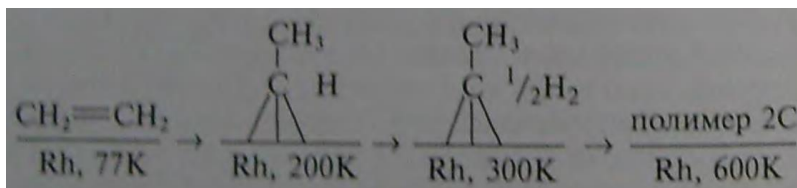


та заміна одного міцного зв'язку Н-Н на два менш міцні зв'язки у сполуці Н-К ($\Delta H=250$ кДж/моль).



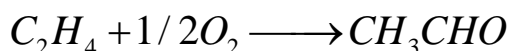
Термодинамічна здійсненість процесу активації (завдяки заміні зв'язку екзотермічним) існує з його кінетичною ефективністю, оскільки можна з проміжних сполук є більш реакційноздатною і далі взаємодіє незалежно.

2. Активація олефінів за А.А. Баландіним з використанням сучасних фізичних методів

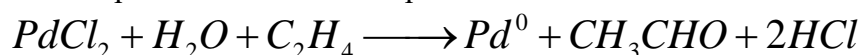


3. Активація субстрату кислотами й основами. Причина в тому, що існує висока реакційна здатність багатьох іонів органічних сполук при невеликій активності нейтральних молекул.

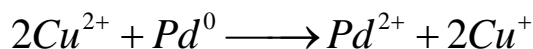
«Координаційний каталіз». Каталітичне перетворення здійснюється у внутрішній сфері комплексів металів IV-VIII груп, де перебігає наближення реагентів, зміна їх донорно-акцепторних властивостей, зняття заборот за симетрією та багатоелектронні процеси. Прикладом, «Вакер-процес» - промисловий спосіб окиснення етилену до ацетальдегіду в присутності двох каталізаторів – іонів Pd^{2+} та Cu^{2+} . Реакція



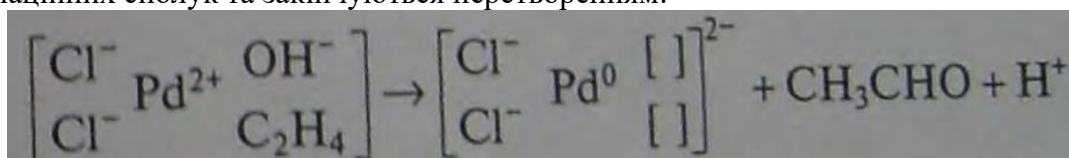
у відсутності каталізатора не перебігає при низьких температурах, а при високих – окиснення є неселективним. При каталітичному здійсненні процес перебігає з 100%-ною селективністю при $T=400\text{ K}$ та $P=3$ бар за схемою:



Іони Pd^{2+} окислюють етилен, відновлюючись до Pd^0 , потім іони Cu^{2+} регенерують Pd^{2+} за реакціями



Дійсним окиснювачем етилену є Pd^{2+} , так як кисень не «торкається» з молекулою етилену. Припущено, що процес перебігає через декілька стадій з утворенням координаційних сполук та закінчуються перетворенням:

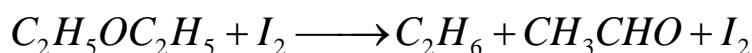


Вибірковість дій каталізатору, тобто його здатність прискорювати реакцію з деякої кількості термодинамічно можливих напрямів, має важливе значення, так як дозволяє проводити процес в сторону утворення цільових продуктів.

Наприклад, реакція термічного розпаду діетилового ефіру в газовій фазі без каталізатору йде за напрямом:



В присутності каталізатора – парів йоду – брутто-реакція (гомогенний каталіз) перебігає з прискоренням в іншому напрямку:



В гетерогенному каталізі класичним прикладом вибіркової дії каталізаторів служать багаточисельні перетворення етанолу, з яких в залежності від підбору каталізатору та умов (T , P) можливо отримувати різні продукти. Наприклад, розглянемо деякі шляхи реакцій:



Для фізико-хімічного пояснення вибіркової та інших властивостей каталізатора достовірним оказалось поняття каталітичного або активного центру. В хімічній реакції приймають участь не вся маса (об'єм, поверхня) каталізатора, а тільки невелика її частина, яка складає активний центр.

В залежності від типу каталізу активний центр активний центр представляю собою:

- групу атомів або іонів кристалічної решітки, які розташовані на поверхні твердого тіла в гетерогенному каталізі;
- визначний участок в молекулі білка для ферментативного каталізу.

Вибірковість дій різних каталізаторів обумовлена хімічним складом, будовою та структурою їх активних центрів. Активний центр каталізатора приймає участь утворенні з вихідною речовиною (або речовинами) специфічному хімічному зв'язку (ковалентному, донорно-акцепторному або водневому), який призводить до появи проміжної сполуки.

Тоді сумарна каталітична реакція може представляти собою декілька послідовних, паралельних або спряжених реакцій, що призводять до утворення продукту та виділенню каталізатора у незмінному вигляді.

Для оцінки ефективності каталізатора використовують величини:

В гомогеному ферментативному каталізі мірою каталітичної активності є кількість обертів реакції (turnover number), тобто кількість молекул, які перетворюються за одиницю часу на одному активному центрі, який дорівнює

$$n_k = \frac{v}{C_{кат}}$$

де n_k – кількість обертів реакції, c^{-1} ; v – швидкість реакції, $моль \cdot л^{-1} \cdot c^{-1}$; $C_{кат}$ – концентрація каталізатора, $моль \cdot л^{-1}$.

Кількість обертів приймає різні значення в залежності від типу каталіза: $10^{-7} - 10^{-2} c^{-1}$ для каталізаторів кислотного-основного характеру; $10^2 - 10^5 c^{-1}$ для ферментів, при чому у катализи досягає значення $(2,5-5) \cdot 10^6 c^{-1}$.

Розрізняють поняття циклу в каталітичних та ланцюгових реакціях. Якщо активний центр каталізатору може неоднократно (10^6 та більше разів) самостійно приймати участь в реакції з молекулами вихідних речовин, при цьому залишаючись незмінним після кожного циклу, то в ланцюговому механізмі в кожному циклі, який складається з декількох стадій, приймають участь новоутворена активна частинка.

В гетерогеному каталізі також використовують термін «кількість обертів» для характеристики активності реакції. Однак кількість обертів не вдається визначити, оскільки часто невідомою залишається природа й кількість активних центрів на поверхні каталізатора. Тому ввели поняття: A – активність – величина, подібна швидкості реакції, яка виражена кількістю реагенту, що перетворюється або цільового продукту, що утворюється з одиниці маси каталізатора за одиницю часу; a – питома активність – така ж величина, віднесена до одиниці поверхні каталізатора

$$a = \frac{A}{S} = \frac{v_{кат}}{S}$$

Питома активність більш правильно відображає лінійну активність каталізатора, однак на практиці значною може бути активність на масу каталізатора. Наприклад, для цеолітних та полімерних каталізаторів поняття реакційної поверхні втрачає строгість.

Борєков Г.К. говорив про каталітичну активність, яка характерна для всієї системи, що включає каталізатор й реакційну суміш даного вмісту, оскільки при зміні складу суміші каталізатор може змінювати свій склад та властивості.

Тому величина активності каталізатора, як і швидкості реакції, включатиме наміри температурні та інших умов її перебігу, у тому числі вмісту реакційної суміші, що є необхідною для порівняння різних образців та типів каталізаторів.

Таке визначення каталітичної активності - стаціонарний стан каталізатора у відношенні взаємодії з реакційним середовищем, яке виконується для більшості промислових каталітичних процесів.

Ефективність каталізаторів оцінюють також за вибірковістю (селективністю), розрізняють:

- інтегральну вибірковість або селективність – відношення кількості отриманого цільового продукту до теоретично можливої з даної кількості вихідної речовини, тобто ступінь перетворення реагенту в цільовий продукт. Ця величина корисна для характеристики всього каталітичного процесу та залежності від температури, вмісту реакційної суміші та кінцевої ступені перетворення;
- диференційна селективність – відношення швидкості утворення цільового продукту до суми швидкостей реакцій за всіма напрямками перетворення реагентів. Ця величина, яка вимірена у широкому інтервалі вмісту реакційної

суміші, використовується для оцінки інтегральної селективності та повинна розглядатися як основна характеристика селективної дії каталізатора.

Найвищу селективність мають ферменти (95-100%) та ряд гомогенних каталізаторів. Для гетерогенного каталіза ця величина зазвичай нижче, порядку 70%.

11.2. Методи приготування промислових каталізаторів

Найважливіші показники каталітичних виробництв такі, як вихід корисного продукту, інтенсивність процесу, тривалість безперервної роботи установок визначаються властивостями каталізаторів, що застосовуються. Якість каталізатора зазвичай оцінюється за максимальною продуктивністю та його вибірковою, а також повинен мати достатню механічну міцність, термічну стійкість, малу отруйність. Отже, найкращим каталізатором є той, на якому при даному рівні техніки та економіки можна отримати найдешевшу продукцію необхідної якості.

Для виготовлення високоякісних каталізаторів. Розмір питомої каталітичної активності – головний чинник, визначальний властивості речовини контакту. Але виробнича цінність каталізатора визначається не активністю одиниці поверхні, а продуктивністю одиниці об'єму каталізатора A , яка дорівнює добутку питомої продуктивності $K_{уд}$ і величини поверхні каталітично активної речовини в одиниці об'єму каталізатора, доступної для реагуючих речовин S : $A=K_{уд} S$.

Розрізняють такі види промислових каталізаторів:

- 1) обложені (сольові, оксидні) - монолітні, таблетовані або формовані з порошку;
- 2) каталізатори на носіях (сольові, оксидні, металеві) - зернені, таблетовані, формовані;
- 3) природні (силікати та алюмосилікати);
- 4) плавлені (металеві, оксидні), у тому числі метали у вигляді дротяних сіток, спіралей тощо;
- 5) скелетні (металеві).

Великий вплив на властивості каталізатора надає спосіб отримання. Оскільки хімічна реакція протікає поверхні, здебільшого дуже важливо отримати каталізатор з максимально розвиненою поверхнею, тобто. з великою кількістю пор.

На властивості каталізатора впливає як вибір реагентів, що використовуються, так і ступінь їх чистоти. Активність та пориста структура каталізатора (або носія) суттєво залежать від температури та швидкості осадження, концентрації розчинів, часу дозрівання осаду, рН середовища тощо. Структура каталізатора залежить і від подальшої обробки гелю, що полягає в його відмиванні від сторонніх іонів, фільтруванні, сушінні та прожарюванні.

Каталізатори на носіях готують методом просочення. Зазвичай носій у заздалегідь наданій йому формі просочують кілька разів водним розчином солі або іншою речовиною, доки не буде досягнуто потрібного вмісту компонентів, після чого слід фільтрування і при необхідності - сушіння та прожарювання.

Менш поширені сухі методи приготування каталізаторів. Таким способом одержують, наприклад, плавлені каталізатори (оксидні та металеві). До сухих методів відноситься та отримання диспергованих каталізаторів шляхом термічного розкладання їх солей.

Особливу групу складають дуже активні скелетні каталізатори, у тому числі найчастіше застосовують так званий нікель Ренея. Незважаючи на ряд недоліків скелетних каталізаторів (пірофорність, недовговічність, дорожнеча), їх широко використовують у лабораторіях та виробництвах невеликої потужності. Нікель Ренея отримують вилуговуванням нікель-алюмінієвого сплаву (зазвичай у співвідношенні 50:50) надлишком гарячого гідроксиду натрію. При цьому видаляється майже весь алюміній і залишається дуже пориста губчаста маса нікелю, яку через її пірофорність потрібно

зберігати під шаром інертної рідини. Найбільш перспективний каталізатор Бага, що отримується неповним вилуговуванням алюмінію - тільки з поверхневого шару. На відміну від нікелю Ренея він здатний до регенерації шляхом повторного вилуговування більш глибоких шарів.

Існують різні методи приготування каталізаторів, однак у більшості випадків у виробництві застосовуються такі:

- розкладання деяких солей (нітрати, оксалати, карбонати та ін.) прожарюванням до металів або оксидів;
- сплавлення активного металу з алюмінієм (або кремнієм) з подальшим вилуговуванням зі сплаву алюмінію (або кремнію) розчином лугу;
- нанесення активної речовини на носій;
- спільне осадження з водних розчинів солей активного компонента та носія у вигляді гідроксиду або карбонатів з подальшим розкладанням їх.

11.3. Каталізатори у промислових процесах

Промислові каталізатори застосовують у формі гранул або циліндрів діаметром $\approx 10^{-3}$ м, які повинні мати механічну міцність, пористість та високі значення питомої поверхні.

1. Переходні метали (особливо VIII групи) можуть каталізувати багато хімічних реакцій гідрування, дегідрування, окиснення важливих промислових процесів, наприклад: окиснення NH_3 до NO на Pt у сплаві Rh, Rd; гідрування CO до CH_4 (Ni на Cr_2O_3 , Al_2O_3); отримання водню конверсією метану з водяним паром та киснем Ni на носіях).

Класифікація перехідних металів за каталітичними властивостями.

A				B			C	D
Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	
Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd		Ag
Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt		Au

До групи А входять метали, які сильно хемосорбують у дисоціативну форму органічних молекул, а також такі гази як N_2 та CO , що мають високі енергією зв'язку. Швидкості десорбції молекул з цих металів маленькі, внаслідок чого вони є поганими каталізаторами.

Метали групи В є каталізаторами реакцій Фішера-Тропша ($\text{CO} + \text{H}_2$) та синтезу аміаку.

Метали групи С каталізують скелетні реакції вуглеводнів, а також гідрогенізаційні процеси. Мідь має здатність гідрувати альдегіди, кетони, органічні кислоти.

Срібло є каталізатором епоксидування етеілену та окиснення метанолу у формальдегід.

Однак метали групи D не здатні каталізувати хімічні реакції, що потребують розриву зв'язків C-C або більш міцних.

Умовність цієї класифікації пов'язана з тим, що

- межі між класами можуть змішуватися в залежності від природи реагентів та умов перебігу реакцій;
- каталітичні властивості металів дуже залежать від способу приготування каталізаторів, які впливають на ступінь структурної неоднозначності поверхні.

Більшість каталізаторів отримують нанесенням розчинів солей металів (наприклад Pt, Pd, Ni, Co) на пористі носії з високорозвиненою поверхнею (наприклад, силікагель, алюмогель, вугілля, оксид хрому (III) тощо), які висушують та обробляють воднем при $250-500^\circ\text{C}$. Відновлюємий метал покриває поверхню та пори носія.

Таким чином тримують каталізатори, які є органометалічними комплексами – металфталоціаніни, які використовують в ряді реакцій окиснення у рідкій та газовій фазвх.

Використовуємі у рідиннофазних процесах гідрування та дегідрування олефінів каталізатори отримують з сплавів Ni, Co, Fe, Cu з алюмінієм у співвідношеннях 1:1. Потім сплав металу з аюмінієм подрібнують до частинок розміром до 10^{-6} м та обробляють розчином лугу. Залишений після розчинення Al металічний «скелет» має високий механічною міцністю.

Ряд каталізаторів у формі оксидів Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , ZnO отримують осадженням розчинених солей у вигляді гідроксидів з послідовним висушуванням та термічною обробкою.

Декілька прикладів промислових каталітичних процесів.

Синтез аміаку з азоту та водню здійснюється на каталізаторі Мітташа – $Fe_3O_4 + K_2O + Al_2O_3$ при температурі 450-550 °C та тиску 200-500 атм. В такому режимі каталізатор працює давно, але при переході до більш високому тиску (до 1000 атм) – тільки 5-6 місяців.

Досягнення в цьому процесі пов'язани не з хімією, а з механікою – стовренням турбокомпресорів, які дозволяють зменшити витрати на здавлювання вихідної суміші.

Реакція Фішера-Тропша

————→ метанол

$CO + H_2$ —————→ суміші спиртів, кетони, етери

————→ метан та інші вуглеводні

дозволяє здійснити синтез за різними напрямками в залежності від вибору каталізаторів та швидкості здійснення процесу. Процес синтезу метанолу проводять у подібній за типом апаратурі, як і синтез аміаку, але виготовлений з нержавіючої сталі, оскільки залізо взаємодіють з монооксидом вуглецю (II), утворюючи $Fe(CO)_5$. Умови синтезу метанолу: 300-400 °C, 100-600 атм на каталізаторах складного «патентного» вмісту сполук міді, хрому та цинку. Синтез вуглеводнів здійснюють на складних Co- та Ni-каталізаторах.

Загальний недолік процесу заключається у невеликій селективності, що знижує його здатність з екології.

Застосування в реакціях гідратації, дегідратації, ізомеризації знаходять каталізатори кислотно-основного типу. До твердих кислот каталізаторів відносять:

- нелетючі мінеральні кислоти (H_3PO_4 , H_3BO_3) на інертних носіях – силікагелі, вугіллі, кізельгулі тощо;
- натуральні мінерали (монтморилоніт, каолініт, бентоніт);
- солі сильних кислот ($AlCl_3$, $CuSO_4$, $NiSO_4$, $TiCl_4$ тощо).

Прикладом є гетеролітичний процес гідратації олефінів в присутності H_3PO_4 на носії.

До твердих основних каталізаторів відносять:

- неорганічні основи та аміді ($NaOH$, KOH , KNH_2 тощо), нанесені на інертні носії;
- неорганічні солі та оксиди основного характеру (BaO , CaO , MgO , K_2CO_3 , $CaCO_3$ тощо).

Різниця каталітичних реакцій з твердими кислотами та основами від подібних у розчинах складається в тому, що якщо в розчині реакція перебігає приодному значенні функції кислотності Гаммету H_0 , то на поверхні твердих кислот та основаній здійснюють центри з різними значеннями H_0 . Тому активність каталізатору за цільовим продуктом пропорційна концентрації активних центрів деякої оптимальної кислотності, как для

реакції олігомеризації пропилену. У гетерогенному каталізі, як і у гомогенному кислотному, мають місце реакції, специфічні прискорювані бренстедовські або льюїсівські кислотами.

Деяке реакції можуть перебігати за механізмом біфункційного каталізу, якщо на твердій поверхні існують поблизу кислотні та основні центри. Такий механізм запропонував Д. Хоріуті для синтезу HCN з CO та NH₃ з каталізатором на основі Al₂O₃*ThO₂.

До гетерогенним кислотно-основним каталізаторів слід віднести іонообмінні смоли (іоніти). Іоніти – це зв'язані полімери, що мають у своєму складі функційні іоногенні групи, які можуть генерувати катіони та аніони. Розрізняють відповідно тверді кислоти – катіоніти та основи – аніоніти. Іони H⁺ та OH⁻, що нейтралізують заряд іоногенних груп, називають протіоіонами, вони рухливі та сольвтовані. Реакції, які каталізуються іоніотами, подібні реакціям, що прискорюються розчиненими кислотами та основами. До недоліків іонітних каталізаторів слід віднести їх відносну низьку термічну стабільність, порядку 150-180 °С.

Особове місце серед гетерогенних кислотних каталізаторів займають цеоліти, які застосовують у процесах крекінгу вуглеводнів та гідрокрекінгу та більшості інших кислотно-основних процесах. Природні цеоліти – алюмосилікати (їх біля 40), які містять у своєму складі оксиди лужних та лужноземельних металів, які відрізняються структурою пор. Загальна хімічна формула цеолітів Me_{2/n}O*Al₂O₃*xSiO₂*yH₂O, де Me – катіон металу, n – його валентність.

