



VILNIAUS PEDAGOGINIS UNIVERSITETAS
Gamtos mokslų fakultetas
Chemijos katedra

Albertas Malinauskas

Cheminės kinetikos kurso
KONSPEKTAS

Metodinė priemonė

Vilnius 2005

Metodinė priemonė buvo aprobuota:

1. Chemijos katedros posėdyje 2004 m. rugpjūčio 31 d. (protokolas Nr. 6).
2. GMF Tarybos posėdyje 2004 m. rugsėjo 5 d. (protokolas Nr.).

Už paramą, suteiktą ruošiant šią priemonę, autorius dėkoja Lietuvos valstybiniam mokslo ir studijų fondui (projekto Nr. C-03047).

Įvadas

Cheminė termodinamika įgalina numatyti cheminės sąveikos galutinį rezultatą, pasiekiamą pusiausvyros būsenoje, bet nieko nepasako apie laiką, per kurį ta būsena yra pasiekama.

Pavyzdys – reakcija $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$. Nepaisant to, kad šio proceso metu laisvoji energija smarkiai sumažėja ($\Delta G^0 = -109$ kcal/mol), reakcija normaliomis sąlygomis beveik nevyksta (arba vyksta be galo lėtai). Tačiau įvedus katalizatorių – akytąją platiną – reakcija įvyksta beveik akimirksniu, su sprogiu.

Todėl vien termodinaminis cheminių reakcijų tyrimas nėra pakankamas. Reakcijų greitį nagrinėja cheminė kinetika.

Cheminė kinetika nagrinėja cheminių reakcijų greitį, jo priklausomybę nuo įvairių faktorių, o taip pat reakcijų vyksmo kelius, t.y. cheminių reakcijų mechanizmus.

Šalia didelės teorinės reikšmės, cheminė kinetika yra labai svarbi praktikai, ypač cheminei technologijai. Kinetikos žinios įgalina kryptingai valdyti cheminės pramonės procesus. Be to, cheminė kinetika įgauna didelę reikšmę tiriant sudėtingus kitų mokslo sričių nagrinėjamus procesus, kurių sudėtinė dalis yra cheminiai vyksmai, pvz., biologinius procesus.

Ši metodinė priemonė yra trumpa cheminės kinetikos kurso santrauka. Dalykiniu požiūriu šis cheminės kinetikos kursas yra suskirstytas į keturias tradicines dalis.

- Formalioji kinetika nagrinėja cheminių reakcijų greičio priklausomybę nuo skirtingų faktorių (išskyrus temperatūrą), o taip pat sistemina chemines reakcijas. Formalioji kinetika nagrinėja reakcijų matematinius dėsningumus, tačiau neaiškina detalaus reakcijų mechanizmo.
- Cheminės kinetikos teorija nagrinėja reakcijų greičio priklausomybę nuo temperatūros, reakcijų elementaraus akto mechanizmą, ir teoriniu požiūriu aiškina reakcijų vyksmą.
- Trečiajame skyrelyje aptariami skirtingų cheminių procesų kinetiniai ypatumai. Aptariamos reakcijos, vykstančios tirpaluose, taip pat grandininės, fotocheminės ir heterogeninės reakcijos.
- Katalizė, arba cheminių reakcijų pagreitinimas, yra betarpiškai susijusi su cheminės kinetikos nagrinėjamais dėsningumais. Todėl šiame skyrelyje aptariami homogeninės, heterogeninės, fermentinės ir kitų katalizės rūšių kinetiniai dėsningumai.

Turinys

1. Formalioji kinetika	
1.1. Pagrindinės sąvokos	5
1.2. Pirmojo laipsnio reakcijų kinetinės lygtys	6
1.3. Antrojo ir kitų laipsnių reakcijų kinetinės lygtys	7
1.4. Reakcijos laipsnio nustatymo būdai	9
1.5. Grįžtamosios reakcijos	11
1.6. Lygiagrečiosios reakcijos	12
1.7. Nuosekliosios reakcijos	13
1.8. Stacionariųjų koncentracijų metodas	15
2. Cheminės kinetikos teorija	
2.1. Temperatūros įtaka reakcijų greičiui; aktyvacijos energija	19
2.2. Aktyviųjų dūžių teorija. Bimolekulinės reakcijos	21
2.3. Aktyviųjų dūžių teorija. Monomolekulinės reakcijos	23
2.4. Aktyvuotojo komplekso (pereinamosios būsenos) teorija. Potencinės energijos paviršius	24
2.5. Aktyvuotojo komplekso (pereinamosios būsenos) teorija. Pagrindinė lygtis	26
3. Įvairių reakcijų kinetiniai aspektai	
3.1. Reakcijų tirpaluose ypatumai. Tirpiklio įtaka, druskiniai efektai	28
3.2. Pusiauempirinės koreliacijos. Hameto lygtis, Brenstedo-Poliani principas	30
3.3. Grandininės reakcijos	31
3.4. Fotocheminės reakcijos	33
3.5. Heterogeninės reakcijos	35
3.6. Elektronų pernašos procesai	37
4. Katalizė	
4.1. Bendrieji dėsningumai	39
4.2. Homogeninė katalizė	40
4.3. Rūgštinė-bazinė katalizė	41
4.4. Fermentinė katalizė	43
4.5. Autokatalitinės ir indukuotos reakcijos	45
4.6. Heterogeninė katalizė	46

1. Formalioji kinetika

1.1. Pagrindinės sąvokos

Cheminės reakcijos greitis apibrėžia, koks medžiagos kiekis sureaguoja per laiko vienetą tūrio vienetu:

$$v = \pm \frac{1}{V} \cdot \frac{dN}{dt} \quad (1.1.1)$$

kur v – reakcijos greitis, V – tūris, N – medžiagos kiekis moliais, t – laikas.

Kadangi $N/V = c$ (molinė medžiagos koncentracija), tai, esant $V = \text{const}$,

$$v = \pm \frac{dc}{dt} \quad (1.1.2)$$

Reakcijos greitį yra įprasta laikyti teigiamu dydžiu. Jei greitis išreiškiamas pagal pradinės medžiagos (reagento) kitimą, $dc < 0$, ir lygtyje (1.1.2) yra naudojamas minuso ženklas. Priešingai, jei greitis išreiškiamas pagal reakcijos produkto kitimą, $dc > 0$, ir minėtoje lygtyje naudojamas pliuso ženklas.

Reakcijos greičio lygtis, arba **kinetinė lygtis** yra matematinė formulė, susiejanti greitį su reaguojančių medžiagų koncentracijomis.

Pavyzdys: reakcijos $H_2 + I_2 = 2HI$ kinetinė lygtis yra:

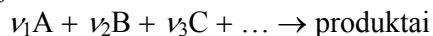
$$\frac{dc_{HI}}{dt} = k \cdot [H_2] \cdot [I_2]$$

Koncentracijos cheminėje kinetikoje gali būti žymimos keliais būdais: vartojant laužtinius skliaustus kaip pvz. $[H_2]$, arba raide c , prirašant indeksą, žymintį konkrečią medžiagą, pvz. c_{HI} , ar dar kaip kitaip.

Pagrindinis kinetikos dėsnis nustato reakcijos greičio priklausomybę nuo reaguojančių medžiagų koncentracijos:

kiekvienu laiko momentu reakcijos greitis proporcingas sandaugai reaguojančių medžiagų koncentracijų, pakeltų tam tikrais laipsniais

Reakcijos



(čia A, B ir C yra reagentai, o ν_1 , ν_2 ir ν_3 yra atitinkami stochiometriniai koeficientai)

pagrindinio kinetikos dėsnio matematinė formulė yra tokia:

$$v = -\frac{dc}{dt} = k \cdot c_A^p \cdot c_B^q \cdot c_C^r \cdot \dots \quad (1.1.3)$$

Pastarojoje formulėje k yra **reakcijos greičio konstanta**. Ji nepriklauso nuo koncentracijų, bet priklauso nuo temperatūros. Įvairių reakcijų k būna labai skirtingos.

Reakcijos greičio konstantos k fizikinė prasmė:

jei $c_A = c_B = c_C = 1$, tai $v = k$

t.y. reakcijos greičio konstanta k yra reakcijos greitis, pasiekiamas esant vienetinėms visų reaguojančių medžiagų koncentracijoms.

Reakcijos laipsnis yra visų laipsnių rodiklių suma:

$$n = p + q + r + \dots$$

Pagal reakcijos laipsnį reakcijos būna:

$$\text{nulinio laipsnio: } n = 0; v = k_0$$

$$\text{pirmojo laipsnio: } n = 1; v = k_1 \cdot c$$

$$\text{antrojo laipsnio: } n = 2; v = k_2 \cdot c^2 \quad \text{arba} \quad = k_2 \cdot c_1 \cdot c_2$$

$$\text{trečiojo laipsnio: } n = 3; v = k_3 \cdot c^3 \quad \text{arba} \quad = k_3 \cdot c_1^2 \cdot c_2 \quad \text{arba} \quad = k_3 \cdot c_1 \cdot c_2 \cdot c_3$$

Reakcijos molekuliariškumas yra molekulių skaičius, dalyvaujantis elementiniame reakcijos akte. Gali būti mono-, bi- ir trimolekulinės reakcijos. Reakcijos molekuliariškumas nėra tapatus reakcijos laipsniui.

1.2. Pirmojo laipsnio reakcijų kinetinės lygtys

Tarkime, kad reakcijoje dalyvauja tik viena medžiaga: $A \rightarrow$ produktai. Tarkime, pradinio momentu ($t = 0$) medžiagos A koncentracija yra a , o po kurio laiko t ji sumažėja iki $(a - x)$. Tada greitis momentu t bus:

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1 \cdot (a-x) \quad (1.2.1)$$

Atskyrę kintamuosius ir integruodami gauname:

$$\ln \frac{a}{a-x} = k_1 \cdot t \quad (1.2.2)$$

arba

$$k_1 = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{a}{a-x} = \frac{2.303}{t} \cdot \lg \frac{a}{a-x} \quad (1.2.3)$$

Naudojantis šia integruota formule, galima patikrinti, ar nagrinėjama reakcija iš tiesų yra pirmojo laipsnio. Tam reikia eksperimentiškai nustatytas medžiagos koncentracijas x_1, x_2, x_3, \dots ir laiko momentus t_1, t_2, t_3, \dots , kuriais tos koncentracijos nustatytos, įstatyti į lygtį, ir kiekvienai t reikšmei apskaičiuoti k_1 reikšmę. Jei gautos k_1 reikšmės sutampa, reakcija iš tiesų yra pirmojo laipsnio, o k_1 yra pirmojo laipsnio konstanta.

(1.2.3) lygtį dar patogiau užrašyti kita forma:

$$a - x = a \cdot e^{-k_1 t} \quad (1.2.4)$$

arba

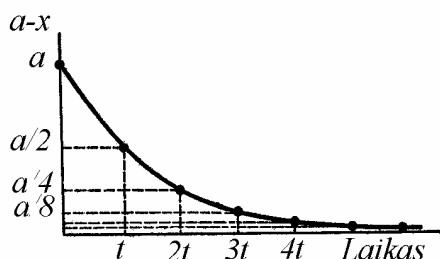
$$x = a \cdot (1 - e^{-k_1 t}) \quad (1.2.5)$$

Dvi pastarosios lygtys rodo koncentracijos mažėjimo laike eksponentinį pobūdį.

Iš šių lygčių seka:

1. Pirmojo laipsnio reakcijos greičio konstantos dimensija yra atvirkštinis laikas (t^{-1}), ir ją galima išreikšti s^{-1} , min^{-1} , h^{-1} , ir pan.
2. Kadangi koncentracijos įeina į lygtis kaip santykiai, pvz., $a/(a-x)$, nėra svarbu, kokiais vienetais jos matuojamos: nuo to gautos k reikšmės nepriklauso.
3. Pirmojo laipsnio reakcijoms vienodoms laiko atkarpoms atitinka vienodas sureagavusios medžiagos kiekis. Svarbus dydis yra reakcijos pusperiodis, t.y. laikas, per kurį sureaguoja pusė medžiagos. Įstačius $x = a/2$ į (1.2.3), gaunama:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_I} = \frac{0,693}{k_I} \quad (1.2.6)$$



Pav. 1.1. Pirmojo laipsnio reakcijos kinetinė kreivė. Per laiką t pradinės medžiagos koncentracija sumažėja per pusę.

Vidutinė molekulių gyvavimo trukmė τ pirmojo laipsnio reakcijoje

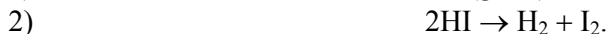
$$\tau = 1/k_I \quad (1.2.7)$$

Tokiu būdu, pirmojo laipsnio reakcijoms yra būdingi šie dėsningumai:

1. Koncentracijos priklausomybė nuo reakcijos trukmės yra eksponentinė.
2. Koncentracijos logaritmo priklausomybė nuo reakcijos trukmės yra tiesinė.
3. Reakcijos pusperiodis nepriklauso nuo reaguojančios medžiagos pradinės koncentracijos.