До складу цеолітів як катіоніт містить натрій, калій, кальцій, рідко барій, стронцій та магній. Кристалічна структура цеолітів утворена тетраедрами SiO₄ та AlO₄. Катіони компенсують надлишковий негативний заряд аніонної частини алюмосилікатного скелету цеоліту. Просторова решітка цеолітів є пористою, при цьому адсорбційні пори з'єднуються один з одним входами – «вікнами» визначного розміру (від 0,3 до 1,0 нм). Цим пояснюється наявність у цеолітів молекулярно-ситових властивостей, тобто їх здатність взаємодіяти тільки з проникаючими через «вікна» в глибину пористості молекулами. Кислотностійкі природні цеоліти, висококремністі форми типу морденіту (співвідношення SiO₂:Al₂O₃=8,3-10,7) та кліноптилоніту застосовуються у процесах очистки промислових газів NO_x, SO₂, NH₃, що виходять, видалення сполук амонію зі стічних вод, вилучення цезію з радіоактивних відходів. Разом з адсорбційними властивостями кліноптилоніт має високу каталітичну активність у процесах нафтопереобці та органічного синтезу (гідрування бензолу до циклогексану, окиснення етилену, деалкілювання толуолу, гідрокрекінг).

Застосовуються в адсорбції та каталізу й синтетичні цеоліти. Кислотні форми цеолітів вперше були отримані Р. Баррером (1949 р.) шляхом окиснення їх амонійних форм. Далі їх отримують термічним розпадом амонійних форм у вакуумі (після заміщення катіонів на групу NH₄⁺). Наприклад, для отримання H-форми морденіту достатньо нагріти цеоліт протягом однієї години при температурі 350 °С. «Ультростабільні» цеоліти можуть витримувати температуру до 1000 °С, їх отримують при деалюмініванні каркасу гідротермальної обробки при температурі біля 400 °С вихідних алюмо- і силікагелей.

Цеоліти у протонованій формі та при заміщенні протону металу функціонує як кислотні каталізатори, у декатіонізованій формі вони є льюїсовськими кислотами.

Ангідридні форми кислотних форм цеолітів отримують дегідратацією поверхневих гідроксильних груп алюмокремнієвих кислот при їх нагріванні. Цеоліти є найбільш вигідною для каталізу формою алюмосилікатів, на основі яких створена більшість твердих кислотних каталізаторів.

Наприклад, однією з перших стадій переробки нафти є каталітичний крекінг, при якому переюігає розрив C-C зв'язків у важких вуглеводнях, їх ізомеризація, а також розпад N- та S-містких сполук, що дозволяє збільшити вихід низькокиплячих фракцій нафти.

Довгий час для цього процесу використовували каталізатор Гудрі, останім часом його замінили сучасні каталізатори (синтетичний цеоліт+аморфний алюмосилікат+іони РЗЕ), що дозволило збільшити вихід корисних продуктів на 30%.

Крекінг здійснюється при 450-500 °С, що дуже несприятливі умови для каталізатору, які перешкоджає його довге використання. Сучасні каталізатори витримують до 1000 циклів.

Гідрокрекінг – це одночасно перебігаючи процеси крекінгу, гідрочистки, ізомеризації, які здійснюються на сульфідах (W-Ni) та (Co-Mo), які нанесені на тверді кислоти. Раніше як носії використовували кислотні форми монтморилонітів, а зараз – каталізатори на основі цеолітів з добавками Pt, Pd, Ni, Co.

У промисловості каталізатори представлятимуть собою багатокомпонентні та багато фазні системи. Наприклад, при отриманні водню з СО та Н₂О, а також при синтезі спиртів з СО та Н₂, використовують окисний каталізатор медьцинкхромовий каталізатор (CuO-Cr₂O₃-ZnO).

Додавання до каталізатору невеликих кількостей речовин (промоторів) збільшує його активність за рахунок збільшення поверхні, селективності та терміну дії. Розрізняють структуроутворюючі та модифікуючі промотори. Перші перешкоджають збільшенню розмірів кристалів каталізатору, стабілізуючи його активну фазу від різних дій (Т, Р тощо). Наприклад, додавання 1% Al₂O₃ до каталізатору синтезу аміаку збільшує поверхню активного заліза з 0,5 до 10 м² та перешкоджає її зменшенню за рахунок зпикання, яке призводить до питомої активності.

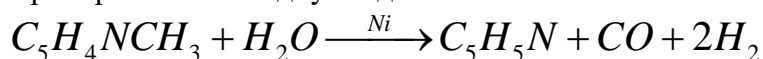
Модифікуючі промотори впливають на будову та хімічний вміст активної фази каталізатору. На прикладі реакції окиснення метилпіридинів на ванадій-молібденових окисних каталізаторах вивчали різні механізми дій промоторів. Встановлено, що оксиди Ag, Ni, Cu перебудовують решітку каталізатору – твердого розчину основних компонентів; оксид кадмію за рахунок іону металу визиває появу акцепторного дефекту; окиси титану та нікелю знижують міцність зв'язку V-O та стабілізують співвідношення іонів V₄⁺-V₅⁺.

Серед багатофазних каталізаторів особливо цікаві поліфункційні каталізатори, на яких можливо проводити перетворення, що нездійсненні на вихідних компонентах. Наприклад, у процесі риформінгу бензинових фракцій основними є біфункційні Pt-каталізатори, які нанесені на γ- або η-Al₂O₃. Механізм реакції дегідроциклізації парафінів у тому, що олефіни, які утворились за реакцією дегідрування на платині, потім циклюються на кислотному каталізаторі – окису алюмінію. Реній використовують як промотор, додаваний до каталізатору.

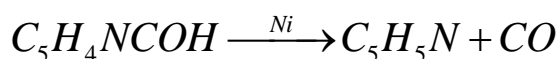
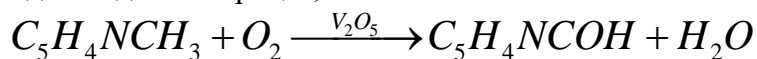
Носії не є повністю інертними. Прикладом чисто інертного носія є пемза у срібному каталізаторі для окиснення метанолу до формальдегіду.

Особливий інтерес це каталітичні системи, які отримують при механічному змішуванні різних каталізаторів. Наприклад, суміш Al₂O₃ та силикагелю при умовах, коли взаємодія між ними відсутня, дуже збільшує швидкість реакції ізомеризації окису етилену у порівнянні з дією кожного з комопнентів.

Каталітичні системи застосовують до процесів, стадії яких можуть перебігати самостійно. Наприклад, процес деалкілування піридинів водяною парою на Ni-каталізаторі перебігають в одну стадію:



При використанні каталітичної системи V₂O₅-MoO₃-TiO₂+Ni в пристності повітря перебігає двостадійний процес, більш селективний:



Каталізатори дужче чутливі до дії отрути – деяких речовин, які присутні навіть у маленьких кількостях, які незворотно сорбується на поверхні каталізатору та ускладнюють доступ до неї реагуючих речовин. Це явище назвали отруєнням каталізаторів.

До типових каталітичних отрут відносять сполуки H_2S , CS_2 , тіофен, тіоспирти, синільна кислота, оксид вуглецю (II), сполуки фосфору, мишьяку тощо.

Кожний каталізатор має свій набір отрут. Наприклад, навіть мала кількість сірки (0,01%) у залізі дуже знижує його каталітичну активність у синтезу аміаку, а збільшення кількості сірки до 0,1% призводить до повної втрати залізом каталітичних властивостей.

Для оцінки ступеню отруєння каталізатору використовують криві отруєння, тобто їх початкові частини, що апроксимовані за лінійним законом, згідно емпіричному рівнянню:

$$A_{отр.кат} / A_0 = 1 - \alpha C$$

де $A_{отр.кат}$ – активність отруєного каталізатору, A_0 – активність каталізатору до отруєння, α - коефіцієнт отруєння, C – концентрація отрути

Зниження активності каталізатору може проходити не тільки під дією отрути, але й у процесі «старіння» самого каталізатору, який пов'язаний з декількома процесами: перекристалізацією у поверхневому шарі, що спостерігається при високих температурах; поява на поверхні каталізатору інших продуктів за рахунок перебігу побічних реакцій; зміна структури або хімічного складу носія тощо.

Застосування носіїв в гетерогенному каталізі сприяє покращенню характеристик процесів, тобто дозволяє зменшити витрати багатовартисних каталізаторів (Pt, Pd, Au, Ag, Os, Ir); збільшує до визначного ступеню активність та селективність каталізаторів (невеликий промотуючий ефект); збільшує стійкість адсорбційних або нанесених каталізаторів до температурних дій (спікання) та до отруєння у порівнянні з масивними металевими каталізаторами.

11.4. Каталітичні процеси для нафтопереробній промисловості

Серед каталізаторів гідрогенізаційних процесів нафтопереробки каталізатори гідрообессірчення нафтопродуктів є багатотоннажною продукцією, оскільки процеси гідроочищення займають чільне місце у сучасних схемах переробки нафти. В даний час у світовій практиці широко поширені в основному алюмокобальтмолібденові (АКМ) та алюмонікельмолібденові (АНМ) каталітичні системи.

Таблиця. 11.1. Усереднені показники роботи сучасних каталізаторів гідрообессірчення різних видів сировини на промислових установках.

Показник	Бензин (гас)	Дизельне паливо	Вакуумний газойль	Нафтові залишки
1	2	3	4	5
Температура, °С	300-340	340-400	380-410	380-410
Тиск, МПа	1,5-2,0	2,5-4,0	4,0-5,0	7,0-15,0
Об'ємна швидкість подачі сировини, год ⁻¹	5,0-10,0	3,5-5,0	1,0-2,0	0,5-1,0
Циркуляція воднемісткого газу, м ³ /м ³	150	200	500	До 1000
Залишковий вміст сірки, %	0,0001	0,1-0,2	0,1-0,5	0,3-0,5
Ступінь обессірювання, %	99	92-97	85-95	70-75
Ресурс терміну каталізатору, T _{сировини} /КГ	100	150-200	50-80	-
Термін дії каталізатору, роки	5-8	4-6	2-4	1-2
Кількість регенерацій	2-3	2-4	2-3	1-2

Промислові каталізатори гідрообессірчення повинні задовольняти наступним основним вимогам:

1. мати високу активність при гідрогенолізі сірко- і азотовмісних органічних сполук без розщеплення вуглеводнів;
2. забезпечувати високий вихід цільового продукту і, отже, мати високу селективність;
3. довго працювати при мінімальному витраті водню;
4. при переробці важкої залишкової сировини бути стійким до отруєння сполуками металів, що містяться у сировині;
5. мати низьку насипну щільність і високу механічну міцність як у роздавлювання, і на стирання.
6. частково проводити гідрування алкенів та ароматичних вуглеводнів при переробці деяких видів сировини (гасові дистиляти, масляні фракції).

Ефективність каталізаторів гідроочищення визначається як їх хімічним складом та структурою, так і способами приготування та активації.

Специфіка реакції деароматизації нафтових фракцій полягає в тому, що гідрування ароматичних вуглеводнів протікає в присутності вуглеводнів інших класів, а також органічних сполук сірки та азоту. Склад вихідної сировини та вимоги до якості цільового продукту визначають вибір каталізатора та технології проведення процесу. Для процесу деароматизації на практиці використовують метали VIII групи періодичної системи на носії, оксидні або сульфідні каталізатори.

Каталізатори першої групи найбільш активні і дозволяють проводити гідрування ароматичних вуглеводнів газових фракцій у м'яких умовах при температурі 80-200 °С та тиску 1-5 МПа з об'ємною швидкістю подачі сировини до 5 год⁻¹.

Однак при деароматизації нафтової сировини їх активність досить швидко знижується, що пов'язано з оборотним отруєнням сіро- та азоторганічних сполук, що містяться в сировині. Тому при використанні таких каталізаторів застосовують, як правило, двостадійну технологію, що включає стадію попереднього глибокого очищення сировини від сіркоорганічних сполук до залишкового вмісту $1 \cdot 10^{-4}\%$.

У присутності оксидних та сульфідних каталізаторів реакція деароматизації проходить у більш жорстких умовах, ніж у присутності металевих: температура 360-425 °С та тиск 25-32 МПа. У промисловій практиці застосовують змішані сульфідні каталізатора: сульфідні Cr, Fe, Co, Ni, Mo та W на Al₂O₃ або SiO₂.

В процесі гідрокрекінгу призначеному для регулювання фракційного та групового складу нафтової сировини з метою отримання якісних моторних, реактивних палив та основи мастил, на каталізаторі протікають реакції розщеплення, гідрування, ізомеризації та гідрообессерювання. Залежно від цільової спрямованості процесу, його технології та виду вихідної сировини спостерігаються дві тенденції у розвитку каталізаторів гідрообессерювання:

- 1) створення системи каталізаторів для стадійного проведення процесу з поділом функцій, зокрема гідруючої та розщеплюючої;
- 2) створення поліфункційних каталізаторів, здатних проводити гідрокрекінг в одну стадію.

Каталізатори гідрокрекінгу, як правило, складаються з наступних основних компонентів:

- кислотного компонента (аморфного або кристалічного алюмосилікату, що забезпечує розщеплюючу та ізомеризуючу функцію каталізатора);
- металу або поєднання металів у відновлювальній, оксидній або сульфідній формі, що забезпечують гідруючу та впливають на ізомеризуючу та розщеплюючу функції;
- зв'язуючого, що забезпечує механічну міцність і впливає на формування пористої структури каталізатора.

У промисловій практиці в даний час застосовують два типи каталізаторів гідрокрекінгу: цеолітвмісні та оксидносульфідні.

11.5. Фізична адсорбція та хемосорбція

Дослідження гетерогенного каталізу показали, що каталітична реакція перебігає на поверхні каталізатора, тому для пояснення необхідно розуміти процес адсорбції. Адсорбція – це процес самостійної зміни концентрації речовини на межі розділення фаз, які супроводжуються зменшенням енергії Гіббсу $\Delta G < 0$.

У гетерогенному каталізі адсорбентом є каталізатор, адсорбатом – молекула реагуючої речовини. Розрізняють фізичну адсорбцію та хемосорбцію. Але чіткої різниці не існує. Фізична адсорбція перебігає вже при низьких температурах достатньо швидко з невеликою енергією активації. Подібна до конденсації при зрідженні газу, тобто сили міжмолекулярної взаємодії слабкі й подібні до сил Ван-дер-Ваальса.

Величина фізичної адсорбції слабше залежить від хімічної природи адсорбату, але зростає при температурах близьких до температури зрідження (або конденсації) адсорбату. Однак температурна область перебігу фізичної адсорбції не може значно перебільшувати температуру конденсації адсорбату.

Фізична адсорбція зворотна, так як стандартна ентальпія адсорбції екзотермічна, але невелика й лежить у межах $-10, -50$ кДж/моль, тільки у деяких випадках досягає -70 кДж/моль. Однак невисокі значення теплоти адсорбції не є достатнім для того, щоб вважати адсорбцію фізичною, оскільки й для хемосорбції у деяких випадках спостерігаються малі величини теплоти адсорбції.

Фізична адсорбція завжди екзотермічна, тобто $\Delta H < 0$. Це пояснюється тим, що ентропія в цьому процесі зменшується ($\Delta S < 0$), тому зростає впорядкованість молекул у адсорбційному шарі у порівнянні з газовою або рідкою фазами. Для зменшення енергії Гіббсу адсорбції: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ при негативних значеннях ΔS величини ΔH повинні бути екзотермічними або термохімічні теплоти адсорбції $Q > 0$.

Деякі термодинамічні характеристики фізичної адсорбції деяких речовин на сажі:

Речовина	Температура, К	ΔS^0 , Дж/(моль*К)	ΔH^0 , кДж/моль
Для Ar	140	-79,4	-8,9
Для C ₆ H ₆	291	-97	-36,2

Фізична адсорбція характеризується невисокою специфічністю, тому її величина слабо залежить від хімічного вмісту поверхні каталізатору. Завдяки цьому фізичну адсорбцію краще використовувати, наприклад для азоту або аргону для визначення загальної поверхні каталізатору, форми та розміру його частинок.

Температурна залежність швидкості фізичної адсорбції відчувається слабше, але кількість адсорбованої речовини зі зростом температури швидко зменшується (для $p = \text{const}$) відповідно принципу рухомої рівноваги.

Хемосорбція представлятиме собою поверхневу хімічну реакцію, яка розглядається як хімічна взаємодія газу або розчиненої речовини з поверхнею твердого каталізатору, не супроводжується утворенням об'ємної фази.

Сили, які утримують молекули адсорбату на поверхні адсорбенту, подібні до хімічних зв'язків між атомами у молекулі, в результаті чого перебігає перерозподіл електронної щільності у адсорбованому комплексі, що призводить до послаблення й розриву деяких зв'язків у хемосорбованій молекулі.

Значення ентальпії хемосорбції, як і будь-якої хімічної реакції, лежить у широкому інтервалі, вони перебільшують за абсолютною величиною 100 кДж/моль, досягаючи для хемосорбції O₂ на молібдені значення ентальпії -720 кДж/моль. Однак при хемосорбції ентропія адсорбції не завжди менше нуля, тому принципово можлива хемосорбція з поглинанням тепла ($\Delta H > 0$). Хемосорбція відрізняється від фізичної

адсорбції високою специфічністю у відношенні до хімічного вмісту адсорбенту, тому дуже чутлива до чистоти поверхні катализатору.

Хемосорбція може перебігати не тільки при дотику молекул реагенту з газової фази з поверхнею катализатору, але й через проміжну стадію фізичної адсорбції. У будь-якому випадку хемосорбція здійснюється через утворення проміжного активованого комплексу, енергія якого може дійсно перевищувати енергію вихідних речовин на величину енергії активації.

Температурна область перебігу хемосорбції не має обмежень, вона може перебігати як при низьких, так й при високих температурах. Зі зростом температури кількість хемосорбованої речовини зменшується, а швидкість процесу зростає згідно рівняння Арреніуса. У зв'язку з високою екзотермічністю більшість процесів хемосорбції десорбція може бути тільки при завищених температурах.

Хемосорбція є зворотною, якщо при десорбції адсорбат переходить у газову фазу тієї ж форми, які він мав до адсорбції. У деяких випадках хемосорбція незворотна, оскільки при десорбції може перебігати розрив міцних хемосорбційних зв'язків та перехід до газової фази атомів твердого тіла, що пов'язані з адсорбатом. Наприклад, кисень, який хемосорбований на вольфрамі або молібдені, десорбується при високих температурах у вигляді оксидів при реакції сублімації. Адсорбція водню на платині при 200 К (з утворенням різних зв'язків Pt-H) частково зворотна, а частково – незворотна.

Можливо спостерігати обидва типи адсорбції для одного й того ж адсорбату при знижених температурах перебігає фізична адсорбція, при високих – хемосорбція. Проміжна область характеризує процес переходу від фізичної адсорбції до хемосорбції, який супроводжується зростом кількості адсорбованої речовини зі збільшенням температури. Наприклад, величина адсорбції водню на міді зменшується у інтервалі 70-100 К, потім збільшується зі зростом температури до 450 К, вище цієї температури знову зменшується.

Різницю фізичної адсорбції від хемосорбції можливо встановити за допомогою ряду критеріїв, порівнюючи з енергією та ентальпією активації, температурних інтервалів процесів, залежності швидкості адсорбції від температури. Однак більш значним критерієм є порівняння температурних залежностей швидкості десорбції для обох процесів. Оскільки енергія активації десорбції дорівнює сумі енергії активації адсорбції та теплоти адсорбції, можливо, що слабка залежність швидкості десорбції від температури спостерігається тільки при невеликих величинах енергії активації та теплоти адсорбції. Це є характерним для фізичної адсорбції.

З двох процесів адсорбції тільки хемосорбція призводить до помітної зміни енергетичного стану адсорбованої молекули та значне збільшення її реакційної здатності за рахунок зниження енергії активації, що й пояснює каталітичний ефект. Однак фізична адсорбція може передувати хемосорбції та бути стадією каталітичного процесу.