1.3. Antrojo ir aukštesniųjų laipsnių reakcijų kinetinės lygtys

Antrojo laipsnio reakcijų yra gausu. Pavyzdžiai:



Paprasčiausias atvejis – kai dvi medžiagos, reaguojančios ekvivalentiniais kiekiais, yra paimtos lygiomis koncentracijomis (1 reakcija), arba kai vienintelė medžiaga reaguoja pagal antrąjį laipsnį (2 reakcija). Šiuo atveju diferencinė greičio lygtis yra:

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_{II} \cdot (a-x)^2 \quad (1.3.1)$$

čia k_{II} yra antrojo laipsnio greičio konstanta. Atskyrę kintamuosius ir integruodami šią lygtį gauname:

$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = k_{II} \cdot t \quad (1.3.2)$$

arba

$$k_{II} = \frac{1}{t} \cdot \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right) \quad (1.3.3)$$

Lygties sprendinys pagal $(a-x)$ yra:

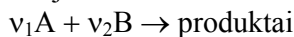
$$a-x = \frac{a}{a \cdot k_{II} \cdot t + 1} \quad (1.3.4)$$

Kai kurios išvados iš šių lygčių:

1. Antrojo laipsnio greičio konstantos dimensija $[k_{II}] = [c^{-1} \cdot t^{-1}]$, pvz. $M^{-1} \cdot s^{-1}$, arba $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$.
2. Pusperiodis priklauso nuo koncentracijos:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{a \cdot k_{II}} \quad (1.3.5)$$

Bendresniu atveju, II laipsnio reakcijos



diferencinė greičio lygtis yra:

$$-\frac{da}{dt} = k_{II} \cdot a \cdot b \quad (1.3.6)$$

Jei $v_1 = v_2$, iš (1.3.6) galima gauti greičio lygties integralinę formą:

$$\frac{1}{a-b} \cdot \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = k_{II} \cdot t \quad (1.3.7)$$

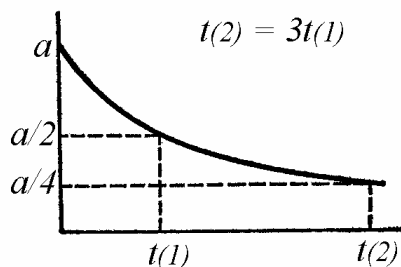
Ši lygtis netaikytina kai $a = b$. Kai $b \rightarrow a$, gauname (1.3.2) lygtį.

Jei vienos medžiagos koncentracija žymiai didesnė už kitos, pvz. $b \gg a$, gaunama paprastesnė lygtis:

$$\ln \frac{a}{a-x} = k_I \cdot t \quad (1.3.8)$$

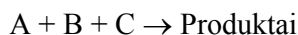
Tai – pseudopirmojo laipsnio kinetinė lygtis. Jos prasmė yra tokia: jei bimolekulinės reakcijos vieno komponento pradinė koncentracija yra paimta daug didesnė už kito komponento koncentraciją, kinetiniu požiūriu tokia reakcija atitinka pirmojo laipsnio reakciją.

Dėl šios priežasties reakcijos laipsnis ne visada atitinka reakcijos molekuliariškumą. Jei bimolekulinėje reakcijoje abi reaguojančios medžiagos yra paimtos apylygėmis koncentracijomis, kinetiškai tokia reakcija bus antrojo laipsnio. Tačiau, jei vieno komponento koncentracija žymiai viršija kito komponento koncentraciją, tokia reakcija kinetiniu požiūriu gali būti pirmojo (tiksliau, pseudopirmojo) laipsnio.



Pav. 1.2. Antrojo laipsnio reakcijos kinetinė kreivė. Pradinės medžiagos koncentracija mažėja lėčiau, nei pirmojo laipsnio reakcijoje (plg. su pav. 1.1).

Šalia pirmojo ir antrojo, pasitaiko ir trečiojo laipsnio reakcijų. Paprasčiausiu atveju, jei reakcijos



komponentai paimti lygiomis koncentracijomis, t.y. $c_A = c_B = c_C = a$, o tam tikru laiko momentu t jos sumažėja iki $(a - x)$, reakcijos greičio išraiška yra tokio pavidalo:

$$v = \frac{dx}{dt} = k_{III} \cdot (a - x)^3 \quad (1.3.9)$$

Integruojant šią lygtį, galima gauti sekančią išraišką:

$$\frac{1}{2} \left(\frac{1}{(a - x)^2} - \frac{1}{a^2} \right) = k_{III} \cdot t \quad (1.3.10)$$

Ši lygtis nusako koncentracijos kitimą trečiojo laipsnio reakcijos bėgyje. Iš šios lygties taip pat seka, kad trečiojo laipsnio reakcijų greičio konstantos dimensija yra $[c^2 \cdot t^{-1}]$.

Trečiojo laipsnio reakcijos pusperiodis išreiškiamas tokia lygtimi:

$$\tau_{1/2} = \frac{3}{2a^2 k_{III}} \quad (1.3.11)$$

Iš šios lygties seka, kad trečiojo laipsnio reakcijos pusperiodis yra atvirkščiai proporcingas koncentracijos kvadratui.

Trečiojo laipsnio reakcijos pasitaiko palyginti retai. Aukštesnių nei trečiojo laipsnio reakcijos praktiškai nepasitaiko.

1.4. Reakcijos laipsnio ir greičio konstantų nustatymo būdai

Tiriant konkrečias chemines reakcijas, kinetikoje yra svarbu nustatyti jų laipsnį ir greičio konstantą. Eksperimentiškai yra nustatomos reakcijos komponentų (reagentų ar produktų) koncentracijos konkrečiais laiko momentais, ir iš šių duomenų yra sudaromos reakcijų kinetinės kreivės. Kinetinė kreivė vaizduoja reaguojančių medžiagų koncentracijų kitimą laike.

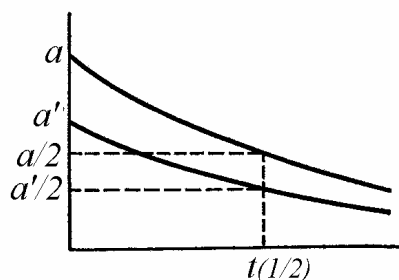
Kinetinių kreivių gavimui yra naudojami įvairūs analizės metodai:

- Cheminiai. Jų trūkumas – lėtumas. Todėl dažnai taikomas reakcijos sustabdymas: staigiai sumažinama temperatūra, pašalinamas katalizatorius, pridedamas inhibitorius, ir pan. Privalumas – nustatomos absoliučios medžiagų koncentracijos.

- Fizikiniai. Matuojama kuri nors reaguojančios sistemos fizikinė savybė, kintanti reakcijos bėgyje:
 - slėgio kitimas, esant pastoviam tūriui (dujų reakcijoms),
 - tūrio kitimas, esant pastoviam slėgiui (dujų reakcijoms),
 - optiniai metodai (dažniausia taikomi reakcijoms tirpaluose):
 - poliarimetrija (šviesos poliarizacinės plokštumos sukimo kampo kitimas),
 - refraktometrija,
 - kolorimetrija, fotometrija, spektrofotometrija,
 - elektriniai metodai:
 - konduktometrija,
 - potenciometrija,
 - poliarografija,
 - chromatografija, taip pat naudojant masių spektrometriją.
- Privalumas – greitis, kartais ir galimybė matuoti betarpiškai reakcijos terpėje. Trūkumas – negalima gauti betarpiškai absoliučių koncentracijų. Todėl labai svarbu žinoti sąryšį tarp matuojamojo dydžio ir medžiagų koncentracijų.

Reakcijos laipsnio nustatymo būdai:

- iš vienos kinetinės kreivės, pagal pusperiodžius (pav. 1.1),
- iš kelių kinetinių kreivių, atitinkančių kelioms skirtingoms koncentracijoms (pusperiodžiai turi sutapti pirmojo laipsnio reakcijoms) (pav. 1.3),
- statant eksperimentinius c ir t duomenis į atitinkamo laipsnio integralines lygtis: k reikšmės turi sutapti.



Pav. 1.3. Pirmojo laipsnio reakcijos kinetinės kreivės dviems skirtingoms reagentų koncentracijoms a ir a' . Reakcijos pusperiodis nepriklauso nuo paimtos reagento koncentracijos.

Bendriausiuoju atveju, bet kurio laipsnio reakcijai, kurios diferencinė lygtis:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot a^p \cdot b^q \cdot c^r \quad (1.4.1)$$

galima taikyti Vant Hofo metodą. Atliekamas eksperimentas, naudojant dvi skirtingas kurio nors komponento koncentracijas, pvz., c_1 ir c_2 , kitų komponentų jas palaikant pastoviomis.

$$v_1 = \left(\frac{dx}{dt} \right)_1 = k \cdot a^p \cdot b^q \cdot c_1^r$$

Toms koncentracijoms atitinka du skirtingi pradiniai reakcijos greičiai:

$$v_2 = \left(\frac{dx}{dt} \right)_2 = k \cdot a^p \cdot b^q \cdot c_2^r \quad (1.4.2)$$

Dalinant pirmąją lygtį iš antrosios ir išreiškiant r , gaunama Vant Hofo lygtis:

$$r = \lg \frac{v_1}{v_2} / \lg \frac{c_1}{c_2} \quad (1.4.3)$$

1.5. Grįžtamosios reakcijos

Aukščiau nagrinėtos reakcijos vadinamos paprastosiomis. Paprastosios reakcijos dažniausia sudarytos iš vienos kurio nors laipsnio elementarios stadijos. Tačiau, dauguma cheminių reakcijų yra sudėtingos, t.y. sudarytos iš kelių elementarių stadijų. Dažniausia pasitaiko trijų pagrindinių tipų sudėtingosios reakcijos:

1. Grįžtamosios (abipusės), t.y. tokios, kurios gali vykti abiem kryptimis, pvz. $A + B \rightarrow C$, ir $C \rightarrow A + B$,
2. Lygiagrečiosios, kurių metu iš tų pačių pradinių medžiagų gali susidaryti keli skirtingi produktai, pvz. $A + B \rightarrow C$, ir $A + B \rightarrow D$,
3. Nuosekliosios, vykstančios susidarant tarpiniams junginiams, kurie dažniausia būna nestabilūs ir toliau reaguoja sudarydami galutinius reakcijos produktus, pvz. $A + B \rightarrow C$, ir $C \rightarrow D$.

Sudėtingosioms reakcijoms taikomas *nepriklausomumo principas*: jei sistemoje vyksta kelios reakcijos, kiekviena jų vyksta nepriklausomai nuo kitų.

Grįžtamosios (abipusės) yra tokios cheminės reakcijos, kurios vienu metu vyksta abiem priešingomis kryptimis. Toliau nagrinėjami keli grįžtamųjų reakcijų tipai.

- Pirmojo laipsnio grįžtamosios reakcijos $A \leftrightarrow B$ kinetinė lygtis

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \cdot (a - x) - k_2 \cdot (b + x) \quad (1.5.1)$$

kur k_1 ir k_2 – tiesioginės ir atbulinės reakcijų greičių konstantos.

Skirtingai nuo paprastųjų reakcijų, čia, kai $t \rightarrow \infty$, reakcija neįvyksta iki galo, t.y. iki $x \rightarrow a$, o iki pusiausvyros būsenos, kurioje

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \cdot (a - x_\infty) - k_2 \cdot (b + x_\infty) = 0 \quad (1.5.2)$$

kur x_∞ – koncentracijos pokytis, atitinkantis pusiausvyrai.

Iš (1.5.2) galima gauti:

$$\frac{b + x_\infty}{a - x_\infty} = \frac{k_1}{k_2} = K \quad (1.5.3)$$

kur K – reakcijos pusiausvyros konstanta. Taigi, pusiausvyros konstanta lygi tiesioginės ir atbulinės reakcijų greičio konstantų santykiui (dinaminė pusiausvyra). Tokiu būdu, šalia termodinaminio pusiausvyros konstantos apibrėžimo (išreiškiamo per pusiausvyrines reaguojančių komponentų koncentracijas), cheminė kinetika reakcijos pusiausvyros konstantą apibrėžia per atitinkamų stadijų greičių konstantų santykį.

Integruojant (1.5.3) gaunama:

$$\ln \frac{x_{\infty}}{x_{\infty} - x} = (k_1 + k_2) \cdot t \quad (1.5.4)$$

Tokios reakcijos pavyzdys – gliukozės mutarotacija. Poliarimetrijos būdu yra gauta $x_{\infty} = 0,65$. Įstačius į (1.5.3), galima gauti $K = 1,86$. Eksperimentiškai gavus x priklausomybę nuo t ir įstačius į (1.5.4), galima gauti $(k_1 + k_2) = 0,0146 \text{ min}^{-1}$ 20°C temperatūroje. Tada iš (1.5.3) gauname: $k_1 = 0,0095 \text{ min}^{-1}$, $k_2 = 0,0051 \text{ min}^{-1}$.

- Pirmojo ir antrojo laipsnio grįžtamajai reakcijai $A \leftrightarrow B + C$

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \cdot (a - x) - k_2 \cdot x^2 \quad (1.5.5)$$

(priėmus, kad momentu t medžiagų B ir C koncentracijos yra x)
Iš (1.5.5) galima gauti:

$$\frac{x_{\infty}^2}{a - x_{\infty}} = \frac{k_1}{k_2} = K \quad (1.5.6)$$

Tokios reakcijos pavyzdys: $\text{N}_2\text{O}_4 \leftrightarrow 2 \text{NO}_2$. 25°C temperatūroje $k_1 = 5 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$, $K = 5,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$. Galima rasti $k_2 = k_1/K = 9,3 \cdot 10^6 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

- Antrojo laipsnio grįžtamajai reakcijai (pvz., $2\text{HJ} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{J}_2$)

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \cdot (a - x)^2 - k_2 \cdot \left(\frac{x}{2}\right)^2 \quad (1.5.7)$$

$$\frac{x_{\infty}^2}{4(a - x_{\infty})^2} = \frac{k_1}{k_2} = K \quad (1.5.8)$$

1.6. Lygiagrečiosios reakcijos

Lygiagrečiosios reakcijos yra tokios, kurios vienu metu vyksta keliomis skirtingomis kryptimis, susidarant atitinkamai keliems skirtingiems reakcijos produktams.