12. Адсорбційна теорія Ленгмюра

План:

1. Процес хемосорбції з газової фази.
2. Адсорбція молекули, що супроводжується дисоціацією на атоми.
3. Одночасна адсорбція двох газів

Запитання для самопідготовки:

- Як проходить процес хемосорбції з газової фази?
Як проходить процес адсорбції молекули, яка супроводжується дисоціацією на атоми?
Як проходить процес одночасної адсорбції двох газів?

Для кількісного розгляду процесу хемосорбції краще використовувати модель адсорбційного шару, яку вперше запропонував Ленгмюр. Основні припущення теорії:

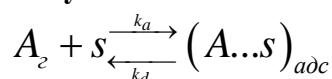
- поверхня адсорбенту складається з визначної кількості однакових адсорбованих центрів, вірогідність адсорбції на усіх центрах однакова (енергетично однорідна поверхня та незалежність енергії хемосорбції від ступеню заповнення поверхні);
- кожний адсорбційний центр може втримувати тільки одну частинку (молекулу або атом), тому процес адсорбції закінчується утворенням на поверхні розділення фаз шару товщиною в одну молекулу (мономолекулярний адсорбційний шар);
- силами тяжіння та відштовхування між молекулами або атомами, які адсорбовані на сусідніх центрах, можливо знехтувати.

На базі цих припущень повинен виконуватись наступний кінетичний закон діючих поверхонь:

- швидкість адсорбції пропорційна кількості зіткнень молекул адсорбату з вільними адсорбційними центрами на поверхні адсорбенту;
- швидкість десорбції пропорційна кількості зайнятих міст на поверхні;
- швидкість реакції між адсорбованими молекулами пропорційна добутку величин адсорбції кожної з речовин.

Розглянемо декілька механізмів адсорбції.

1. Процес хемосорбції речовини А з газової фази схематично представлений наступним чином:



де s – вільний адсорбційний центр поверхні адсорбенту; $(A...s)_{адс}$ – адсорбована частинка А або «заповнений» центр адсорбції; k_a – константа швидкості адсорбції частинки А; k_d – константа швидкості десорбції.

Для виводу кінетичного рівняння цієї реакції введемо поняття ступеню заповнення поверхні або частки зайнятих адсорбованими молекулами центрів

$$\Theta = \frac{a}{a_m}$$

де a – величина адсорбції при заданому тиску; a_m – гранична величина адсорбції, дорівнює ємності моношару.

Згідно закону діючих поверхонь швидкість адсорбції v_a пропорційна частці вільної поверхні та тиску газу

$$v_a = k_a p (1 - \Theta)$$

де $(1 - \Theta)$ – частка вільної поверхні.

Швидкість десорбції пропорційна ступені заповнення

$$v_d = k_d \Theta$$

В цілому адсорбція перебігає зі швидкістю

$$v = v_a - v_d = k_a p (1 - \Theta) - k_d \Theta$$

Після встановлення рівноваги між газовою та адсорбційною фазою $v=0$, отже,

$$k_a p (1 - \Theta) = k_d \Theta$$

Вирішуючи співвідношення відносно Θ та вводячи константу адсорбційної рівноваги

$$K = \frac{k_a}{k_d}$$

отримуємо відоме рівняння ізотерми Ленгмюра:

$$\Theta = \frac{a}{a_m} = \frac{Kp}{1 + Kp}$$

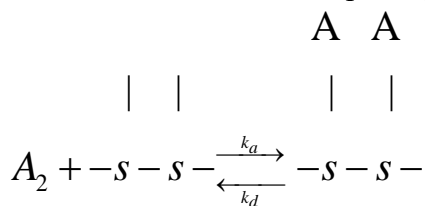
Частіше замість K використовують величину b , яку ввів автор теорії. Цю величину називають адсорбційним коефіцієнтом речовини A . Для зворотної адсорбції b має фізичний сенс константи рівноваги між речовиною на поверхні та в газовій фазі

$$K = b = e^{-\frac{\Delta G_{adc}^0}{RT}} = e^{-\frac{\Delta S_{adc}^0}{R}} e^{-\frac{\Delta H_{adc}^0}{RT}} = b_0 e^{-\frac{Q}{RT}}$$

де b_0 – коефіцієнт, який пов'язаний з ентропією адсорбції; ΔG_{adc}^0 – енергія Гібса адсорбції; ΔH_{adc}^0 – ентальпія адсорбції; Q – теплота адсорбції.

І. Ленгмюр отримав своє рівняння у 1918 р. кінетичним шляхом. Воно може бути виведено термодинамічно.

2. Розглянемо випадок, коли адсорбція молекули A_2 супроводжується її дисоціацією на атоми. Схема цього процесу виглядає:



Напишемо вираз для швидкості адсорбції

$$v_a = k_a p (1 - \Theta_A)^2$$

та швидкість десорбції

$$v_d = k_d \Theta_A^2$$

При рівновазі

$$k_a p (1 - \Theta_A)^2 = k_d \Theta_A^2$$

Вирішуючи це співвідношення відносно Θ_A , вважаючи

$$K = \frac{k_a}{k_d}$$

отримуємо,

$$\frac{\Theta_A}{1 - \Theta_A} = (Kp)^{1/2}$$

$$\Theta = \frac{(Kp)^{1/2}}{1 + (Kp)^{1/2}}$$

На початковий момент часу, $Kp \ll 1$, слід $\Theta_A \sim p^{1/2}$. У подальшому для знаходження параметрів цього рівняння, використовують лінійну залежність у вигляді

$$\Theta = 1 + (Kp)^{-1/2}$$

3. Розглянемо випадок, коли при одночасній адсорбції двох газів перебігає їх конкуренція за адсорбційні центри. Отже Θ_A та Θ_B – ступені заповнення поверхні відповідно молекулами А та В (без їх дисоціації), p_A та p_B – парціальний тиск цих газів. Вираз для швидкостей адсорбції та десорбції приймуть вигляд:

$$v_{a,A} = k_{a,A} p_A (1 - \Theta_A - \Theta_B)$$

$$v_{a,B} = k_{a,B} p_B (1 - \Theta_A - \Theta_B)$$

$$v_{d,A} = k_{d,A} \Theta_A$$

$$v_{d,B} = k_{d,B} \Theta_B$$

В умовах рівноваги ($v_a = v_d$), позначивши через $K_A = (v_a/v_d)_A$ і $K_B = (v_a/v_d)_B$, рішаючи систему рівнянь відносно Θ_A і Θ_B , отримаємо

$$\Theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B}$$

$$\Theta_B = \frac{K_B p_B}{1 + K_A p_A + K_B p_B}$$

Якщо $K_A p_A$ і $K_B p_B \ll 1$, тоді $\Theta_A \sim p_A$ і $\Theta_B \sim p_B$. Якщо один з газів сильно адсорбується, наприклад $K_A p_A \gg 1 + K_B p_B$, тоді $\Theta_A = 1$ і $\Theta_B = (p_B/p_A)$, тобто адсорбція речовини В уповільнюється адсорбцією А.

12.1. Неленгмюровські ізотерми адсорбції

Експеримент показує, що у багатьох випадках реальні ізотерми, які не описують рівнянням Ленгмюра. Модель «ідеального адсорбційного шару» у якій поверхня адсорбенту подібна до шаховій дошці.

Причинами, що пояснюють ці відхилення у рамках моделі Ленгмюра, є енергетична неоднорідність поверхні реальних каталізаторів, що призводить до залежності теплоти адсорбції від ступені заповнення поверхні адсорбенту: зменшення теплоти адсорбції при збільшенні ступені заповнення; наявність сил тяжіння та відштовхування між адсорбованими молекулами.

Розглянемо моделі адсорбції, які враховують причини, тому для опису дійсних ізотерм адсорбції.

Ізотерма Генрі

$$\Theta = Kp$$

в ряді випадків представлятиме собою початковий участок ізотерми Ленгмюра та виконується у невеликому інтервалі ступенів заповнення.

Ізотерма Фрейндліха

$$\Theta = C_1 p^{1/C_2}$$

де C_1 та C_2 – сталі, $C_2 > 1$; використовується для опису хемосорбції газів на металах в області середніх заповнень ($0,3 \leq \Theta \leq 0,7$).

Логарифмічна ізотерма, яку назвали ізотерма Темкіна

$$\Theta = C_1 \ln(c' p)$$

$$\Theta = C_1 + C_2 \ln p$$

де c_1 , c' та C_1 , C_2 – сталі.

Емпіричні рівняння ізотерм Фрейндліха та Темкіна можливо отримати як при припущенні неоднорідності поверхонь, так і при урахуванні сил міжмолекулярної взаємодії.

Ці співвідношення є тільки екстраполяційними формулами, так як $a_i \rightarrow \infty$ при $p \rightarrow \infty$, вони частіше використовуються у деякому інтервалі заповнення поблизу $\Theta_A \approx 0,5$ для опису повільного зросту адсорбції при зміні парціального тиску не декілька порядків.

При фізичній адсорбції, якщо енергії міжмолекулярних зв'язків співмірні, після насичення першого адсорбційного шару настає полімолекулярна адсорбція з утворенням другого та послідовних адсорбційних шарів. Полімолекулярна адсорбція має місце у багатьох процесах за участю органічної сполуки при збільшеному тиску

Зручною моделлю для опису полімолекулярної адсорбції пари на мезо- та макропористих адсорбентах запропоували С. Брунауер, Л. Емет та Е. Телер. Її основні припущення містять: враховується тільки мінімальна сукупність парних взаємодії молекул, яка може привести до виникнення полімолекулярного шару; при значній різниці в теплотах адсорбції першого та послідовних адсорбційних шарів приймаються

$$K_2 = K_3 = K_4 = \dots = K_{\text{конд}} = p_0^{-1}$$

де K_i – константа рівноважної взаємодії парів частинок у другому й далі шарів; $K_{\text{конд}}$ – константа рівноваги процесу конденсації; p_0 – тиск насиченого парів сорбату при температурі досліду;

припускають, що $K_i = K_{\text{конд}}$ враховуючи, що взаємодія адсорбент-адсорбат сильніше, ніж взаємодія адсорбат-адсорбат. Тут K_i – константа адсорбційної рівноваги у першому «ленгмюровському» шарі. Для зручності математичного рішення задачі як параметри використовують співвідношення

$$K_1 / K_{\text{конд}} = K_1 p_1 \approx C \geq 1$$

Некоректність припущень моделі прийшли до термодинамічних некоректному рівнянню, яке описує дослідні дані у вузькому інтервалі змін відносного тиску. Однак, не вважаючи на недоліки, рівняння полімолекулярної адсорбції (БЕТ), є єдиним рівнянням, яке дозволяє кількісно описати полімолекулярну адсорбцію парів та оцінити площу поверхні адсорбентів. Рівняння відноситься до випадку, коли експериментально вимірювана надлишкова адсорбція може бути порівняна до абсолютної.

Рівняння полімолекулярної адсорбції БЕТ, яке отримано після математичних дій:

$$a = \frac{a_\infty C (p/p_s)}{(1 - p/p_s) [1 + (C - 1)(p/p_s)]}$$

Для визначення параметрів a_∞ та C рівняння БЕТ приводять до лінійного вигляду

$$y = \frac{p/p_s}{a(1-p/p_s)} = \frac{1}{a_\infty C} + \frac{C-1}{a_\infty C} p/p_s$$

Будуючи графічну залежність у координатах (y_i , p/p_s), знаходять величину відрізка, що відсікає на осі ординат, $l=1/(a_\infty C)$, та тангенс кута нахилу прямої $tg\alpha=(C-1)/(a_\infty C)$.

За допомогою цих даних знайти параметри

$$a_\infty = (1 + tg\alpha)^{-1}$$

$$C = 1 + \frac{tg\alpha}{l}$$

Значення a_∞ дозволяє розрахувати доступну поверхню адсорбенту δ , якщо відома ефективна площа s , яка займає молекулою адсорбату у щільному шарі $S=a_\infty s N_A$.

Рівняння BET можливо прийняти для визначення поверхні з точністю 5-10%, якщо $C > 40$. У цих умовах опис полімолекулярної адсорбції до значень $p/p_s < 0,3-0,4$ за допомогою рівняння BET є достатньо очним.

Використання рівняння BET в розвитку теорії й практики каталізу дало основний ефект, дозволило встановити кількісний зв'язок між швидкістю каталітичних процесів та величиною поверхні каталізаторів.

На мікропористих адсорбентах, наприклад у цеолітних каталізаторах (кристалічних алюмосилкатах), молекули адсорбату проникають в глибину кристалічної решітки, яка характеризується наявністю полостей. Тому поняття поверхневої адсорбції тут не застосовується. Оцінку величини адсорбції проводять за допомогою рівняння з теорії об'ємного заповнення мікропор М.М. Дубініна

$$\lg W = \lg \left(\frac{W_0}{V} \right) - BT^2 \left[\lg \left(\frac{p_s}{p} \right) \right]^2$$

де W – адсорбційний об'єм (у рідкому стані); W_0 – об'єм пор; V – мольний об'єм рідкого адсорбату; B – стала; p – рівноважний тиск адсорбату при температурі T ; p_s – тиск насичених парів адсорбату при тій же температурі.

Однак використання рівняння в каталізі обмеження достатньо низькими значеннями p_s/p . Тому для опису адсорбції на цеолітах часто використовують емпіричні формули типу

$$a = \frac{Ap}{1 + Bp^m}$$

де A , B , m – сталі для даного типу адсорбату, $0 < m < 1$.

13.Сучасний перспективний напрям у хімічній технології – нанохімія та нанокаталіз

План:

1. Вступ у нанохімію.
2. Основні поняття: наночастинки та наносистеми.
3. Напрями розвитку нанохімії.
4. Розвиток наносистем на практиці.

Запитання для самопідготовки:

- Що визначає нанохімія?
 Що розуміють під поняттями наночастинками та наносистемами?
 Що представляє мету для досліджень, які займаються каталізом?
 Які виділяють напрями розвитку прикладної нанохімії?

13.1. Основні моменти нанохімії

Нанохімія – це напрямок має власний предмет та методи дослідження, теорію та область результатів. Об'єктами нанохімії є тіла з такою масою, що їх еквівалентний розмір (діаметр сфери, об'єм який дорівнює об'єму тіла) залишається у межах наноінтервалу $d=0,1-100$ нм. У цьому інтервалі будь-яка властивість специфічно залежить від його маси.

До ультрадисперсних матеріалів згідно з поширеними визначеннями відносять матеріали або системи з розміром морфологічних елементів менше 100 нм (нанометрів).

Загальною причиною появи специфічних функцій у наноінтервалі є співмерність розміру нанометрового тілу у цьому інтервалі з «радіусом дій» міжатомних сил.

Об'єктом нанохімії можливо врахувати тіла, у яких взаємодії кожного атома з усіма іншими атомами є значними.

У нанохімії вивчається фізико-хімічні наносистеми. Наносистема – це багато нанотіл (наночастинок) та навколишнє їх середовище, що обмежена стінками.

Основні об'єкти нанохімічних досліджень (наночастинки та наносистеми, які їм відповідають) наведені в таблиці.

Таблиця

	Наночастинки	Наносистеми
1	Фулерени	Кристали, розчини
2	Тубулени	Агрегати, розчини
3	Полімерні молекули	Золі, гелі
4	Нанокристали неорганічні речовини	Аерозолі, колоїдні розчини, осад
5	Міцели	Колоїдні розчини
6	Наноблоки	Тверді тіла
7	Плівки Ленгмюра-Блоджетт	Тіла з плівкою на поверхні
8	Кластери у газах	Аерозолі
9	Наночастинки у шарах різних речовин	Наноструктуровані плівки

Наносистеми, як завжди, видалені від рівноваги та нестацінні.

Більшість каталітичних систем є наносистемами. При гетерогенному каталізі активну речовину питаються нанести на носій у вигляді наночастинок, щоб збільшити їх питому поверхню. При гомогенному ж каталізі молекули активної речовини часто самі по собі мають нанометрові розміри.

Для спеціалістів у області каталізу найбільший інтерес представлятиме зміна структури поверхні та електронних властивостей металічних наночастинок. Всередині об'ємного кристалу атоми мають оптимальний хімічний зв'язок з усіма сусідніми

атомами. У частинках розміром 2-10 нм кількості поверхневих та внутрішніх атомів порівняні, а у частинках розміром більш 30 нм частка поверхневих атомів складає менш 2%.

У природі та у технології нанооб'єкти це багаточастинкові системи, які поєднують поняття: нанокристал, нанофаза, наносистема, наноструктури, нанокомпозити тощо. Основою усіх об'єктів складають індивідуальні, ізольовані наночастинки. Наноструктуру можливо визначити як сукупність наночастинок відповідного розміру з наявністю функційних зв'язків.

Нанокомпозити – це об'єкти, де наночастинки упаковані разом у макроскопічний зразок, в якому міжчастинкові взаємодії стають сильними та маскують властивості ізольованих частинок. Для кожного виду взаємодій важливо знати, як змінюються властивості матеріалу у зв'язку з його розмірами.

Наночастинки металів розміром менш 10 нм є системами, які мають надлишкову енергію та високу хімічну активність. Частинки розміром близько 1 нм практично без енергії активації вступають у процеси агрегації, що ведуть до утворення наночастинок металів, та в реакції з іншими хімічними сполуками.

Утворення наночастинок з атомів супроводжується двома процесами:

- формування металічних ядер різного розміру;
- взаємодія між частинками, що приводять до створення з них ансамблей як наноструктура.

Більшість методів синтезу наночастинок приводять до їх отримання у нерівноважному метастабільному стані. З одного боку, ці обставини ускладнюють їх вивчення та використання у нанотехнології для створення стабільних пристроїв. З іншого боку, нерівноважність системи дозволяє їх здійснити незвичні та важко прогнозують нові хімічні перетворення.

Аналіз теоретичних та експериментальних даних, опублікованих до кінця 70-х років. ХХ ст., дозволив зробити висновок про особливий ультрадисперсний стан твердих тіл і констатувати наявність *розмірного ефекту* залежності властивостей матеріалів від їх розмірних характеристик. Згідно з прийнятим визначенням, ультрадисперсні середовища, або ультрадисперсні системи, як і ультрадисперсні матеріали, характеризуються настільки малим розміром морфологічних елементів частинок кристалітів, зерен, пір та ін, що він можна порівняти з однією або декількома фундаментальними фізичними величинами цієї речовини (довжина вільного пробігу електронів або фононів, розмір електричного або магнітного домену, протяжність дислокації та ін). Причому сумірність може бути в одному, двох або трьох вимірах.

Встановлено зв'язки між розмірами частинок та її реакційною здатністю – одна з найбільш важливих проблем нанохімії. Для наночастинок металів прийнято розрізняти два типи розмірних ефектів. Один – це власний або внутрішній, що пов'язаний зі специфічними змінами у поверхневих, об'ємних та хімічних властивостях частинок. Інший – зовнішній, який є розмірно-залежним на зовнішні дії сил, що не пов'язані з внутрішнім ефектом.

Спеціальні розмірні ефекти найбільш сильно проявляються в малих частинках та характерні для нанохімії де існують нерегулярні залежності властивостей від розміру. Залежність активності від розміру частинок, що приймають участь в реакції, може бути пов'язана зі зміною властивостей частинок при її взаємодії з адсорбуючим реагентом, кореляцією між геометричною структурою та структурою електронної оболонки, симетрією гранічних орбіталей металічної частинки відносно орбіталей адсорбованої молекули.

Нанохімія досліджує отримання та хімічні властивості частинок й об'єктів, у яких розмір хоча б у одному напрямку менш 10 нм. Найбільш цікавим перетворенням пов'язано з областю 1 нм.