Pirmojo laipsnio lygiagrečiosios reakcijos $A \rightarrow B (k_1)$, $A \rightarrow C (k_2)$.

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

(1.6.1)

Integruodami gauname:

$$\ln \frac{a}{a-x} = (k_1 + k_2) \cdot t \quad (1.6.2)$$

$$a - x = a \cdot e^{-(k_1+k_2)t} \quad (1.6.3)$$

Naudojant šias lygtis, galima nustatyti greičių konstantų sumą ($k_1 + k_2$). Šių konstantų santykį galima rasti, nustatius produktų B ir C kaupimosi greitį:

$$\frac{c_B}{c_C} = \frac{k_1}{k_2} \quad (1.6.4)$$

Tokiu būdu, turint sumą ir santykį, galima rasti kiekvieną konstantą atskirai. Bendresniu atveju, turint n lygiagrečių pirmojo laipsnio reakcijų,

$$\ln \frac{a}{a-x} = (k_1 + k_2 + \dots + k_n) \cdot t \quad (1.6.5)$$

turėsime:

$$c_B : c_C : \dots : c_N = k_1 : k_2 : \dots : k_n \quad (1.6.6)$$

Pavyzdys. Nitrinant fenolį, vyksta trys lygiagrečios pirmojo laipsnio reakcijos, susidarant orto-, meta- ir para-nitrofenoliams. Nustatyta $c_o : c_m : c_p = 59,2 : 3,3 : 37,5 = k_o : k_m : k_p$.

1.7. Nuosekliosios reakcijos

Dauguma reakcijų vyksta keliomis nuosekliomis stadijomis. Tai tokios reakcijos, kurios sudarytos iš kelių atskirų stadijų, vykstančių viena paskui kitą.

Nagrinėsime reakciją $A \rightarrow B \rightarrow C$, kurios greičio konstantos k_1 ir k_2 .

Momentu t $[A] = a - x$, $[B] = x - y$, $[C] = y$.

Taikant pagrindinį kinetikos dėsnį ir nepriklausomumo principą, turime:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \cdot (a - x) \quad \frac{dy}{dt} = k_2 \cdot (x - y) \quad (1.7.1)$$

Iš pirmosios išraiškos seka:

$$x = a \cdot (1 - e^{-k_1 t}) \quad (1.7.2)$$

Įstačius į antrąją išraišką ir integravus, gaunama:

$$y = a \left(1 + \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_2 t} - \frac{k_2}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_1 t} \right) \quad (1.7.3)$$

Iš (1.7.3) seka: 1) kai $t = 0$, $y = 0$; 2) kai $t \rightarrow \infty$, $y \rightarrow a$.
Tarpiniam produktui

$$x - y = \frac{ak_1}{k_2 - k_1} \cdot (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (1.7.4)$$

Šios lygties paprasčiausiu atveju, kai $k_1 = k_2 = k$

$$x - y = a \cdot k \cdot t \cdot e^{-kt} \quad (1.7.5)$$

Iš (1.7.5) seka, kad tarpinio produkto koncentracija ($x - y$) pereina per maksimumą: esant mažam t , eksponentė $\cong 1$, ir ($x - y$) tiesiai proporcinga laikui; esant dideliame t , eksponentė $\rightarrow 0$, ir ($x - y$) $\rightarrow 0$. Laikas, per kurį pasiekiamas didžiausia tarpinio produkto koncentracija

$$t_{\max} = \frac{1}{k} \quad (1.7.6)$$

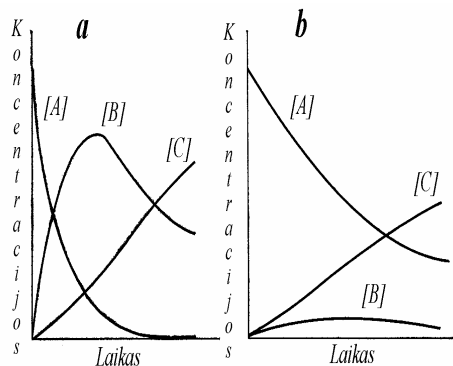
Bendresniu atveju iš lygties (1.7.4) taip pat galima rasti, kad tarpinio produkto koncentracija ($x - y$) pereina per maksimumą. Kai $t = 0$, o taip pat kai $t \rightarrow \infty$, tarp. produkto koncentracija yra nulinė, bet tarpinėms t reikšmėms ($x - y$) > 0 . Šiuo atveju

$$t_{\max} = \frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2 - k_1} \quad (1.7.7)$$

Ištačius t_{\max} išraišką pagal (1.7.7) į (1.7.3), galima gauti sudėtingą išraišką maksimaliai tarpinio produkto koncentracijai. Yra įdomūs du kraštutiniai atvejai.

1. $k_1 \gg k_2$. Tada $(x - y)_{\max} \cong a$. Taigi, kai pirmoji stadija žymiai greitesnė, tarpinio produkto koncentracija daugmaž lygi pradinės medžiagos koncentracijai.
2. $k_2 \gg k_1$. Tarpinis produktas nestabilus, vos susidaręs reaguoja toliau antroje reakcijoje. Tada $(x - y)_{\max} \cong ak_1/k_2$, t.y. tarpinio produkto koncentracija yra labai maža.

Reagentų, tarpinių medžiagų ir reakcijos produktų koncentracijų kitimas laike pavaizduotas pav. 1.4.

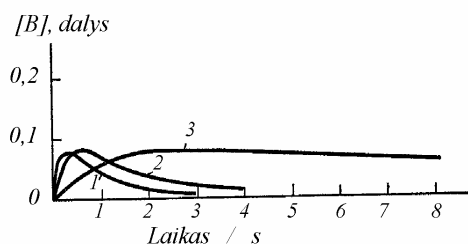


Pav. 1.4. Dviejų nuosekliųjų pirmojo laipsnio reakcijų $A \rightarrow B \rightarrow C$ komponentų kinetinės kreivės: **a** – kai $k_1=10k_2$, **b** – kai $k_1=0,1k_2$.

Santykinai nestabiliam tarpiniam produktui, kai $k_2 > k_1$,

$$\frac{[B]}{[A]} = \frac{x-y}{a-x} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} \quad (1.7.8)$$

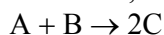
Šiuo atveju yra pasiekiamas pastovus tarpinio ir pradinio produktų koncentracijų santykis – pereinamoji pusiausvyra. Esant pastoviam greičio konstantų santykiui k_2/k_1 , pereinamoji pusiausvyra pasiekama per tam tikrą laiką, priklausomą nuo tų konstantų dydžio (pav. 1.5).



Pav. 1.5. Tarpinio produkto koncentracijos kitimas, esant pastoviam santykiui $k_2/k_1=10$, kai: 1 – $k_1=1, k_2=10 \text{ s}^{-1}$; 2 – $k_1=0,5, k_2=5 \text{ s}^{-1}$; 3 – $k_1=0,1, k_2=1 \text{ s}^{-1}$.

1.8. Stacionariųjų koncentracijų metodas

Patogus taikyti sudėtingoms reakcijoms. Tarkime, reakcija



vyksta keliomis stadijomis, susidarant dviems tarpiniams produktams M_1 ir M_2 :

- 1) $A \rightarrow 2M_1$ k_1
- 2) $M_1 + B \rightarrow C + M_2$ k_2
- 3) $M_2 + A \rightarrow C + M_1$ k_3
- 4) $M_1 + M_1 \rightarrow A$ k_4

Stabiliųjų reakcijos komponentų koncentracijų kitimo greičių išraiškos yra sekančios:

$$\begin{aligned} -\frac{d[A]}{dt} &= k_1 \cdot [A] + k_3 \cdot [M_2] \cdot [A] - k_4 \cdot [M_1]^2 \\ -\frac{d[B]}{dt} &= k_2 \cdot [M_1] \cdot [B] \\ +\frac{d[C]}{dt} &= k_2 \cdot [M_1] \cdot [B] + k_3 \cdot [M_2] \cdot [A] \end{aligned} \quad (1.8.1)$$

Analogiškai, tarpinių produktų koncentracijų kitimo greičio išraiškos:

$$\frac{d[M_1]}{dt} = 2k_1 \cdot [A] - k_2 \cdot [M_1] \cdot [B] + k_3 \cdot [M_2] \cdot [A] - 2k_4 \cdot [M_1]^2$$

$$\frac{d[M_2]}{dt} = k_2 \cdot [M_1] \cdot [B] - k_3 \cdot [M_2] \cdot [A]$$

(1.8.2)

Tarkime, tarpinių komponentų koncentracijos reakcijos eigoje yra mažos. Tada

$$[A_0] - [A] = [C]/2 \quad \text{ir} \quad [B_0] - [B] = [C]/2$$

(1.8.3)

Diferencijuojant šias lygtis pagal laiką, gaunama:

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{2} \cdot \frac{d[C]}{dt}$$

(1.8.4)

Į (1.8.4) lygtis įstačius $d[A]/dt$ ir $d[C]/dt$ išraiškas iš (1.8.1), galima gauti:

$$k_1 \cdot [A] + k_3 \cdot [M_2] \cdot [A] - k_4 \cdot [M_1]^2 = \frac{k_2 \cdot [M_1] \cdot [B]}{2} + \frac{k_3 \cdot [M_2] \cdot [A]}{2}$$

arba:

$$2k_1 \cdot [A] - k_2 \cdot [M_1] \cdot [B] + k_3 \cdot [M_2] \cdot [A] - 2k_4 \cdot [M_1]^2 = 0.$$

Sutinkamai su (1.8.2), pastarosios lygties kairioji pusė lygi $d[M_1]/dt$. Taigi,

$$\frac{d[M_1]}{dt} = 0$$

(1.8.5)

Analogiškai, į (1.8.4) lygtį įstačius reikšmes iš (1.8.1), gaunama:

$$k_2 \cdot [M_1] \cdot [B] = \frac{k_2 \cdot [M_1] \cdot [B]}{2} + \frac{k_3 \cdot [M_2] \cdot [A]}{2}$$

arba:

$$k_2 \cdot [M_1] \cdot [B] - k_3 \cdot [M_2] \cdot [A] = 0$$

t.y. sutinkamai su (1.8.2):

$$\frac{d[M_2]}{dt} = 0$$

(1.8.6)

Lygtys (1.8.5) ir (1.8.6) yra svarbios stacionarumo sąlygos. Naudojant jas, t.y. prilyginant nuliui tarpinių produktų susidarymo greičius, galima išreikšti tų produktų koncentracijas per lengvai analizuojamųjų medžiagų koncentracijas, ir po to statyti jas į tiriamosios

reakcijos greičio išraišką. Tokią gautąją išraišką galima lyginti su reakcijos empirine greičio lygtimi, ir spręsti apie tariamojo mechanizmo tinkamumą tiriamajai reakcijai.

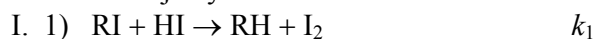
Metodo taikymo pavyzdys. Dujų fazėje vykstanti reakcija $RI + HI \rightarrow RH + I_2$. Anksčiau manyta, kad ji yra antrojo laipsnio paprastoji reakcija:

$$\frac{d[I_2]}{dt} = k_{II} \cdot [RI] \cdot [HI] \quad (1.8.7)$$

Tačiau, pasirodė, kad k_{II} priklauso nuo $[HI]$. Eksperimentiškai yra nustatyta greičio lygtis:

$$\frac{d[I_2]}{dt} = \left(k' + \frac{k''}{[HI]_0} \right) \cdot [RI] \cdot [HI] \quad (1.8.8)$$

Prielaida: reakcija vyksta dviem mechanizmais. Vienas jų – paprastoji reakcija



Kitas mechanizmas yra kelių stadijų:



Laisvasis radikalas R ir jodo atomas I yra aktyvūs tarpiniai produktai, kurių susidarymo greitis daug mažesnis už jų reagavimo greitį, t.y. jų stacionarios koncentracijos yra labai mažos. Todėl galima tarti, kad

$$\frac{d[R]}{dt} = \frac{d[I]}{dt} = 0$$

Tarpiniams produktams galima užrašyti kinetines lygtis:

$$\frac{d[I]}{dt} = k_2 \cdot [RI] + k_3 \cdot [R] \cdot [HI] + k_4 \cdot [R] \cdot [I_2] - 2k_5 \cdot [I]^2 \cdot [M] = 0 \quad (1.8.9)$$

$$\frac{d[R]}{dt} = k_2 \cdot [RI] - k_3 \cdot [R] \cdot [HI] - k_4 \cdot [R] \cdot [I_2] = 0 \quad (1.8.10)$$

Sudedant šias dvi lygtis, gauname:

$$k_2 \cdot [RI] = k_5 \cdot [I]^2 \cdot [M] \quad (1.8.11)$$

iš kur galima išreikšti jodo atomų stacionarią koncentraciją:

$$[I] = \sqrt{\frac{k_2 \cdot [RI]}{k_5 \cdot [M]}}$$
(1.8.12)

Be to, iš (1.8.10) galima gauti išraišką stacionariai $[R]$:

$$[R] = \frac{k_2 \cdot [RI]}{k_3 \cdot [HI] + k_4 \cdot [I_2]}$$
(1.8.13)

Tokiu būdu gaunamos lygtys, išreiškiančios nestabilių tarpinių produktų stacionarias koncentracijas per pradinių ir galutinių komponentų koncentracijas, kurios gali būti lengvai nustatomos eksperimentiškai. Tai yra vienas pagrindinių rezultatų.