На підставі узагальнення результатів досліджень, схематично показаних на рис. 13.1, було запропоновано, наприклад, ввести поняття елементарної одиниці кристалічного твердого тіла, або кванта кристала, або міка (мінімального кристала).

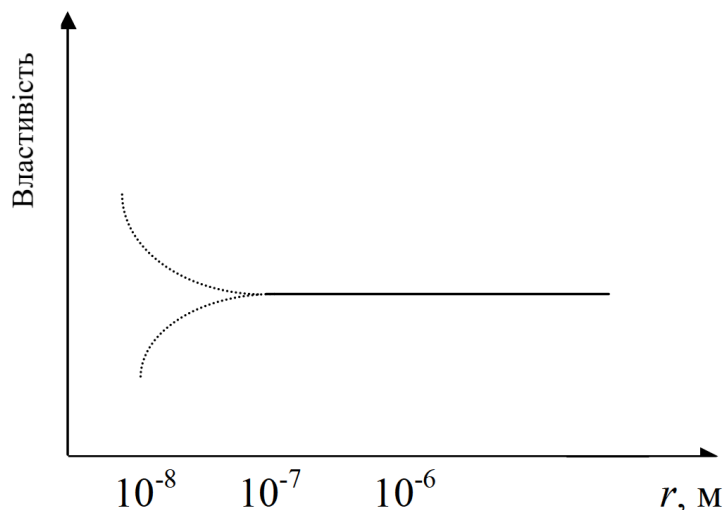


Рис. 13.1. Узагальнена розмірна функція кристала

«Мик есть такое минимальное количество кристаллического твердого тела, которое еще сохраняет нормальные («предельные») свойства, характерные для массивного образца данного вещества. Размеры мика для различных веществ лежат в пределах 10^{-7} - 10^{-8} м. Наиболее вероятное значение 30-40 нм» (Ю.И. Веснин).

Необхідно відзначити умовність встановлення меж розмірних характеристик часток, відповідних «граничним» властивостям. Так, якщо як критерій прийняти електронну структуру частинок металів, ця межа складе 10-100 атомів, і тільки при менших розмірах частинки (або кластера) спостерігаються квантові ефекти, дискретний спектр рівнів енергії електронів.

Вплив розміру частинок на різні властивості стає цілком очевидним, якщо звернутися до деяких понять теорії твердого тіла.

При утворенні простих речовин з елементів можна виділити дві стадії хімічного перетворення: атом → молекула (кластер); молекула (кластер) → кристал. На першій стадії з атомів одного елемента може утворитися кілька простих речовин (наприклад, $S \rightarrow S_2, S_4, S_6$). На другій стадії виникають кристали, залежно від зовнішніх параметрів (тиску та температури) існуючі в різних структурах поліморфних модифікаціях, що відрізняються типом кристалічних ґрат.

Дисперсна система це гетерогенна система, одна з фаз якої знаходиться в роздробленому стані і розподілена в іншій фазі, що називається дисперсійним середовищем. Фаза, що у роздробленому стані, дисперсна фаза. Вона складається з частинок речовини, відокремлених поверхнями розділу від дисперсійного середовища.

Міру роздробленості дисперсної фази характеризують розміром частинок, дисперсністю та величиною питомої поверхні.

Розміри частинок, що мають сферичну форму, характеризують радіусом або діаметром, розміри частинок довільної форми - еквівалентним і седиментаційним діаметром. Еквівалентний діаметр діаметр кулі, обсяг якого дорівнює обсягу частинки, або діаметр кола, площа якого дорівнює площі проєкції частки на знімку. Седиментаційний діаметр діаметр кулі, швидкість осідання і щільність якого, відповідно, рівні швидкості осідання і щільності частинки.

Гранулометричний склад матеріалу характеризують ставленням вмісту частинок або зерен у певному інтервалі розмірів до їх загального вмісту.

Дисперсність пропорційна розміру частинок a : $D = 1/a$, m^{-1} .

Відповідно, тим вищий, чим менший розмір частинок.

Питома поверхня - відношення площі поверхні частинки до її об'єму чи маси. Питома поверхня порошків Суд ($[m^{-1}]$ або $[m^2/g]$) це сумарна площа поверхні всіх частинок, загальний обсяг яких дорівнює одному кубічному метру, або загальна маса яких дорівнює одному граму. Питома поверхня порошків визначається дисперсністю, формою та станом поверхні частинок.

Залежність хімічної активності від розміру реагуючих речовин пояснюється властивостями індивідуальних атомів елементів та формується з атомів кластерів та наночастинок, які відрізняються від властивостей подібних макрочастинок.

Для наночастинок основну увагу приділяють якійсь зміні властивостей частинок в залежності від її розміру. Властивостей ізольованих наночастинок мають значним статистичним розкидом, який змінюється з часом.

Внутрішній розмірний ефект може виникати при зміні структури частинок та збільшення локалізації електронів під впливом поверхні. Властивості поверхні впливають на стабільність частинок та їх реакційну здатність. Для невеликої кількості атомів реагентів, які адсорбуються на поверхні, хімічна реакція не може розглядатися у нескінченному об'ємі через сумісність розмірів поверхні наночастинок та реагентів.

У наночастинках значна кількість атомів знаходиться на поверхні та їх частка зі зменшенням розміру частинок. Відповідно збільшується й вклад поверхневих атомів у енергію системи. З розміром, який впливає на реакційну здатність, пов'язані такі властивості як зміна температури поліморфних перетворень, збільшення розчиненості, зсув хімічної рівноваги.

Розрізняють атомні властивості (властивості елементів) та властивості простих речовин, причому як характеристики молекул, так і кристалів. Елементи (ізольовані атоми) характеризують такі фізичні властивості, як заряд ядра, атомна маса, орбітальний радіус. Для простої речовини набір фізичних властивостей, тобто суттєвих ознак, що відрізняють одну речовину від іншої, включає

- термодинамічні властивості (енергію атомізації, значення ентропії, ентальпії, температуру фазових переходів);
- кристалохімічні (тип структури, алотропія та поліморфізм);
- фізико-механічні властивості (твердість, стисливість);
- електрофізичні, оптичні, магнітні та інші властивості.

Фізичні властивості в основному притаманні макроскопічній кількості речовини в конденсованому стані: температура плавлення, твердість, електропровідність, хоча магнітні властивості характерні і для молекул. Хімічні властивості головним чином визначаються властивостями атомів або молекул, але залежать і від величини зіткнення поверхонь, структури кристала і т.д.

Як основний критерій висувається переважання прояву розмірних залежностей поверхневих або об'ємних властивостей. У більшості практичних застосувань реальних матеріалів роль явищ, що протікають на поверхні частинок (поверхневих явищ), дуже значна і збільшується зі зростанням частки поверхневих атомів. Адсорбуються на поверхні наночастинок молекули газу або рідини впливають на такі характеристики металевих наночастинок, як параметри кристалічної решітки, оптичні та інші властивості.

Експерименти й теоретичні дослідження термодинаміки малих частинок дозволяють стверджувати, що розмір частинок є активною змінною, яка визначає стан системи та її реакційну здатність. Розмір частинок можливо розглядати як еквівалент температури. Для наномасштабних частинок можливі реакції, у яких не вступають речовини, що знаходяться у компактному стані. Зміна розміру нанокристалу металу керує переходом метал-неметал. Явище має місце при розмірі частинок діаметром не більш 1-2 нм та тож може відображатися на реакційній здатності системи. На активність частинок впливають та міжатомні відстані.

Висока активність наночастинок металів призводить до того, що їх здійснення у вільному вигляді, без взаємодії з навколишнім середовищем, можливо тільки у вакуумі.

Основною проблемою нанохімії – є встановлення впливу розміру частинок на їх хімічну активність. Розмірні ефекти в хімії – це явище, яке виражає у якісній зміні хімічних властивостей та реакційній здатності в залежності від кількості атомів або молекул в частинці речовини.

З питанням про встановлення залежності хімічних властивостей від розміру частинок, що приймають участь, пов'язано виявити закономірності утворення наномасштабних твердих фаз у процесах кристалізації. При взаємодії атомів у газовій та рідкій фазі або при співзіткненнях з поверхнею спочатку утворюються невеликі кластери, які потім можуть укрупнюватися та перетворюватися на нанокристал. У рідкій фазі такі утворення супроводжуються кристалізацією та ведуть до формуванню твердої фази. У нанохімії частинки металів, які містять невелику кількість атомів, відсутня чітка межа між фазами та недостатньо розвинуті уявлення про те, скільки атомів елементів необхідно для самостійного виникнення кристалічного зародку, що ініціювали утворення наноструктури.

13.2. Класифікація нанооб'єктів

Існує багато різних способів класифікації нанооб'єктів. Згідно з найпростішою з них всі нанооб'єкти поділяють на два великі класи - суцільні («зовнішні») і пористі («внутрішні»).

Нанорозмірні об'єкти		
«Зовнішні»		Нанокластери (3D)
		Наноплівки (2D)
		Нанонітки (1D)
		Нанокрапки (0D)
«Внутрішні»		Нанотрубки
		Нанопористі матеріали

Суцільні об'єкти класифікують за розмірністю:

1. об'ємні тривимірні (3D) структури, їх називають нано кластерами (cluster - скупчення, грона);
2. плоскі двовимірні (2D) об'єкти – наноплівки;
3. лінійні одновимірні (1D) структури – наноніти, або нанодроти (nanowires);
4. нульмерні (0D) об'єкти - наноточки, або квантові точки.

До пористих структур відносять нанотрубки та нанопористі матеріали, наприклад, аморфні силікати.

Одні з структур, що найбільш активно вивчаються – нанокластери – складаються з атомів металів або відносно простих молекул.

Властивості кластерів дуже залежить від їх розмірів (розмірний ефект), їм розроблена своя класифікація – за розмірами.

Кількість атомів в нанокластері	Діаметр, нм	Частка атомів на поверхні, %	Кількість внутрішніх шарів	Тип кластеру
1	0,24 – 0,34	100	0	-
2	0,45 – 0,60	100	0	-
3-12	0,55 – 0,80	100	0	малий
13-100	0,8 – 2,0	92 – 63	1 – 3	середній
10^2 - 10^4	2 – 10	63 – 15	4 – 18	великий
10^4 - 10^5	10 – 30	15 – 2	> 18	гігантський
> 10^6	> 30	< 2	багато	колоїдна частинка

Форма нанокластерів істотно залежить від їх розмірів, особливо при невеликій кількості атомів.

Серед нанооб'єктів найповніше вивчені нанотрубки. Так називають протяжні циліндричні структури, що мають розміри кількох нанометрів. Вперше вуглецеві нанотрубки було відкрито 1951 р. радянськими фізиками Л.В. Радужкевичем та В.М. Лук'янович. Інтерес до них виник після робіт зарубіжних дослідників у 1990-х роках. Вуглецеві нанотрубки в сто разів міцніше стали, багато з них добре проводять тепло та електричний струм.

Одномірні нанооб'єкти служать нанонити, або нано-дроти – так називають протяжні наноструктури з перетином менше 10 нм. За такого порядку величин об'єкт починає виявляти особливі, квантові властивості. Порівняємо нанодроту з міді довжиною 10 см і діаметром 3,6 нм з таким же дротом, але діаметром 0,5 мм. розміри звичайного дроту в багато разів більше відстаней між атомами, тому електрони вільно переміщуються у всіх напрямках. У нанодроті електрони здатні вільно рухатися лише одному напрямі – вздовж дроту, але з поперек, т.к. її діаметр лише кілька разів перевищує відстань між атомами. Фізики говорять, що в нанодроті електрони в поперечних напрямках локалізовані, а в поздовжньому - делокалізовані.

Прикладом двовимірних нанооб'єктів є наноплівки. Завдяки дуже малій товщині (всього в одну або дві молекули) вони пропускають світло і непомітні для ока. Полімерні нанопокриття з полістиролу та інших полімерів надійно захищають багато предметів, що використовуються в побуті, – екрани комп'ютерів, віконця стільникових телефонів, лінзи окулярів.

Поодинокі нанокристали напівпровідників (наприклад, сульфіду цинку ZnS або селеніду кадмію CdSe) розміром до 10-50 нм називають *квантовими точками*. Їх вважають нуль-мірними нанооб'єктами.

Такі нанооб'єкти містять від 100 до 100 тисяч атомів. При опроміненні квантового напівпровідника виникає пара «електрон-дірка» (екситон), рух якої в квантовій точці обмежена по всіх напрямках. Завдяки цьому енергетичні рівні екситону дискретні. Переходячи з збудженого стану в основний, квантова точка випромінює світло, причому довжина хвилі залежить від розміру точки.

Цю здатність використовують для розробки лазерів та дисплеїв нового покоління. Квантові точки можна використовувати і як біологічні мітки (маркери), з'єднуючи їх з певними білками.

Кадмій досить токсичний, тому при виробництві квантових точок на основі кадмію селеніду їх покривають захисною оболонкою сульфіду цинку. А для отримання водорозчинних квантових точок, що необхідно для біологічних додатків, цинк з'єднують з органічними лігандами невеликого розміру.

13.3. Методи синтезу та дослідження наночастинок

Існує два основних підходи до синтезу наночастинок:

- «знизу вгору» - з окремих атомів і молекул, використовуючи переважно хімічні реакції;
- «згори донизу» – механічним чи іншим дробленням більших частинок.

Всі методи «знизу вгору» можна розділити на два великі класи:

- 1) осадження наночастинок із газової фази;
- 2) утворення наночастинок у колоїдному розчині.

Якщо осадження з газової фази відбувається із зміною складу речовини, його називають хімічним (*CVD – chemical vapor deposition*), якщо хімічної реакції при осадженні немає, його називають фізичним (*PVD – physical vapor deposition*).

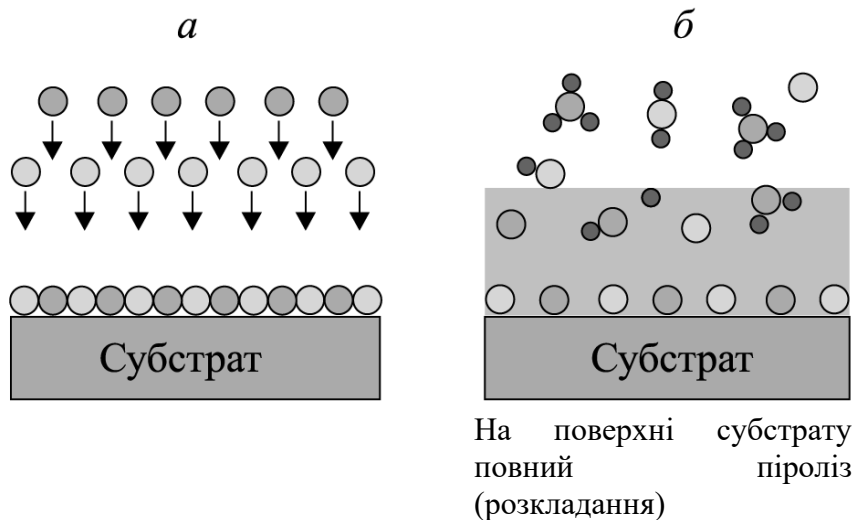


Рис. 13.2. Порівняння фізичного (а) та хімічного (б) осадження

Фізичне осадження з газової фази зазвичай використовують для отримання наночастинок простих речовин - переважно металів і деяких неметалів. Для цього речовину випаровують, отриману пару переносять у місце осадження та охолоджують. Пристрій для осадження включає чотири основні елементи (рис. 13.3):

- вакуумна камера з насосом;
- поверхня, що випаровується - джерело речовини;
- середовище - вакуум або плазма, що містить іони інертного газу;
- приймаюча поверхня (субстрат), де відбувається осадження наночастинок.

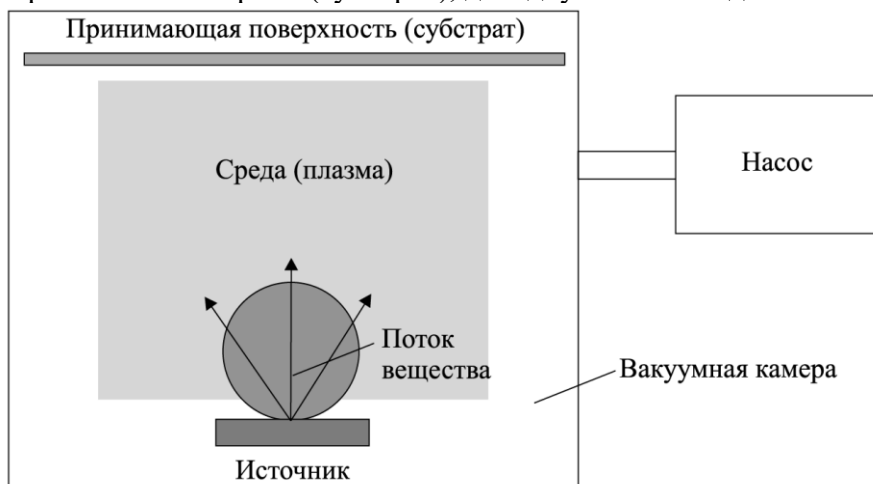


Рис. 13.3. Схема пристрою для фізичного осадження наночастинок із газової фази

При *хімічному осадженні* з газової фази на поверхні підкладки адсорбуються атоми і молекули речовин, що утворюються в результаті хімічних реакцій, які протікають, як правило, при високій температурі – від 600 до 1000 °С. реагенти, що використовуються для хімічного осадження, називають прекурсорами, у перекладі з латинської – «попередниками» наночастинок, що синтезуються. У типовому експерименті прекурсор випаровують при нагріванні і під тиском інертного газу направляють у реакційну зону, де відбувається його перетворення на нанопродукт (рис. 13.4). багато реакцій хімічного осадження вимагають присутності каталізатора, який грає роль затравки для кристалізації.

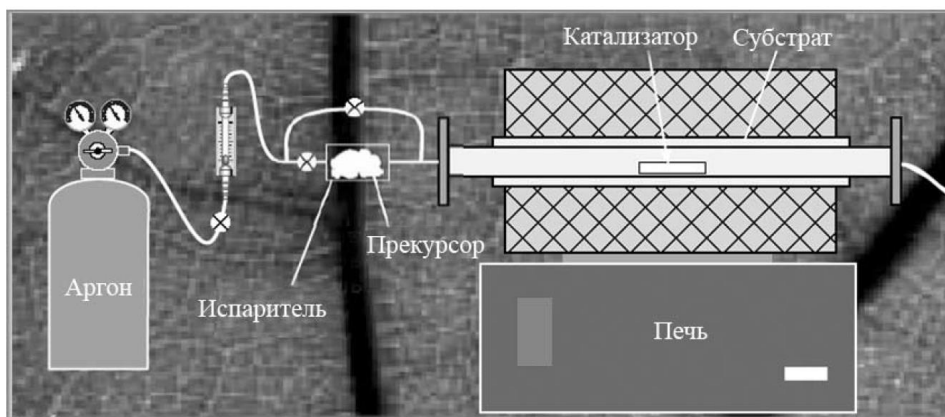
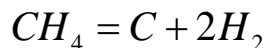


Рис. 13.4. Схема пристрою для хімічного осадження наночастинок із газової фази

Хімічні методи синтезу «знизу нагору»

Для вуглецевих нанотрубок прекурсорами є метан або бензол. При термічній дисоціації метану у присутності каталізатора (наночастинок перехідних металів) утворюються атоми вуглецю:



які послідовно, один за одним, формують вуглецеву трубку, причому частинки каталізатора виступають у ролі зародків.

Атоми вуглецю осідають на поверхні субстрату, дифундують через наночастинку металу і з'єднуються в нанотрубку, яка росте знизу вгору.

Діаметр трубки, що утворюється визначається розміром частинки каталізатора. Замість метану для хімічного осадження вуглецю можна використовувати й інші доступні вуглеводні: етилен, ацетилен, етан.

При розкладанні бензолу трубка формується не з атомів, та якщо з вуглецевих шестичленних циклів (гексагонів), які з'єднуються друг з одним шляхом відщеплення молекул водню. Для цієї реакції використовують ті ж каталізатори, що і для ароматизації (дегідроциклізації) алканів.

Для отримання нанокластерів металів зазвичай використовують летючі сполуки, здатні розкладатися на атоми металу та молекули газу.

Окремі нанокластери металів легко вступають у реакції і тому несталі. Щоб їх стабілізувати, до атомів, що є на поверхні, приєднують органічні молекули – ліганди.

Наночастинки оксидів більш стійкі до зовнішніх впливів. Їх зазвичай отримують не розкладанням, а спалюванням речовин у полум'ї, розпорошуючи в полум'ї дрібні порошки кремнію, алюмінію та інших металів, отримують наночастинки оксидів цих елементів.

Звичайний оптичний мікроскоп, навіть найкращої якості, не дає можливості розглянути не лише окремі атоми, а й наночастинки. Це пов'язано з тим, що в ньому для отримання зображення використовують видиме світло, довжина хвилі якого становить 400-700 нм. з хвильової оптики відомо, що випромінювання з довжиною хвилі «не дозволяє розрізнити два об'єкти, якщо відстань між ними значно менша». Тому в оптичний мікроскоп можна побачити живі клітини, розмір яких становить мікрони (тобто тисячі нанометрів), але дрібніші об'єкти видно не будуть. Для цього потрібно випромінювання із значно меншою довжиною хвилі.

Пристрої оптичного та електронного мікроскопа мають багато спільного (рис. 13.5). Вони складаються з джерела випромінювання, системи фокусування випромінювання на об'єкті, що вивчається, і реєструючого пристрою - детектора. В електронному мікроскопі як джерело електронів використовується електронна гармата, для фокусування пучка електронів застосовують електромагнітні лінзи, а як детектор - люмінесцентний екран.

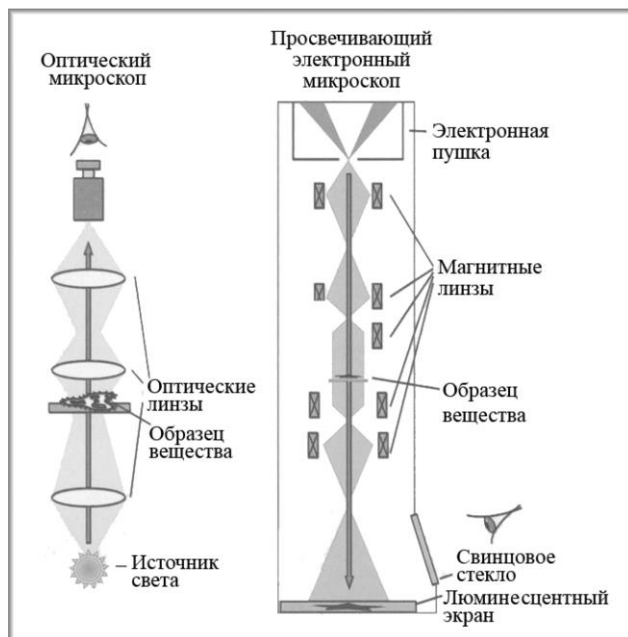


Рис. 13.5. Порівняння оптичного та електронного мікроскопів

У електронному мікроскопі (ПЕМ), що просвічує, пучок електронів проходить через дуже тонкий (< 100 нм) шар речовини, даючи інформацію про його внутрішню мікроструктуру. мікроскоп являє собою пристрій, що складається з довгої широкої труби - електронної гармати, конденсора (електронна лінза) та люмінесцентного екрана, з'єданого з фотокамерою або комп'ютером, на якому і виникає зображення. Електронна гармата містить вольфрамову нитку, що розжарюється до білого електричним струмом. За такої температури атоми вольфраму починають випускати електрони. Весь шлях електронів від гармати до об'єкта проходить високому вакуумі, т.к. електрони іонізують будь-який газ.

13.4. Методи отримання ультрадисперсних матеріалів

Диспергування та конденсація. Методи отримання ультрадисперсних матеріалів класифікують по-різному. Найбільш загальна класифікація ділить всі методи дві групи:

- диспергирование, тобто подрібнення тіла,
- конденсацію утворення нової фази в гомогенній системі.

Обидві групи методів отримання ультрадисперсних частинок супроводжуються виникненням нової поверхні, при диспергуванні багаторазовим збільшенням її площі.

Диспергування. Для подрібнення твердого тіла необхідно витратити роботу. Під час диспергування твердого тіла під дією зовнішніх сил воно спочатку деформується, потім руйнується, утворюючи нову поверхню.

Матеріали руйнуються насамперед у місцях міцнісних дефектів (макро- і микротрещин), і що більше руйнується тверде тіло, тим менше дефектів у ньому залишається, тобто. зростає його міцність. Зрозуміло, що менше розмір часток, тим більше енергії витрачається на подрібнення. Для зменшення витрат енергії використовують так звані понизителі твердості - добавки, що проникають у місця дефектів, що полегшують руйнування - поверхнево-активні речовини (ПАР).

Для диспергування твердих тіл використовують механічні апарати: дробарки, млини, ступки. Може бути використана енергія вибуху, ультразвук та ін. У разі отримання порошків охолодженням розплавів рідини розпорошують за допомогою форсунок дисків, що обертаються. Як правило, порошки містять фракцію щодо великих частинок, фракції частинок з розмірами менше 100 нм відокремлюють різними методами, наприклад центрифугуванням.

Конденсація. Утворення нової фази відбувається або на вже існуючих поверхнях (підкладках, стінках судин), або на поверхні мимоволі виникають зародків. Щоб нестійкі внаслідок малого розміру зародки не поверталися у вихідну фазу (випаровуванням або розчиненням), система повинна бути пересичена. Вирізняють дві послідовні стадії утворення нової фази: перша – це утворення центрів конденсації зародків; друга зростання зародків. Швидкість обох стадій залежить від ступеня пересичення або переохолодження системи.

Зростання частинок при конденсації може здійснюватися за декількома механізмами:

- шляхом приєднання до частки одиночного атома:
 - бездифузійний (при якому розмір частинок пропорційний часу їх зростання, процес відбувається на межі розділу фаз)
 - дифузійний (швидкість зростання пропорційна швидкості дифузії, відбувається доставка атомів до поверхні зростаючих зародків);
- коалесценцією, злипанням частинок різних розмірів

Про те, за яким механізмом відбувалося зростання частинок ультрадисперсних матеріалів, можна судити з розподілу частинок за розмірами. Очевидно, що коли частки ростуть за механізмом приєднання одиночного атома, графік різко обривається на стороні великих розмірів і, як правило, має пологий спуск у бік малих розмірів. При коалесценції спостерігається пологий спуск у бік великих розмірів. Застосування речовин, здатних адсорбуватися на поверхні зростаючих частинок і що перешкоджають їх росту або коалесценції, дозволяє отримувати частинки малих розмірів практично в будь-яких умовах.

Розподіл методів отримання ультрадисперсних матеріалів на зазначені дві групи найбільш загальне. Якщо дотримуватися цієї класифікації, то, наприклад, диспергування в млині і диспергування ударною хвилею потрібно розглядати в одній групі, хоча процеси, що протікають, значно відрізняються. Тому використовують і іншу класифікацію методів за природою застосовуваних процесів: механічні, фізичні, фізико-хімічні та хімічні методи одержання. Цей поділ дуже умовно, оскільки процес, наприклад, механічного подрібнення твердого тіла супроводжується фізичними та хімічними явищами. Тим не менш, такий підхід дозволяє більш детально розглядати різноманітні методи отримання ультрадисперсних матеріалів.

Механічні методи одержання. До цієї групи відносять подрібнення твердих матеріалів і розпилення розплавів.

Диспергування твердих матеріалів здійснюють:

- попереднім дробленням на верстатах;
- розмолотом у кульових та вібраційних млинах;
- самоподрібненням у вихрових та струменевих млинах;
- вплив ультразвуку в рідких середовищах.

Техніка подрібнення базується в основному на двох механізмах впливу на окрему частинку. У першому частка або агломерати частинок піддаються дробленню між двома поверхнями, найчастіше при наявності зсуву (дроблення роздавлюванням). У другому випадку частка руйнується при зіткненні з твердою поверхнею (вільне ударне вплив). Для тендітних тіл вигідніший процес роздавлювання, наприклад за допомогою преса. Ступінь диспергування характеризується гранулометричним складом матеріалу (у вигляді функції розподілу), і величиною питомої поверхні порошку. Додаткове диспергування під дією ультразвуку підключають, коли попереднє механічне подрібнення досягає межі. Механізм процесу полягає у впливі гідравлічних ударів, що створюють напруги розтягування та тиску.

Матеріали, отримані механічним подрібненням твердих тіл, характеризуються розміром частинок від десятків нанометрів до мікрометрів залежно від ефективності подрібнення апаратів, енергії впливу.

Форма отриманих частинок від довільної до лускоподібних полікристалів. Властивості отриманих матеріалів залежать від природи середовища в апаратах і матеріалу, з якого вони виготовлені. Більша частина роботи, що витрачається в апаратах для диспергування, звільняється у вигляді тепла. У локальних точках поверхні максимальна температура може досягати високих значень - до $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ на площі 10^{-7} - $10^{-9}\ \text{м}^2$ на період 10^{-4} с. На контакті частинок, що труться, розвиваються досить високі тиски - до 10^9 Па, що сприяє появі в продуктах так званих фаз високого тиску, тобто. модифікацій речовини, що існують при високих тисках. Можуть виникати електричні заряди.

Таким чином, механічне диспергування – складний фізико-хімічний процес, при якому реалізується цілий комплекс фізичних та хімічних явищ. Для збереження вихідної модифікації подрібнюваного тіла нерідко використовують проведення розмелювання в рідкому середовищі, що істотно знижує коефіцієнт тертя твердих матеріалів, а відповідно, і значення температури і тиску при контакті тіл, що труться.

Механічними методами диспергування твердих тіл отримують переважно керамічні наноматеріали, оксиди тугоплавких металів.

Диспергування у рідкому стані, тобто. розпилення розплавів, що здійснюють: – воднем у вакуумі; – Стиснутим повітрям або паром; – газами чи водою під тиском; – відцентровою силою диска, що обертається.

Чим вище температура перегріву розплаву і більший вплив механічної енергії, тим більша частка дрібних частинок. Вивчення механізму руйнування струменя рідкого металу газовим потоком показало, що процес розпилення протікає у дві стадії: першою здійснюється розпад струменя рідкого металу на краплі; на другий – деформація крапель. При досягненні критичного ступеня деформації відбувається вибух крапель і виходять рідкі дисперсні частинки, форма і розмір яких фіксуються в зоні охолодження. Форма частинок в основному краплеподібна або сферична, розміри частинок до сотень нанометрів, властивості залежать від середовища.

Диспергуванням у рідкому стані одержують в основному метали.

Фізичні методи одержання. Дані методи засновані на використанні фізичних процесів.

Найбільш поширений *метод випаровування речовини і конденсація його парів*. Порошки нагрівають до випаровування у вакуумі або інертному газі. Нагрів до необхідної температури здійснюють за допомогою лазера, дуговим розрядом, електронним променем, високочастотним індукційним нагріванням, низькотемпературним плазмовим струменем, потужним імпульсом струму.

Конденсують пари у вакуумі на підкладках, в інертних газах, серед заморожених органічних рідин. Розміри отриманих частинок визначаються процесом випаровування, щільністю та тиском газу, поверхнею та температурою підкладки. Найбільш вузьке розподіл за розмірами спостерігається при лазерному випаровуванні металів і подальшому осадженні речовини на підкладку: можна отримати частинки розміром 2-3 нм. Частинки можуть злипатися, утворюючи плівки.

Промислове застосування отримав *метод електроімпульсного навантаження* (так званий електричний вибух провідника). Металевий дріт руйнується під дією потужного імпульсного струму. Випарувана частина металу в потоці швидко розширюється газу конденсується, утворюються частинки розміром 20-50 нм.

Необхідно сказати і про *метод молекулярних пучків*: спільно випаровують у вакуумі необхідну речовину і розчинник, змішані пари конденсують на охолодженій поверхні. Таким способом можна отримати найбільш чисті речовини, особливо лужні метали з низькими температурами випаровування. Різноманітні методи випаровування-конденсації грають дуже важливу роль у виробництві ультрадисперсних матеріалів.

До фізичних методів одержання відноситься також *розпилення розплавів в електричній дузі*: плавлення та подрібнення крапель під дією електричного струму (в отриманих порошках присутня груба фракція частинки мікронних розмірів). Сюди ж

можна віднести *ударно-хвильове диспергування* (створення високих градієнтів температури і тиску в твердому тілі дією ударних хвиль), загалом все розмаїття методів отримання, в основі яких лежать фізичні процеси (вплив електричного струму, високих тисків і температур тощо).

Фізико-хімічні методи одержання. У фізико-хімічних методах отримання можна виділити кілька груп. Перша група поєднує електролітичні методи, засновані на електролізі розчинів або розплавів. Електроліз здійснюється за допомогою двох електродів анода та катода. Анод складається з металу, іони якого містяться у розчині. Постійним електричним струмом іони з анода переносяться на катод, де й осідають. Форма осаду визначається умовами електролізу: щільністю струму, температурою та складом електроліту, запровадженням спеціальних добавок.

Друга група фізико-хімічних методів отримання ультрадисперсних матеріалів синтез та розкладання сполук під дією високих енергій:

- механохімія (механічне подрібнення суміші речовин, що взаємодіють з утворенням необхідної сполуки);
- плазмохімічний синтез (взаємодія металу з газовою плазмою, що генерується дуговим або індукційним розрядом);
- синтез сполук під впливом ударних хвиль;
- лазерний синтез;
- термічне розкладання нестійких сполук (наприклад, розкладання карбонілів і оксалатів металів, а також підрив азидів важких металів в атмосфері інертного газу).

До фізико-хімічних методів отримання ультрадисперсних матеріалів відноситься і так званий *криогенний метод*. У цьому методі приготований розчин (наприклад, солі металів) розпорошують в камеру з криогенним середовищем (наприклад, рідким азотом). Тиск зменшують і матеріал нагрівають при безперервному відкачуванні для сублімації розчинника. Виходять найтонші гранули. Далі їх або прожарюють повітря для утворення оксидів, або відновлюють для отримання порошків металів. Такий метод дозволяє отримувати частинки діаметра 10^{60} нм.

Фізико-хімічні методи включають і такий метод, як осадження з розчинів шляхом зниження розчинності речовини упарюванням або заміною розчинника на рідину, в якій дисперсна фаза погано розчинна.

Хімічні методи одержання. Дані методи засновані на тому, що речовина, що утворює дисперсну фазу, з'являється в результаті хімічної реакції. Це численні реакції відновлення, осадження, гідролізу. На дисперсність отриманих матеріалів впливають підбором температури, концентрацій реагуючих речовин, додатковим введенням поверхнево-активних речовин як стабілізатори. Можна досягти досить вузького розподілу за розмірами і досить високої чистоти продукту. Такими способами отримують в основному метали та солі металів.

Перерахованими методами далеко не вичерпується все багатообразие існуючих методів отримання ультрадисперсних частинок різної природи. Отримані різними методами ультрадисперсні порошки можуть бути компактні і спіканні для приготування наноструктурованих і нанопористих матеріалів. Залежно від хімічного складу та конкретного типу матеріалу пріоритетні різні методи їх отримання.

13.5. Методи дослідження поверхні

Для дослідження структури поверхні металічних частинок використовують як теоретичні, так і експериментальні методи.

- Теоретичний підхід заснований на аналізі рівноважної форми кристалу, яка визначається мінімальним значенням вільної енергії Гіббса. Сумарна енергія залежить від термодинамічних властивостей масивних фаз, вкладу плоскій

поверхні та енергії перетинання площин, які відповідають вкладу покритвених або шороховатих поверхонь. Для більшості частинок вклад шороховатої поверхні незначно, у цьому випадку рівноважна форма кристалу визначається мінімумом поверхневої енергії. Зменшення розміру частинок призводить до збільшення вкладу скривленої поверхні. Таким чином, в залежності від розміру наночастинок її поверхні може складати переважно з плоских й шороховатих або переважно з шороховатих ділянок.

- Експериментальне вивчення структури поверхні ускладнено, тобто для цього необхідно використати методи з роздільною здатністю на атомному рівні. Одним з таких методів є електронна мікроскопія, що просвічує (ПЕМ). Дослідження наночастинок методом ПЕМ підтверджено наявністю плоских та шороховатих ділянок поверхні та дозволено простежити за їх зміною в залежності від розміру наночастинок.

Можливо виділити технологічний, матеріально-синтетичний, біомедичний та екологічний напрямки прикладної нанохімії.

- Роботи технологічного напрямку орієнтовані на вивчення хімічних перетворень при створенні та використанні наносистем у виробництві.
- Матеріально-синтетичний напрямок найбільш розвинутий. Розроблені методи отримання та характеристики більшості матеріалів з особливими електричними, магнітними та каталітичними властивостями, з унікальною міцністю та пластичністю.
- Біомедичний напрямок передбачає розробку способів дії на клетки біологічних тканин наноманіпуляторами, а також методів створення наносистем безпосередньо в біологічних тканинах з лікувальною метою.
- Екологічний напрямок пов'язаний з вивченням поведінки наночастинок у навколишнє середовище.

На практиці використовується більшість різних методів синтезу наносистем. Наносистеми отримують за газофазним, рідинофазним та твердофазним маршрутами, а також в гетерогенних системах.

- При газофазному маршруті різними способами отримують пересичений пар, а потім забезпечує зняття пересичення пара з утворенням конденсату з наночастинок на стінках реактора або на спеціальних колекторах.
- При рідинофазному маршруті змішують розчини реагентів, які утворюють цільову речовину, так, щоб ця речовина залишалась у ультрадисперсному стані.
- При твердофазному маршруті тверді тіла підвергають механічній обробці до тих пор, поки вони не переходять у ультрадисперсний стан.
- При синтезі у гетерогенних системах створюють умови при утворенні наночастинок в розчині, які дисперговані у інертній рідині, в об'ємі міцелл, на підложках або в об'ємі пористих носіїв.

У *методі фотоелектронної спектроскопії* речовину опромінують жорстким ультрафіолетовим або рентгенівським випромінюванням зі строго фіксованою енергією квантів. Енергія квантів витрачається на те, щоб вибити електрони з займаної ними орбіталі і повідомити їм деяку кінетичну енергію. Вимірюючи її, отримують спектр швидкостей фотоелектронів, характерний для кожного елемента. Методом РФЕС вимірюють лише енергію зв'язку електронів внутрішніх оболонок поверхневих атомів. Отримані значення порівнюють із відомими значеннями енергії зв'язку для чистих елементів. Вимірюючи площу під відповідним піком, проводять кількісний аналіз, який більш точний, якщо використовувати градуювальні криві.

Метод інфрачервоної спектроскопії включає отримання молекулярних спектрів поглинання та відображення ІЧ-випромінювання. Поглинання ІЧ-випромінювання має селективний характер і відбувається на частотах, що збігаються з деякими власними

частотами коливань атомів у молекулах або з частотами обертання молекул як цілого. В результаті такого поглинання інтенсивність ІЧ-випромінювання на даних частотах різко падає, і виникають смуги поглинання.

В основі *методу термічної десорбції* лежить явище випаровування у вакуум адсорбованих газів з поверхні твердого тіла. Мас-спектрометри дозволяють вимірювати парціальні тиску суміші газів, що десорбуються, і встановлювати їх хімічну природу, тобто. проводити якісний та кількісний аналіз продуктів десорбції.