Be to, galima gauti išraišką pagrindinės reakcijos greičiui pagal abu mechanizmus:

$$\frac{d[I_2]}{dt} = k_1 \cdot [RI] \cdot [HI] - k_4 \cdot [R] \cdot [I_2] + k_5 \cdot [I]^2 \cdot [M]$$

Į šią lygtį įstačius $[R]$ iš (1.8.13), o taip pat tarus, kad vienatipių reakcijų greičių konstantos apytikriai lygios: $k_3 \cong k_4$, bei kad reakcijos bėgyje $[HI]$ ir $[I_2]$ suminė koncentracija nekinta ir yra lygi $[HI]_0$, gauname galutinę išraišką

$$\frac{d[I_2]}{dt} = \left(k_1 + \frac{k_2}{[HI]_0} \right) \cdot [RI] \cdot [HI]$$

kuri sutampa su empirine lygtimi (1.8.8).

2. Cheminės kinetikos teorija

2.1. Temperatūros įtaka reakcijų greičiui; aktyvacijos energija

Keliant reakcinės terpės temperatūrą, dauguma reakcijų greitėja. Yra žinoma empirinė (Vant-Hofa) taisyklė:

pakėlus temperatūrą 10 °C, dauguma cheminių reakcijų pagreitėja 2-4 kartus.

Iš šios taisyklės seka, kad, pakėlus temperatūrą 100 K, reakcija pagreitėja apytikriai $3^{10} \approx 60\,000$ kartų.

Reakcijos greičio priklausomybę nuo temperatūros tiksliau nustato Arenijaus empirinė lygtis, galiojanti dideliame skaičiui reakcijų:

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + C \quad (2.1.1)$$

Šioje lygtyje k yra reakcijos greičio konstanta, T – absoliutinė temperatūra, A ir B – empiriniai koeficientai.

Ta pati lygtis gali būti užrašyta ir kitokia forma:

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

kur k_0 yra priešeksponentinis daugiklis, E – aktyvacijos energija.

Tarkime, reakcijos $A \rightarrow B$ greitis

$$\frac{d[B]}{dt} = k \cdot [A] \quad (2.1.2)$$

kur k – greičio konstanta, priklausanti nuo temperatūros.

Arenijaus padarytos prielaidos:

- reaguoti gali ne visos molekulės, o tik tos, kurios yra aktyviojoje modifikacijoje;
- aktyviosios modifikacijos susidarymas yra grįžtamasis procesas, jos koncentracija visada atitinka termodinaminei pusiausvyrai;
- aktyviosios modifikacijos koncentracija visuomet yra maža reagentų atžvilgiu, todėl

$$K = \frac{[A_{akt}]}{[A]}$$

arba

$$[A_{akt}] = K \cdot [A] \quad (2.1.3)$$

Todėl reakcijos greitį galima išreikšti tokiu būdu:

$$\frac{d[B]}{dt} = const \cdot [A_{akt}] = const \cdot K \cdot [A]$$

Tokiu būdu,

$$k = \text{const} \cdot K$$

(2.1.4)

Pastarąją išraišką logaritmuojant ir diferencijuojant pagal T, gauname:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{d \ln K}{dT}$$

(2.1.6)

Iš termodinamikos yra žinomos Vant-Hofa izobaros ir izochoros lygtys:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$$

(2.1.7)

Šią lygtį galima pritaikyti aktyviosios modifikacijos pusiausvyros konstantai:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E_A}{RT^2}$$

(2.1.8)

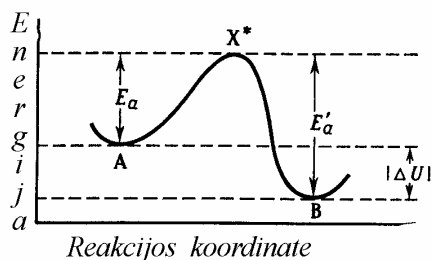
Todėl (2.1.6) lygties dešinę pusę galima pakeisti išraiška iš (2.1.8):

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2}$$

(2.1.9)

- Arenijaus lygtis diferencinėje formoje. E_A yra 1 molio aktyvios formos susidarymo šiluma, arba *aktyvacijos energija*.

Reakcijos aktyvacijos energetinė schema pavaizduota pav. 2.1.



Pav. 2.1. Elementariosios grįžtamosios reakcijos $A \leftrightarrow B$ aktyvacijos proceso schema. Pažymėjimai: A ir B – pradinė ir galutinė būsenos, X^* – tarpinė būseną, E_a – tiesioginės reakcijos ($A \rightarrow B$) aktyvacijos energija, E'_a – atbulinės reakcijos ($B \rightarrow A$) aktyvacijos energija, ΔU – vidinės energijos pokytis.

Integravę (2.1.9), laikydami E_A pastoviu dydžiu, gauname:

$$\ln k = -\frac{E_A}{RT} + C$$

(2.1.10)

Palyginus (2.1.10) su Arenijaus empirine lygtimi (2.1.1), turime: $B = E_A / R$.

$$B = \frac{E_A}{R}$$

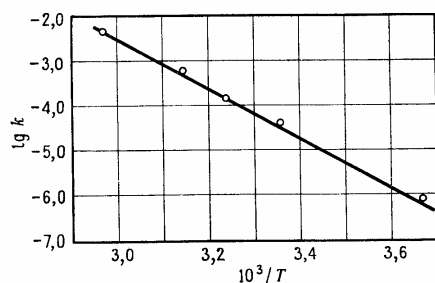
Antilogaritmuodami (2.1.10), gauname:

$$k = e^{\left(-\frac{E_A}{RT} + C\right)} = e^C \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (2.1.11)$$

Pažymėję $e^C = A$, gauname eksponentinę Arenijaus lygties formą:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (2.1.12)$$

Aktyvacijos energijos nustatymui eksperimentiškai gauta k priklausomybė nuo T pavaizduojama koordinatėse ($\ln k$, $1/T$) ir E_A apskaičiuojama iš gautos tiesės nuolinkio (pav. 2.2).



Pav. 2.2. Greičio konstantos priklausomybė nuo $1/T$ azoto oksido N_2O_5 skilimo reakcijai. Iš šio grafiko galima apskaičiuoti Arenijaus aktyvacijos energiją.

Aktyvacijos energija yra labai svarbi reakcijos kinetinė charakteristika, įgalinanti apskaičiuoti reakcijos greičio konstantą bet kurioje temperatūroje, jei yra žinome greičio konstanta kurioje nors vienoje temperatūroje.