Скануюча зондова мікроскопія сукупність методів визначення локальних механічних, електричних, магнітних та інших властивостей поверхні за допомогою різних мікрозондів. Використовуючи ці методи, отримують тривимірні зображення поверхні матеріалів з просторовим дозволом в кілька часток нанометра. Принцип дії скануючого тунельного мікроскопа заснований на проходженні електроном потенціального бар'єру, утвореного розривом електричного ланцюга невеликим проміжком між зондувальним мікровістря і поверхнею зразка. Вістря наближають до поверхні провідника до появи тунельного струму. Для отримання зображення поверхні вістря переміщують, підтримуючи постійну величину струму. Скануюча тунельна мікроскопія застосовна для аналізу поверхні за умови електропровідності носія.

14. Нанотехнології

План:

Вступ у нанохімію.
Основні поняття: наночастинки та наносистеми.
Напрями розвитку нанохімії.
Розвиток наносистем на практиці.

Запитання для самопідготовки:

1. Що визначає нанохімія?
2. Що розуміють під поняттями наночастинками та наносистемами?
3. Що представляє мету для досліджень, які займаються каталізом?
4. Які виділяють напрями розвитку прикладної нанохімії?

14.1. Зв'язок нанонауки та нанотехнології

Нанотехнології - сукупність методів і прийомів, що застосовуються при вивченні, проектуванні, виробництві та використанні структур, пристроїв і систем, що включають цілеспрямований контроль і модифікацію форми, розміру, інтеграції та взаємодії складових їх наномасштабних елементів (1-100 нм) для отримання об'єктів із новими хімічними, фізичними, біологічними властивостями.

1. визначено масштаб наноелементів - від 1 до 100 нм хоча б в одному вимірі.
2. підкреслено, що ці наноелементи повинні обумовлювати нові властивості порівняно з об'єктами, які складаються з макрофази речовини такого ж складу. насправді, у складі будь-якої речовини є наноструктури, але які завжди визначають властивості речовини. наприклад, розмір елементарних осередків кристалів фуллерену перевищує 1 нм, а у складі звичайної рідкої води існують нанометрові кластери; але порошок фуллерена і воду не належать до об'єктів нанотехнології.
3. визначення відображає міждисциплінарний характер нанотехнології - у її розвитку беруть участь усі ключові природні науки, а також математика та інформаційні технології. науковий зміст нанотехнології передається словом «вивчення».

Всі існуючі технології, і «нано» - не виняток, засновані на досягненнях фундаментальної науки

Основна мета нанотехнології, як і будь-якої іншої технології, - виробництво товару та отримання додаткової вартості, тому стан та розвиток нанотехнології визначаються ринковими механізмами.

У тих нанотехнологій часто вживають слово «інновація», що означає наукове відкриття, доведене рівня практичного використання. Інноваційний шлях включає низку етапів (схема).



Нанотехнологія охоплює всі етапи цього ланцюжка, тим самим поєднуючи в собі наукову, виробничу та економічну сторони діяльності.

Механічні наноустрої

Одною з наукових основ нанотехнології складає наномеханіка, що досліджує механічні властивості наносистем. Для управління властивостями наномиру треба опанувати, в першу чергу, механічним рухом і навчитися контролювати переміщення окремих наночастинок - поступальні або обертальні. До найцікавіших проблем наномеханіки належить створення наномоторів – пристроїв, здатних перетворювати теплову, електричну чи світлову енергію в рух. Інша назва цих пристроїв – актюатори (від англ. act – діяти). Такі двигуни існують і в природі – з їх допомогою переміщаються деякі бактерії. До клітини бактерії прикріплений мініатюрний джгутик, коливання якого і наводять мікроорганізм у рух. «Вал» цього двигуна є білковою молекулою, а «паливом» служить аденозинтрифосфат (АТФ).

Найпростіший штучний наномотор працює під дією різниці температур. Він являє собою довгу циліндричну нанотрубку, на яку надіта більш коротка порожниста нанотрубка (Рис. 14.1).

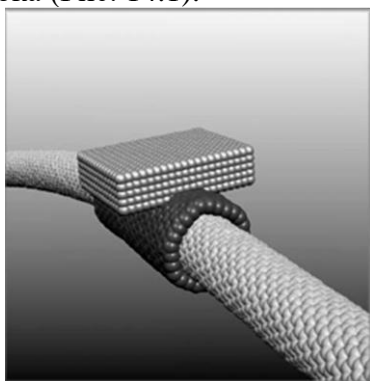


Рис. 14.1. Тепловий наномотор на основі вуглецевих нанотрубок

Обидві нанотрубки зібрані з атомів вуглецю. Друга трубка може переміщатися щодо першої під дією різниці температур – від теплішого краю першої трубки до холоднішого, причому амплітуду переміщення можна контролювати з точністю до діаметра одного атома. Більш того, до нанотрубки, що рухається, можна прикріпити «вантаж» і тим самим перетворити даний механічний пристрій на на-ноконвеєр. Рух у цій системі здійснюється за рахунок коливань атомів у першій (нерухомій) нанотрубці.

Механічне рух можна здійснювати за рахунок хімічної енергії. На цьому заснована робота каталітичного наномотора, створеного в 2004 р. Він складається з циліндричних стрижнів, що містять сегменти платини та золота довжиною по 1 мкм і діаметром 370 нм (рис. 14.2). Паливом служить пероксид водню, який у присутності платини розкладається на кисень та воду. Газ, що виділяється, створює надлишковий тиск, який забезпечує поступальний рух стрижнів зі швидкістю до 20 мкм/с.

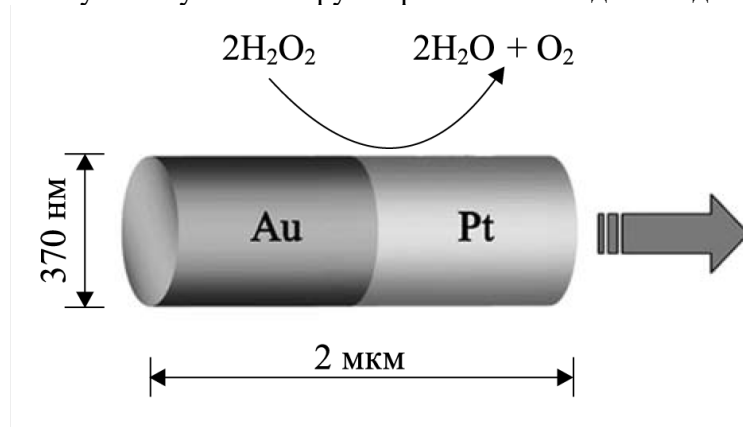
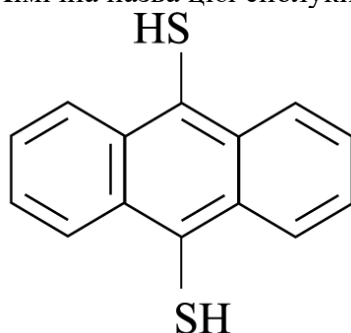


Рис. 14.2. Каталітичний наномотор

Вчені створили і молекулярний прототип місяцехода – молекулу, здатну прямолінійно переміщатися рівною поверхнею.

Хімічна назва цієї сполуки – 9,10-дітіоантрацен:



Його молекула містить два атоми сірки, які виступають із циклічного кістяка і діють як «ноги». Більшість інших молекул переміщуються поверхнею хаотично, тобто. у довільному напрямі, а дана молекула - виняток. Два атоми сірки працюють як ноги, по черзі переступаючи якими молекула пересувається по підкладці вздовж прямої лінії (рис. 14.3), не змінюючи свого напрямку. Такі «ходячі молекули» можуть бути використані для створення нових молекулярних засобів зберігання даних надзвичайно великої ємності. Проте з допомогою можна і переносити речовини – вченим вдалося навантажити ходячу молекулу, приєднавши до неї дві молекули CO_2 .

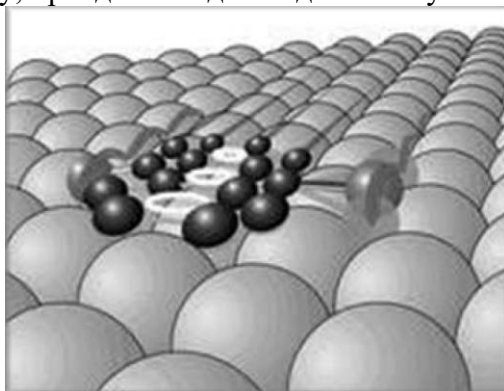


Рис. 14.3. «Нанопішохід» – 9,10-дітіоантрацен на поверхні міді

Останнім часом створені і «самохідні пристрої», які на вигляд віддалено нагадують автомобілі. У ролі корпусу автомобіля виступає органічна молекула, а колесами служать фулерени C_{60} (Рис. 14.4). По ширині такий «наноавтомобіль» трохи перевищує товщину молекули ДНК. на поперечному зрізі людського волосся здатні розміститися близько 20 тисяч наноавтомобілів! За допомогою скануючого мікроскопа вчені точно встановили, що наноавтомобілі не крокують, а саме котяться по поверхні завдяки обертанню фулеренових коліс.

Зараз їх надають руху, нагріваючи золоту платівку, котра грає роль дороги. Однак це незручно - адже нагрівання приводить в рух відразу всі автомобілі. В даний час вчені працюють над створенням антен, які б дозволяли машинам отримувати світлову енергію ззовні.

Створені і машини з мотором, що за принципом дії нагадує колісні пароплави. роль колеса, що обертається, служить мотором, грає молекула карборана, що нагадує кулю з лопатями. Такий "лопатевий" двигун може обертатися тільки в один бік - "задній хід" молекули не дають.

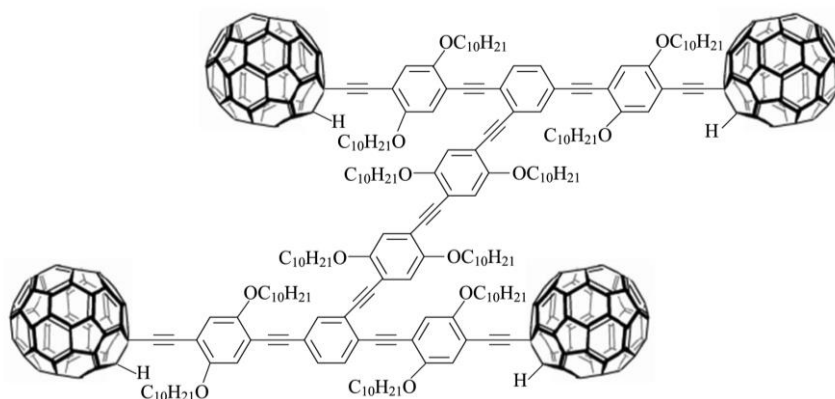


Рис. 14.4. Структурна формула "наноавтомобіля"

Магнітні наноматеріали

Інше важливе застосування наночастинок пов'язане з явищем магнетизму. Поділяють речовини за їх магнітними властивостями.

Частинки, у яких немає неспарених електронів, утворюють речовини, які мають власного магнітного моменту. Вони намагнічуються лише під впливом зовнішнього магнітного поля. При внесенні такої речовини в магнітне поле в кожному його атомі, в силу закону електромагнітної індукції, виникають індуковані кругові струми - круговий рух електронів навколо напрямку магнітного поля. Це призводить до того, що в кожному атомі виникає індукований магнітний момент, спрямований назустріч зовнішньому магнітному полю. Описане явище назвали *діамагнетизмом*, а речовини, які намагнічуються таким чином, – *діамагнетиками*. При внесенні в магнітне поле діамагнетик орієнтується перпендикулярно силовим лініям поля, що призводить до його виштовхування з неоднорідного магнітного поля.

Атоми з неспареними електронами мають власний магнітний момент. Речовини, до складу яких входять такі атоми, під дією зовнішнього магнітного поля намагнічуються і втягуються в нього. Таку властивість називають *парамагнетизмом*, а речовини – *парамагнетиками*. Частинки, з яких побудовані парамагнетики (атоми, молекули, іони), мають власний магнітний момент, але без зовнішнього поля моменти окремих частинок орієнтовані випадковим чином, так що їх сума дорівнює нулю. У зовнішньому полі магнітні моменти атомів парамагнітних речовин упорядковуються та орієнтуються переважно по полю. Це створює у речовині невеликий сумарний магнітний момент.

У деяких речовинах і матеріалах, наприклад залізі, магнітні моменти окремих атомів орієнтовані в ту саму сторону навіть у відсутність зовнішнього магнітного поля. Цю властивість називають *феромагнетизмом*, а речовини – *феромагнетиками*.

Вони притягуються до постійних магнітів і мають мимовільну намагніченість. До них належать деякі метали (залізо, кобальт, нікель, гадоліній), сплави, інтерметалліди (Fe_3Al , Ni_3Mn), а також оксиди (магнетит Fe_3O_4). Ферромагнітні властивості речовини зникають при нагріванні його до певної температури, званої температурою Кюрі. Для заліза вона становить $770\text{ }^\circ\text{C}$, для нікелю – $358\text{ }^\circ\text{C}$. При низьких температурах феромагнетизм мають і деякі солі, комплексні з'єднання. найбільш сильні постійні магніти отримують сплавленням заліза, неодиму та бору. їх застосовують в електромоторах, генераторах, різних датчиках.

Особливий тип магнітних наноматеріалів являють собою пористі діамагнетики, в порожнинах яких знаходяться феромагнітні наночастинки. Прикладом може бути *феритин* – особливий білок, відповідальний зберігання заліза в організмі. молекула феритину має форму кулі діаметром 12 нм, складеного з 24 субодиниць - поліпептидних фрагментів (рис. 14.5).

Усередині кулі є порожнина діаметром 8 нм, заповнена нано-частинками оксигідроксиду заліза $FeO(OH)$. Одна молекула феритину утримує в порожнині понад 4000 атомів заліза. *Ferritin* - це універсальне сховище заліза в організмі. При необхідності через пори, що є всередині білкової оболонки, нано-частинки оксигідроксиду заліза розміром 5 нм виходять назовні і потрапляють у кров. Вони витрачаються на синтез гемоглобіну. Як феритин дізнається про необхідність віддати залізо в кров, поки не встановлено. Вчені працюють над створенням штучних наноматеріалів, у яких частинки оксигідроксиду заліза або магнетиту входять до складу пористої матриці.

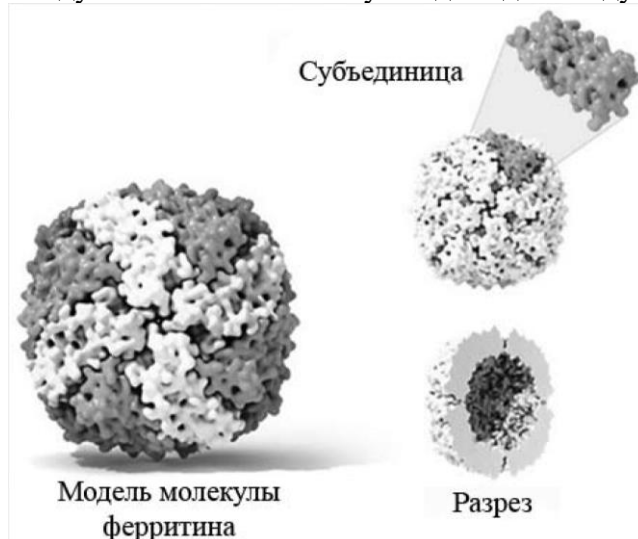


Рис. 14.5. Ферритін

Нанотехнології в медицині

В основі здоров'я людини лежать біологічні процеси та явища, які, у свою чергу, мають молекулярну основу. Сучасна медицина, що формувалася протягом усього XX ст., базується на молекулярному підході. Він розпочався з появи антибіотиків, що увійшли до практики в 1935–1945 роках, і широко застосовуються досі. Антибіотики активно перешкоджають метаболізму та зростанню мікробів на молекулярному рівні. Слідом за антибіотиками були створені протигрибкові, протипаразитні та противірусні препарати більш спрямованої дії.

Під наномедициною скромно розуміють застосування макромолекул і наночастинок для діагностики та лікування захворювань, а також відновлення пошкоджених тканин.

Наномедицина вплинула найбільшим чином на діагностику та лікування деяких захворювань.

В останні десятиліття найважливішими засобами діагностики стали магнітний резонанс та комп'ютерна томографія. Нанотехнологія допомагає різко збільшити поріг чутливості цих методів, довести його до клітинного або навіть субклітинного рівня і, як наслідок, виявити захворювання на його ранній стадії.

Так, вводячи в кров магнітні наночастинки заліза, які внаслідок свого розміру вільно переміщуються по кровоносній та лімфатичній системах, можна за допомогою магнітного резонансу виявити області з порушеним кровотоком, наприклад метастази.

Суть цього методу така: в організм внутрішньовенно вводять наночастинки заліза, організм реагує з їхньої присутність як у чужорідне тіло, і макрофаги (клітини імунної системи) намагаються його «з'їсти». При цьому, по суті, відбувається мітка макрофагів залізом. Далі макрофаги циркулюють по лімфатичній системі, потрапляють у кровотік у яремну вену, а звідти – у метастаз (Рис. 14.6), де й виявляються. Недоліком методу є те, що він неспецифічний, оскільки макрофаги як засоби захисту організму можуть накопичуватися не тільки в метастазах та пухлинах, а й у будь-якому осередку запалення.

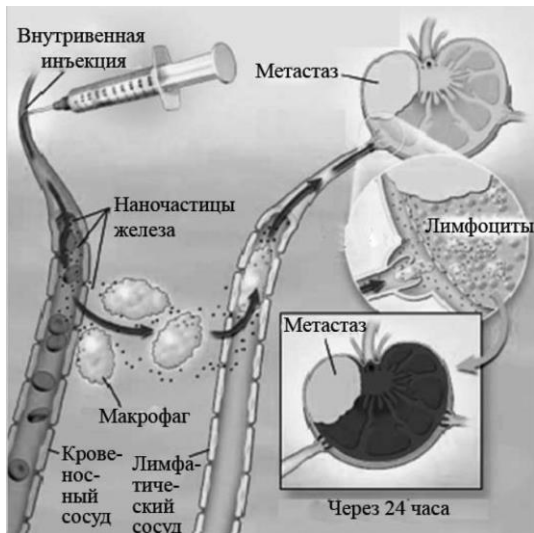


Рис. 14.6. Виявлення метастазу за допомогою магнітних наночастинок

Інші частки, наприклад квантові точки, здатні накопичуватися в злоякісних пухлинах. При опроміненні квантові точки починають світитися - флуоресціюють, завдяки чому їх можна виявити навіть у дуже малій концентрації. Широкому застосуванню квантових точок перешкоджає їх токсичність, проте в останні роки вчені навчилися наносити на них захисні покриття без втрати флуоресцентних властивостей.

В галузі терапії найбільші перспективи наномедицини пов'язані з доставкою ліків. Насамперед це стосується протипухлинних препаратів. Для деяких видів раку вже створено технології доставки традиційних ліків у нанокапсулах безпосередньо до клітин пухлини. Ліки нового покоління, що розробляються, будуть проникати безпосередньо всередину уражених клітин і знищувати їх.

Інший перспективний підхід заснований на використанні спеціально сконструйованих супрамолекулярних наночастинок, ядро яких складають *дендримери* - сильно розгалужені об'ємні молекули, що містять на зовнішній поверхні велику кількість активних функціональних груп (Рис. 14.7).

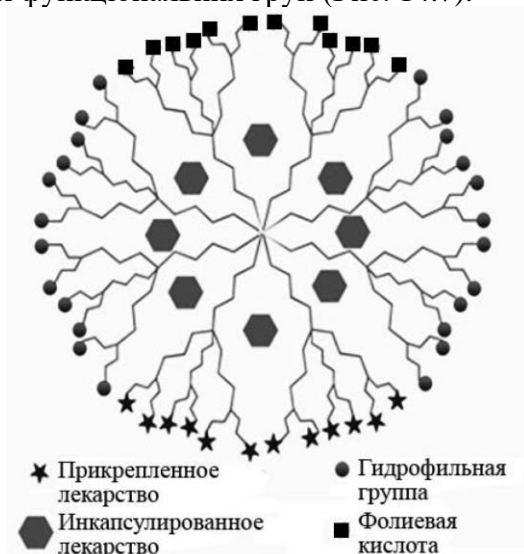


Рис. 14.7. Схема дендримера – молекули, сконструйованої для доставки ліків

Наноалмази

Серед усіх «наноформ» вуглецю наноалмази найближче до природного стану вуглецю. Звичайний алмаз утворює дуже міцну атомну кристалічну решітку, в якій кожен атом вуглецю знаходиться в sp^3 -гібридному стані і з'єднаний одинарними зв'язками з

чотирма сусідніми, розташованими у вершинах тетраедра (Рис. 14.8). В алмазі в утворенні зв'язків беруть участь усі валентні електрони атомів вуглецю, тому він не проводить електричного струму і є діелектриком.

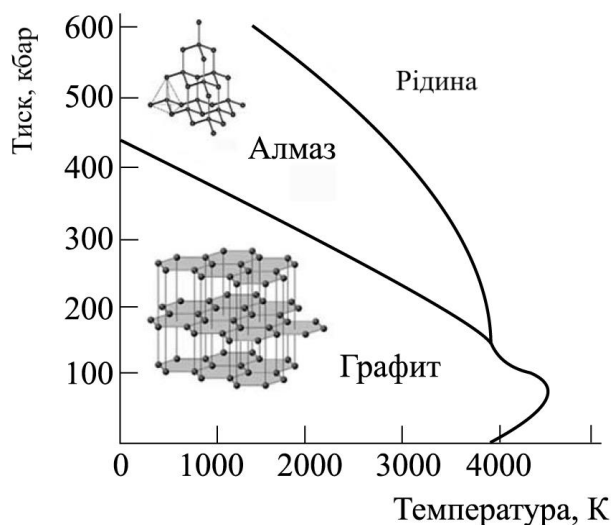


Рис. 14.8. Діаграма стану вуглецю

Звичайний розмір кристалів штучних алмазів, одержуваних з графіту під дією високого тиску і температури, становить від одного до сотень мікрометрів (мікрон). Наноалмази мають таку ж кристалічну структуру, як і звичайний алмаз, та їх кристали значно менше за розмірами: від 2 до 8 нм. Завдяки цьому більшість атомів вуглецю знаходиться на поверхні, де властивості атомів відрізняються від властивостей в обсязі. Справді, поверхневі атоми мають вільні валентності, які можуть замикатися один на одного з утворенням 5- і 6-членних циклів. Квантово-хімічні розрахунки частки алмазу, що містить 275 атомів (Рис. 14.9, а), показали, що ці цикли з'єднані між собою так само, як і в структурі фуллерена C_{60} , яку ми розглянемо пізніше. Таким чином, при кімнатній температурі наночастинка алмазу має "алмазне" ядро і "фуллеренову" поверхню (Рис. 14.9, б).

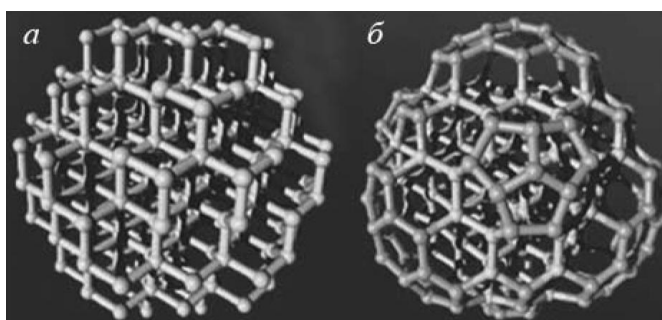


Рис. 14.9. Об'ємна структура алмазу (а); наночастинка алмазу з фуллереноподібною поверхнею (б)

Велика частка зв'язків на поверхні наноалмазів призводить до того, що вона дуже активна, і завдяки цьому реакційна здатність нанокристал алмазу набагато вище, ніж у кристалів звичайних розмірів. Звичайний алмаз переходить у графіт при нагріванні в інертній атмосфері до 1800 °С, а наноалмаз - всього до 1000 °С. Звичайний алмаз окислюється на повітрі лише за температури вище 900 °С, а наноалмаз - вже за 450 °С. Розмір часток впливає не тільки на хімічні, але і на термодинамічні властивості алмазу.

Отримують наноалмази детонаційним синтезом. При вибуху суміші тротилу і гексогену без кисню в епіцентрі вибуху створюється температура понад 3000 °С, а тиск - понад 200 тис. атмосфер. У цих умовах більш стійкою формою вуглецю виявляється не графіт, а алмаз, тому вуглець, що утворився при розкладанні органічних речовин,

перетворюється на надтонкий порошок, що складається з суміші приблизно рівних кількостей алмазу і графіту. Час реакції становить лише 100–500 наносекунд – за такий малий проміжок великі кристали алмазу не встигають сформуватися, тому більшість кристалів є наночастинками. Для видалення графіту отриману суміш нагрівають до 250 °З сумішню концентрованих азотної та сірчаної кислот. Кислоти-окислювачі розчиняють графіт, але не діють на діамант. Чистота одержуваних наноалмазів досягає 99,5% (Рис. 14.10).

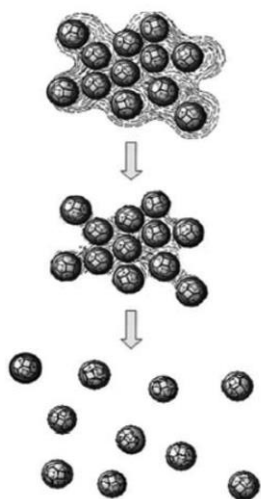


Рис. 14.10. Виділення нанокристалів алмазу із суміші, що утворюється під час вибуху

Детонаційний наноалмаз є чорно-сірим, дуже дрібним порошком із середнім розміром зерен 20–50 нм. Кожне зерно складається з кількох десятків кристалів, які мають майже ідеальну сферичну форму. Цікаво, що діаметр кристалів майже не залежить від умов детонації і становить завжди від 2 до 8 нм.

Інший метод одержання наноалмазів – *хімічне осадження із газової фази (CVD)*. Алмаз осідає на твердій поверхні (підкладці) в результаті хімічних реакцій, що протікають з газоподібними речовинами. Зазвичай використовують розкладання вуглеводнів - метану і ацетилену - або більш складних органічних сполук, таких як камфора $C_{10}H_{16}O$ при нагріванні до 600-800 °С. При хімічному осадженні поверхні підкладки отримують тонкі алмазні плівки різної товщини. Як підкладку зазвичай використовують кремній.

Практичне застосування наноалмазів. Найочевидніші з них пов'язані з механічними властивостями цього матеріалу. Наноалмази у вигляді пасти застосовують як абразивний матеріал для надтонкого полірування поверхонь, за допомогою яких можна отримати дзеркальну поверхню твердих тіл будь-якої геометричної форми, що не має дефектів. Завдяки малим розмірам наноалмази легко використовувати як добавок до інших матеріалів. Створення композиційних матеріалів з наноалмазів з металами дає можливість помітно підвищити твердість металевих покриттів та їх стійкість до зносу. Введення наноалмазів до складу полімерів, гуми та пластмас також збільшує їх міцність, робочий діапазон температур і термін служби. Близька до сферичної форма кристалів наноалмазів дозволяє використовувати їх у складі мастил.

Інші галузі застосування наноалмазів засновані на їх поверхневій активності. Наноалмази мають високу питому поверхню, хімічну природу якої можна змінювати шляхом введення різних функціональних груп. Крім того, доведено, що наночастинки алмазу біосумісні і мають низьку токсичність. Все це дозволяє використовувати їх у біології та медицині. Так, у біологічних наноалмазах вже застосовують як сорбенти для виділення та очищення білків методами хроматографії. У медицині вони можуть використовуватися як адсорбенти для виведення з організму небажаних і токсичних

сполук (продукти метаболізму, важкі метали, радіонукліди), а також як носії препаратів, що застосовуються в лікувальних цілях (ліки, ферменти, ізотопи тощо). Інтенсивні дослідження в цій галузі зараз проводяться на тваринах.

14.2. Наноматеріали для енергетики

Традиційні та альтернативні джерела енергії

Енергія, що отримується з навколишнього середовища, дозволяє живим системам протистояти зростанню ентропії і прагненню природи привести все в стан рівноваги, настання якого передбачає другий закон термодинаміки. Основне зовнішнє джерело енергії Землі – сонячне випромінювання. Щороку Земля отримує від Сонця $6 \cdot 10^{24}$ Дж, тобто близько 1000 Дж на секунду на 1 м^2 поверхні. Трохи більше половини цієї енергії поглинається, решта відбивається атмосферою та поверхнею (Рис. 14.11).

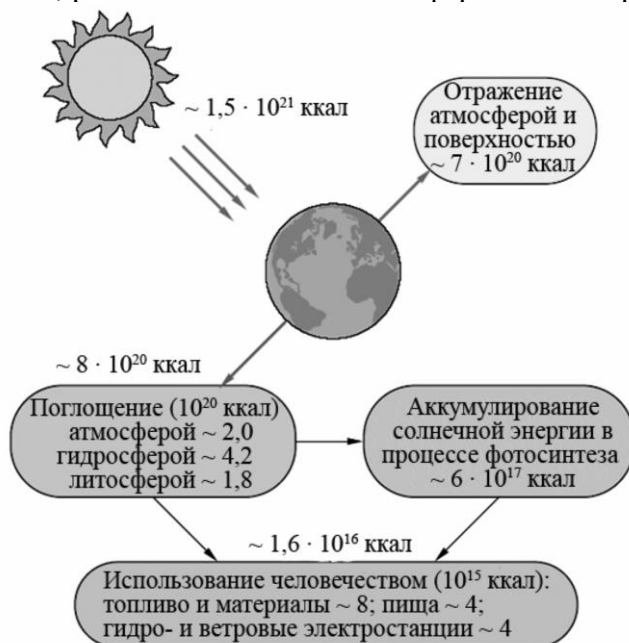


Рис. 14.11. Річний енергетичний баланс сонячної енергії, що надходить на Землю (1 ккал \approx 4000 Дж)

Згідно з першим законом термодинаміки, існують дві форми передачі енергії: упорядкована, пов'язана зі зміною зовнішніх параметрів – робота, та неупорядкована, що призводить до зміни лише температури – теплота. Теплота (Q), яка виділяється або поглинається в хімічній реакції, що протікає при постійному тиску, дорівнює за абсолютною величиною зміні ентальпії реакції:

$$Q = -\Delta H$$

Тут теплота вважається позитивною, якщо вона виділяється у навколишнє середовище. Користуючись законом Гесса, теплоту реакції можна виразити через енергії зв'язків, що утворюються і розриваються:

$$-\Delta H = \sum E_{\text{утв}} - \sum E_{\text{розр}}$$

При згорянні органічних сполук утворюються CO_2 і H_2O , які характеризуються великими енергіями зв'язків: $E(\text{C}=\text{O})=743$ кДж/моль, $E(\text{O}-\text{H})=463$ кДж/моль, тому органічні речовини дуже теплотворні – питома теплота згоряння вуглеводнів становить близько 50 кДж/г.

Частина теплоти хімічних реакцій може бути перетворена на роботу (W). Граничне значення цієї частини встановлює другий закон термодинаміки, з якого

впливає, що максимальна робота, яка може бути отримана за рахунок хімічної реакції, дорівнює зниженню енергії Гіббса реакції:

$$W_{\max} = -\Delta G$$

де $G=H-TS$, T - абсолютна температура, S - ентропія. із цього співвідношення випливає, що робота може здійснюватися тільки за рахунок мимовільних реакцій, у яких $\Delta G < 0$

При переробці природного палива частина енергії згоряння використовується безпосередньо у формі теплоти, наприклад для обігріву житлових приміщень, а інша частина - для роботи в формі енергії механічного руху (автотранспорт) і електроенергії (Рис. 14.12).

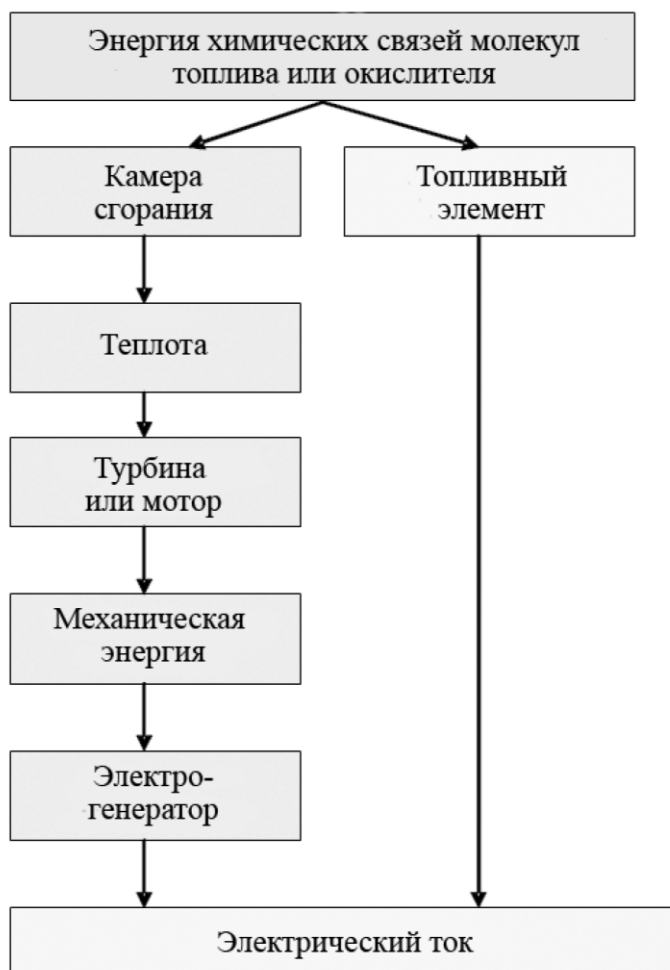
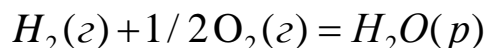


Рис. 14.12. Виробництво електричного струму за рахунок енергії хімічних реакцій

Пристрої, що дозволяють перетворити енергію хімічної реакції на роботу, називають *паливними елементами*.

Традиційні джерела енергії невідновлюються, їх запаси поступово вичерпуються: одних вистачить на сотні, а інших – лише на кілька десятків років. Потреби ж людства в енергії зростають у геометричній прогресії. Один із найперспективніших шляхів реалізації цієї програми – воднева енергетика.

Отримання енергії з водню засноване на реакції його окислення киснем до води:



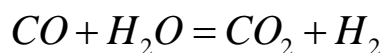
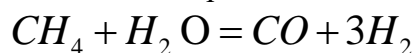
Зміна ентальпії у цій реакції становить $\Delta H = -286$ кДж/моль, а зміна енергії Гіббса - $\Delta G = -237$ кДж/моль. Це означає, що при згорянні 1 моль, або 2 г, водню виділяється 286 кДж теплоти, з яких 237 кДж (тобто 83 %, або п'ять шостих) можуть бути перетворені на

корисну роботу, зокрема електричну. Інші 49 кДж/моль (або більше, оскільки ККД будь-яких пристроїв не досягає 100%) розсіюються у вигляді теплоти.

Водень як джерело енергії володіє багатьма перевагами перед вуглеводневою сировиною. По-перше, на Землі цього елемента дуже багато. П'ятнадцять із кожних 100 атомів у земній корі – це водень. Лише у світовому океані міститься близько 100 тисяч мільярдів (10^{14}) тон водню. Адаже є ще нафта, природний газ та біомаса. По-друге, водень - найенергоємніше паливо. Питома теплота його згоряння становить 143 кДж/г, тоді як вуглеводнів вона у 3 рази менше. З іншого боку, водень вважатимуться екологічно чистим паливом, т.к. продукт його переробки - чиста вода. Навіть при змішаному живленні автомобільних двигунів воднем і бензином викиди оксидів азоту і вуглецю, а також вуглеводнів, що не згоріли, знижуються в кілька разів.

Однак поряд з перевагами у водню багато і недоліків. По-перше, для отримання енергії необхідний водень у вільному стані. Водню на Землі багато, але у вигляді простої речовини він практично відсутній. Це з його фізичними і хімічними властивостями. Водень - найлегший з усіх газів, тому сила його тяжіння до Землі - найменша, а швидкість руху - найбільша, і за час існування Землі весь водень випарувався в космічний простір.

Крім того, до складу повітря входять ті гази, які не реагують з киснем, а водень легко взаємодіє з ним при підпалюванні.



Головний недолік цього способу – утворення побічного продукту – вуглекислого газу.

Найпоширенішою технологією отримання водню в майбутньому стане електроліз води, хоча в даний час через високу вартість електроенергії частка цього методу у світовому виробництві водню не перевищує 5%. Інші перспективні методи одержання водню - біохімічне розщеплення води з використанням спеціально виведених водоростей і мікроорганізмів і фотокаталітичне розкладання води (фотоліз) з використанням сонячної енергії. Останній метод виглядає найбільш перспективним і може в майбутньому послужити основою сонячно-водневої енергетики (Рис. 14.13).

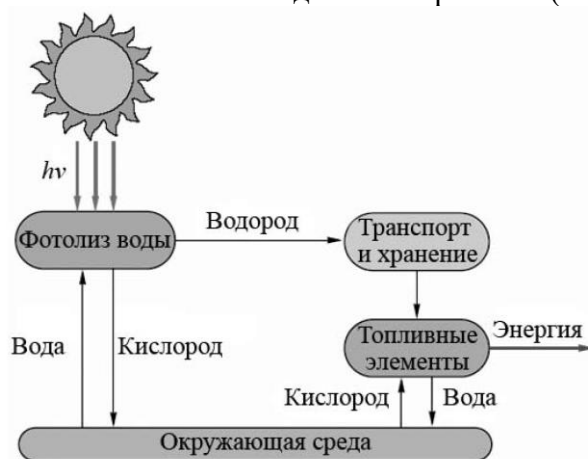


Рис. 14.13. Ідеальна схема сонячно-водневої енергетики

Інший недолік водню – його вибухонебезпечність. Суміші водню з повітрям вибухають у широких межах концентрацій.

Однак висока швидкість дифузії H_2 перешкоджає створенню його високих концентрацій, тому в реальних умовах водень не такий вибухонебезпечний, як природний газ. Нарешті, водень важко перевести в рідкий стан, оскільки температура його кипіння дуже низька, а при високих тисках він «просочується» через стінки балона або газопроводу. Тому використовувати стосовно водню існуючу інфраструктуру

транспортування природного газу можна тільки після відповідного доопрацювання, вартість якої оцінюється в трильйони доларів.

Таким чином, для створення водневих технологій необхідно розробити ефективні, економічно вигідні та безпечні способи:

- а) виробництва водню;
- б) його транспортування та зберігання;

в) окиснення водню для одержання енергії. безпосередня реакція між воднем і киснем використовується для отримання енергії тільки в космонавтиці, де рідкий водень служить паливом для ракетних двигунів, а рідкий кисень - окислювачем.

Для автомобільних двигунів внутрішнього згоряння такий спосіб себе виправдовує, т.к. при горінні водню розвивається занадто висока температура, при якій компоненти повітря інтенсивно реагують між собою з утворенням токсичних оксидів азоту.

14.3. Наноматеріали в паливних елементах

При більш помірних температурах відбувається окислення водню в паливних елементах - так називають пристрої, в яких енергія окислювально-відновних реакцій перетворюється на електричну енергію. У паливному елементі реакції окислення та відновлення відбуваються на різних електродах – катоді та аноді – і розділені у просторі. між електродами знаходиться електроліт – як правило, розчин луку чи кислоти. ККД паливних елементів – найбільший серед різних пристроїв, що виробляють електроенергію (Рис. 14.14); для кращих зразків він може досягати 90%.

Основні типи паливних елементів (ТЕ) та їх характеристики

Лужний ТЕ	Електроліт – концентрований розчин КОН (85 % у високотемпературних осередках та 35–50 % при нижчих температурах (< 120 °С)). Вимагає чистого кисню, тому електроенергія дорога, в земних умовах використовується рідко. Типовий ККД - 60%
ТЕ з протоно-провідною мембраною	Електроліт – тверда полімерна мембрана, яка проводить іони Н ⁺ . Висока щільність струму, невеликі маси, обсяг та вартість. низька робоча температура (нижче 100 °С). Ці ТЕ ідеальні для транспортних додатків і невеликих стаціонарних джерел струму. Частка - 5% від загальної потужності ТЕ
Фосфорно-кислий ТЕ	Електроліт - 100% фосфорна кислота, що міститься в матриці з карбиду кремнію. Ці ТЕ першими знайшли комерційне застосування: резервні джерела енергії в лікарнях, аеропортах. ККД: від 40 до 85%. Частка - 75%
Карбонатний ТЕ	Електроліт – суміш карбонатів натрію та калію, що міститься в керамічній матриці LiAlO ₂ . Робоча температура - від 600 до 700 °С, каталізатор - нікель. ККД – від 60 до 80%. У США та Японії існує безліч демонстраційних міні-установок, що використовують ці ТЕ, потужністю до 1,8 мВт. Частка - 16%
Твердооксидний ТЕ	Електроліт – керамічний матеріал, який проводить іони O ²⁻ , зазвичай це – ZrO ₂ , легований Y ₂ O ₃ . робоча температура від 650 до 1000 °С. ККД – 60%. Придатні для використання у великомасштабних джерелах струму. Частка - 4%

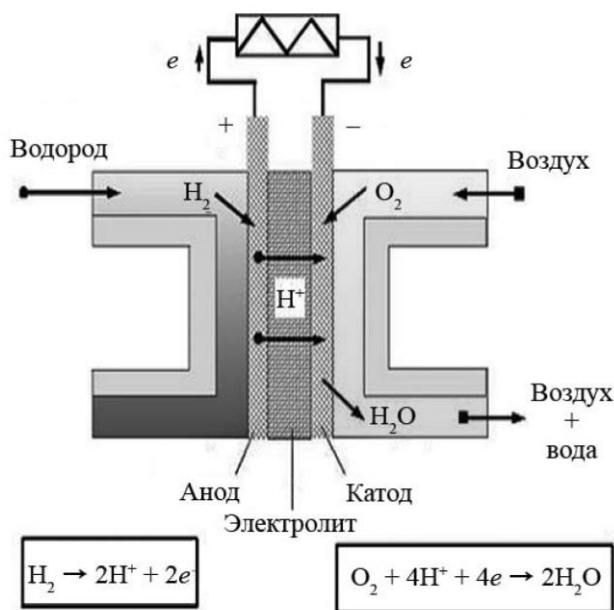


Рис. 14.14. Пристрій твердополімерного паливного елемента

Лужні паливні елементи застосовують в автономних енергосистемах у космонавтиці та у військово-морському флоті. Їх основний недолік - необхідність використання в якості окислювача не повітря, а чистого кисню з огляду на те, що присутність CO_2 в реагуючих газах неприпустимо.

У твердооксидних паливних елементах роль провідника електроенергії виконують іони кисню O^{2-} . Електроліт служить тонкий шар керамічного матеріалу, що проводить іони O^{2-} .

Кераміка є наноструктурованим композитом на основі металевого нікелю та оксиду цирконію, легованого оксидом ітрію ($\text{Ni} - \text{ZrO}_2 (\text{Y}_2\text{O}_3)$). У композиті $\text{ZrO}_2 (\text{Y}_2\text{O}_3)$ служить для транспортування іонів O^{2-} , а металевий Ni необхідний відведення електронів і, певною мірою, для атомізації молекулярного водню. Він також повинен бути у високодисперсній формі для збільшення реакційної поверхні. Композит є пористим матеріалом, який містить упаковку ажурних горизонтальних трубок з діоксиду цирконію з внутрішнім діаметром і товщиною стінок 3-5 нм, що вільно пропускають газоподібний водень і начинених нанокластерами металевого нікелю.

Твердооксидні елементи працюють при температурі від 600 до 1000 °С - це найвища температура серед усіх хімічних джерел струму. Їх ККД також один із найвищих - близько 60 %. Для твердооксидних елементів не потрібні дорогі каталізатори, а вимоги до чистоти реагуючих газів дуже скромні. Твердооксидні паливні елементи - основні кандидати на роль джерел струму у багатьох галузях промисловості.

Нанохімія сприяє розвитку водневої енергетики. Це синтез наноструктурованих матеріалів для іонопровідних мембран. Інше - пов'язане з нанесенням каталізаторів на поверхню електродів. У лужних і кислотних паливних елементах як каталізатор окислення і відновлення використовується дорога платина. Для створення економічно вигідних джерел кількість платини в них необхідно зменшити в порівнянні з існуючим мінімум в 4 рази (при збереженні загальної каталітичної активності). Для цього можна просто зменшити розміри частинок каталізатора до нанометрових, що дозволить збільшити питому поверхню каталізатора. Інший спосіб полягає в тому, щоб готувати частинки каталізатора не тільки заданого розміру, а й необхідної форми, яка забезпечить найбільшу кількість реакційних центрів на одиницю поверхні. Всі ці завдання вирішуються методами нанохімії та можуть бути доведені до рівня технологій. Для економії каталізатора можна використовувати добавки більш дешевих металів, наприклад нікелю.

Наноструктуровані матеріали використовують і для електродів. Так, вуглецеві нанотрубки можуть виконувати роль електродів у мініатюрних джерелах струму. Створюючи трубки спеціальної форми, можна різко збільшити як проникність електродів для газів, а й активність нанесеного на трубки ката-лизатора. Управління структурою та властивостями системи «електрод-катализатор» на нанометровому рівні – це основа майбутніх технологій водневої енергетики.

Одне з цікавих та перспективних застосувань наночастинок пов'язане з фотокаталітичними реакціями. *Фотокаталізом* називають зміну швидкості реакції, викликане спільною дією світла і катализатора. Розрізняють кілька типів фотокаталітичних реакцій: в одних - світло діє на катализатор, переводячи його в активний стан, після чого відбувається звичайна хімічна реакція; в інших світло поглинається субстратом, а катализатор прискорює фотохімічне перетворення.

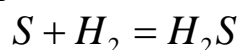
Шкідливі органічні та неорганічні забруднювачі, бактерії та віруси адсорбуються на поверхні фотокаталізатора TiO_2 , нанесеного на пористий носій (фотокаталітичний фільтр). Під впливом світла від УФ-лампи вони окислюються до вуглекислого газу та води.

Фотокаталізатори на основі нанопорошків TiO_2 можна використовувати для очищення найрізноманітніших речовин - води, повітря, нафти. В останньому випадку окислення піддаються, в першу чергу, сірковмісні домішки.

Один з найбільш перспективних напрямків нанокаталізу - отримання вуглеводневого палива з кам'яного вугілля. При нагріванні вугілля в присутності катализаторів відбувається видалення домішок, що містять сірку та азот. Чистий вуглець, що утворюється, гідрують з утворенням рідких вуглеводнів, які використовують як дизельне паливо. саме таку технологію планують реалізувати в Китаї, який має великі природні запаси вугілля.

Сучасні вимоги до якості рідкого палива дуже суворі.

Зокрема, у багатьох країнах прийнято досить жорсткі стандарти на вміст сірки у бензині та дизельному паливі. Для очищення сирової нафти від сірки використовують процес, який називають десульфуризацією, або обессерюванням. Його катализатором є дисульфід молібдену MoS_2 . нанокластери MoS_2 розміром 2–3 нм ефективно зв'язують атоми сірки, які потім на поверхні кластера легко реагують із воднем:



і у вигляді сірководню видаляються з зразка, що очищається. Додавання невеликих кількостей нікелю і кобальту (Рис. 14.15) на порядок збільшує активність катализатора.

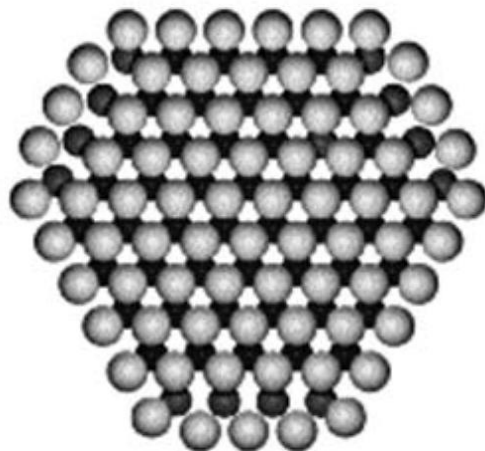


Рис. 14.15. Структура наночастинок MoS_2 , модифікованих Co та Ni . Світлі кульки – атоми S , темні – атоми металів

Нанокаталізатори знайшли комерційне застосування не тільки в промисловості, але і в побуті. Так, наночастинки золота на підкладці з оксиду заліза Fe_2O_3 використовуються в пристроях для поглинання запахів.

Застосування ультрадисперсних порошків. Ультрадисперсні порошки застосовують для отримання матеріалів з підвищеною пористістю, що використовуються при виготовленні електродів акумуляторів, паливних елементах, фільтрах і адсорбентах. Добавки ультрадисперсних порошків використовують при спіканні мікропорошків різного складу для отримання матеріалів з дрібнозернистою структурою, підвищеною щільністю, відповідно підвищеними механічними властивостями. Ультрадисперсні добавки застосовують для модифікації властивостей різних матриць, у тому числі полімерних: для підвищення міцності, зносостійкості, мікротвердості.

Використання ультрадисперсних порошків як компоненти твердо-фазного синтезу дозволяє знижувати температури взаємодій і отримувати продукти з новими властивостями. Різні методи нанесення ультрадисперсних порошків на підкладки практикуються при створенні зародкового шару для нарощування плівок з малим розміром зерна. Компактуванням ультрадисперсних порошків при високих тисках отримують наноструктуровані матеріали. Диспергування порошків у різних рідинах отримують високодисперсні системи з рідким середовищем.

Застосування золів та гелів. Ліозолі, суспензії та гелі, отримані різними методами, використовують для створення полірувальних паст, присадок до моторних масел, магнітних рідин для систем дистанційного керування, ліків та косметичної продукції; як так звані нестікаючі клеї, барвники з гелеподібною структурою, будівельні матеріали. На використанні ліозолей та гелів засновано отримання низки каталітичних систем, композиційних матеріалів. Високодисперсні системи з рідким середовищем застосовують для отримання плівок і покриттів, у тому числі композиційних гальванічних покриттів, багатошарових плівок.

Використання тонких плівок. У рентгенівській та ультрафіолетовій оптиці використовуються спеціальні дзеркала з багатошаровими покриттями з тонких шарів елементів, що чергуються, з великою і малою щільністю, наприклад, вольфраму і вуглецю. Пара таких шарів повинна мати товщину близько 1 нм. Магнітні мультишарові плівки використовують у пристроях магнітної мікроелектроніки, шаруваті наноструктури зі сплаву рідкоземельних і перехідних металів і діелектрика використовують як реверсивне магнітооптичне середовище в запам'ятовуючих пристроях ЕОМ. Вільно висять плівки-мембрани (одержувані послідовними операціями осадження, анізотропного травлення і формування структури) торкаються повітрям обома поверхнями, на їх основі виготовляють хімічні сенсори, мініатюрні датчики температури і тиску.

Застосування наноструктурованих матеріалів. Для наноструктурованих матеріалів розмір зерен визначає їх підвищені механічні властивості. Так, твердість характеризує опір матеріалу пружної та пластичної деформації при вдавлюванні та значною мірою визначається межею плинності. Межа плинності залежить від розміру зерен. При зменшенні розмірів зерен до десятків нанометрів міцність збільшується. Якщо виходити з теоретичних уявлень, подальше зменшення розміру зерна має призводити до збільшення міцності, але при цьому швидкість деформації механізму дифузійного ковзання буде помітна навіть при кімнатній температурі.

Надпластичність нанокераміки характеризується винятково великим відносним подовженням матеріалу під час розтягування. Найбільшою мірою надпластичність проявляється при розмірі зерен менше 1 мкм, в нанокристалічному стані деякі керамічні матеріали стають пластично деформованими вже при кімнатній температурі. Надпластичність нанокераміки дозволяє домагатися високої точності розмірів при складних формах виробів, особливо актуальною в аерокосмічній техніці. Наноструктуровані керамічні матеріали застосовують також як підкладки для мікросхем.

Феромагнітні нанокристалічні сплави застосовують як трансформаторні магнітом'які матеріали з низькою коерцитивною силою і високою магнітною проникністю (наприклад, «finemet» сплав складу Fe–Cu–Nb–Si–B). Наноматеріали з високою коерцитивною силою використовують для отримання магнітно-жорстких матеріалів (постійних магнітів).

На основі покриттів і плівок з ультрадисперсною структурою розроблена так звана LIGA-технологія, що поєднує рентгенолітографію і гальванопластику, що використовується для створення механічних структур малих розмірів, виробів мікротехніки (фільтри, фільтри, діафрагми, мікропередачі, турбіни і т.д.). Покриття та плівки з ультрадисперсною структурою застосовують в оптиці, мікроелектроніці, наноелектроніці.

Застосування полімерних нанокомпозитів. Провідність у метал-полімерних системах визначається перенесенням електронів між нанокластерами через шар матриці за активаційним та тунельним механізмами.

В ізолюючих матрицях при малих відстанях між нанокластерами електрони здатні тунелювати з одного кластера в інший: відбувається утворення гігантського провідного кластера, що поєднує наночастки. Такий перколяційний перехід від провідності діелектрика до провідності металу або напівпровідника залежить від відстані між частинками і спостерігається при знижених порівняно з більшими частками об'ємних частках дисперсної фази. Залежність провідності від відстані між кластерами використана для отримання сенсора механічної напруги. Проникність полімерних матриць для компонентів навколишнього середовища призводить до залежності роботи виходу електрона, а отже, і величини струму в матеріалі від адсорбції на поверхні різних молекул. Це було використано для створення хімічних детекторів.

Висока і світлочутливість таких матеріалів: фотострумів у них на 3-4 порядку перевищує темновий струм, це визначає перспективність застосування для електрофотографії і в якості фототермопластичних реєструючих середовищ.

Нанокомпозитні матеріали, що містять наночастинки металів, зокрема срібла в полімерних матрицях, мають унікальні оптичні властивості і відкривають нові перспективи для нанофотоніки. Це стосується як фрактально-структурованих нанокомпозитів або високоупорядкованих колоїдних систем, так і композитних середовищ з випадково-рівномірним розподілом ізолюваних наночастинок металу в матриці.

Нанокомпозити, що містять фрактальні агрегати срібла, розглядаються як один з перспективних типів фотохромних середовищ, в яких може бути реалізована поліхромна запис інформації з великим часом зберігання.

Полімерні нанокомпозити характеризуються особливостями і каталітичних властивостей, іммобілізація металевих наночастинок у різних матрицях призводить до специфіки каталітичних явищ, що визначаються взаємодією частинок між собою та матрицею, а також характеристиками середовища.

Перспективне застосування окремих наночастинок, нанотрубок та впорядкованих структур, побудованих з наночастинок, як мініатюрні електронні пристрої, елементи пам'яті, лазери та інші засоби оптики та електроніки.

Література

1. Глумачний термінологічний словник з хімічної кінетики / НАН України, Ін-т фіз.-орган. хімії та вуглекімії ; уклад. Й. Опейда [та ін.]. - Донецьк : [б.в.], 1995. - 263 с.
2. Камкіна Л.В., Масленко С.М., Шевченко С.І. та ін. Фізична хімія Розділ "Поверхневі явища та дисперсні системи". Навчальний посібник. - Дніпропетровськ Редакційно-видавничій відділ НМетАУ, 2007. – 52 с.
3. Яцимирський В.К. Фізична хімія рівноважних систем.- Київ.- 1992.- 110 с.
4. Механізми біохімічних реакцій: навч. посіб. для студ. вищ. навч. закл.; рекомендовано МОН України / за ред. Н.О. Сибірної. Львів : Видавничий центр ЛНУ ім. І. Франка, 2009. 316 с.
5. Гомонай В.І. Фізична та колоїдна хімія: Підручник. — Вінниця: НОВА КНИГА, 2016.— 496 с.
6. Скороход В. В. Фізико-хімічна кінетика в наноструктурних системах / Скороход В. В., Уварова І. В., Рагуля А. В. – Київ : Академперіодика, 2001 – 180 с.
7. Квантова хімія: медико-фармацевтичний аспект (монографія) / Чекман І.С., Сирова Г.О., Казакова О.О., Горчакова Н.О., Беленічев І.Ф., Загородний М.І., Левашова О.Л., Чаленко Н.М., Поготова Г.А., Довгань Р.С., Нагорна О.О. – Х.: ТОВ «Планета-принт», 2017. – 139 с.
8. Механізм дії ферментів та кінетика ферментативних реакцій. Регуляція активності : методичний посібник з дисципліни «Біологічна хімія» для викладачів / Александрова К. В., Шкода О. С., Васильєв Д. А., Юрченко Д. М., Левіч С. В., Запоріжжя, 2015.- 50 с.
9. Лобанов В.В., Стрижак П.Є. Курс лекцій з теорії хімічного зв'язку та основ хемосорбції. - Київ: Наукова думка, 2007. - 284 с.
10. Фізико-хімія наноматеріалів і супрамолекулярних структур. Том 1. /Под. ред. А.П. Шпака, П.П. Горбика. - Киев: Наукова думка, 2007.-431 с.
11. Фізико-хімія наноматеріалів і супрамолекулярних структур. Том 2. /Под. ред. А.П. Шпака, П.П. Горбика. - Киев: Наукова думка, 2007.-440 с.
12. Функціональні біо- та наноматеріали медичного призначення: монографія / С.В. Горобець, О.Ю. Горобець, П.П. Горбик, І.В. Уварова. – Київ: Видавничий дім «Кондор», 2018. – 480 с.

Навчальне видання

ТЕКСТ ЛЕКЦІЙ

за дисципліною

КІНЕТИКА І КАТАЛІЗ

**для здобувачів вищої освіти денної (заочної) та дуальної
форми навчання
спеціальності 161 «Хімічна технологія та інженерія»**

Укладачі:

Ірина Маратівна Глікіна

Євген Іванович Зубцов

Редактор	Зубцов Є.І.
Техн. редактор	Зубцов Є.І.
Оригінал-макет	Глікіна І.М.

Підписано до друку _____
Формат 60x84 ¹/₁₆. Папір типограф. Гарнітура Times.
Друк офсетний. Умов. друк. арк. 9,2 Облік. видавн. арк. ____
Тираж ____ екз. Вид. № ____ Замовл. № ____ . Ціна договірна

Видавництво

Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля

Свідоцтво про реєстрацію серія ДК № 1620 від 18.12.2003р.

Адреса видавництва: 93400, м. Северодонецьк Луганської обл., пр. Радянській, 59а

E-mail: vidavnictvoSNU.ua@gmail.com