2.2. Aktyviųjų dūžių teorija. Bimolekulinės reakcijos

Aktyviųjų dūžių teorija remiasi kinetine dujų teorija. Yra laikoma, kad reaguojančių medžiagų molekulės nuolat chaotiškai juda reakcinėje terpėje, o jų vidutinis judėjimo greitis (tuo pačiu ir jų energija) yra susijusi su terpės temperatūra.

Prielaida: reakcijos greitis turėtų būti proporcingas reaguojančių molekulių dūžių skaičiui

$$v = q \cdot 2 \cdot D^2 \cdot \sqrt{\frac{\pi \cdot RT}{M}} \cdot n^2 \quad (2.2.1)$$

kur q – proporcingumo koeficientas, D – molekulių skersmuo, n – koncentracija [molekulių skaičius 1 cm^3], M – molekulinė masė.

Tai – lygtis, tinkanti bimolekulinėms tapačių molekulių reakcijoms. Ji išreikštų reakcijos greitį, jei visi dūžiai vestų prie reakcijos. Iš tiesų daugumai reakcijų taip nėra, $q \cong 10^{-15} \div 10^{-20}$. Ne visi dūžiai sukelia reakciją. Yra kelios priežastys. Viena jų – molekulių tinkamos orientacijos būtinybė dūžio metu (sterinis faktorius). Bet pagrindinė priežastis –

aktyvacijos energija. Reakciją sukelia net bet kurių molekulių dūžiai, o tik tų, kurios turi dūžio metu pakankamą energiją:

$$z_E = z \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (2.2.2)$$

kur z – bendras dūžių skaičius, z_E – dūžių tarp molekulių, turinčių energiją E , skaičius. Iš to:

$$\frac{z_E}{z} = e^{-\frac{E}{RT}} = q \quad (2.2.3)$$

kur q turi tą pačią prasmę, kaip ir lygtyje (2.2.1)

Todėl

$$v = 2 \cdot D^2 \cdot \sqrt{\frac{\pi \cdot RT}{M}} \cdot n^2 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (2.2.4)$$

Tikslinga nagrinėti reakcijos greičio konstantą

$$v = k \cdot n^2$$

$$k = 2 \cdot D^2 \cdot \sqrt{\frac{\pi \cdot RT}{M}} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} = z_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (2.2.5)$$

kur z_0 – dūžių skaičius esant vienetinei koncentracijai, E – tikroji aktyvacijos energija, skirtingai nuo empirinės Arenijaus aktyvacijos energijos. Lygtis (2.2.5) labai panaši į Arenijaus lygtį

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

Sąryšis tarp Arenijaus E_A ir E pagal (2.2.5) lygtį:

$$E_A = E + \frac{RT}{2}$$

Paprastai laikoma $E_A \cong E$.

Apskaičiuota z_0 reikšmė yra $10^{12} - 10^{13} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Reakcijos su tokia z_0 yra normalios. Kai kurioms reakcijoms z_0 būna 1-3 eilėmis didesnės (“greitos reakcijos”), dažniausia dėl to, kad dalis molekulės energijos būna pasiskirstę pagal kitus laisvės laipsnius (pvz., vibracinį), šalia translacinio. “Lėtosis” reakcijos, kurių z_0 mažesnis, sąlygotos sterinio, arba tikimybinio, faktoriaus P . Pagrindinė dūžių teorijos lygtis:

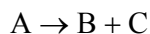
$$k = P \cdot z_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (2.2.6)$$

2.3. Aktyviųjų dūžių teorija. Monomolekulinės reakcijos

Šių reakcijų elementariame akte dalyvauja tik viena molekulė. Reakcijos metu molekulių skaičiaus N kitimas laike vyksta pagal pirmojo laipsnio kinetinę lygtį:

$$N = N_0 \cdot e^{-kt} \quad (2.3.1)$$

Pagrindinis klausimas – aktyvacijos energijos šaltinis. Pagal Lindemano schemą aktyvacija vyksta bimolekuliųjų dūžių metu. Monomolekulinė reakcija



vyksta keliomis stadijomis:

- | | | | |
|-----|-----------------------------|-------|----------------------|
| (1) | $A + A \rightarrow A^* + A$ | k_1 | aktyvacijos procesas |
| (2) | $A^* \rightarrow B + C$ | k_2 | skilimas |
| (3) | $A^* + A \rightarrow A + A$ | k_3 | dezaktyvacija |

Tokiai sekai, sutinkamai su stacionarių koncentracijų metodu:

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1 \cdot [A]^2 - k_2 \cdot [A^*] - k_3 \cdot [A^*] \cdot [A] = 0 \quad (2.3.2)$$

$$[A^*] = \frac{k_1 \cdot [A]^2}{k_2 + k_3 \cdot [A]} \quad (2.3.3)$$

A^* skilimo greitis yra (2.3.2) reakcijos greitis:

$$\frac{d[A]}{dt} = k_2 \cdot [A^*] \quad (2.3.4)$$

Iš šią lygtį įstačius A^* koncentraciją iš (2.3.3), gaunama greičio išraiška:

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot [A]^2}{k_2 + k_3 \cdot [A]} \quad (2.3.5)$$

Iš pastarosios lygties (2.3.5) seka, kad reakcijos laipsnis yra tarpinis tarp 1 ir 2. Du kraštutiniai atvejai:

- Didelė $[A]$. Tada dezaktyvacijos greitis $k_3[A^*][A]$ gali būti daug didesnis už skilimo greitį $k_2[A^*]$, t.y.

$$k_3 \cdot [A] \gg k_2$$

ir (2.3.5) lygtis transformuojasi į pirmojo laipsnio lygtį:

$$\frac{d[A]}{dt} = k_1 \cdot k_2 \cdot [A] = k_1 \cdot [A] \quad (2.3.6)$$

2. Maža $[A]$. Tada reakcijos (2.3.2) greitis $k_2[A^*]$ gali būti daug didesnis už dezaktyvacijos greitį $k_3[A^*][A]$, t.y.

$$k_2 \gg k_3 \cdot [A]$$

ir (2.3.5) lygtis transformuojasi į antrojo laipsnio lygtį:

$$\frac{d[A]}{dt} = k_1 \cdot [A]^2 \quad (2.3.7)$$

Lindemano teorijos patvirtinimas dujinėms reakcijoms: esant mažai $[A]$, reakcija pagreitėja pridėjus inertinių (nereaguojančių) dujų, kurios dūžių metu padeda atsirasti A^* .

Lindemano teorijos trūkumas: apskaičiuotosios ikieksponentinio koeficiento reikšmės yra apie 10^5 kartų mažesnės už eksperimentines. Todėl yra sukurta kitų teorijų. Viena jų – Kasselio teorija. Molekulė traktuojama kaip harmoninių osciliatorių visuma, kurioje vienu svyravimų energija gali būti perduodama kitiems svyravimams, o reakcija (jungties nutrūkimas) įvyksta kai ant tos jungties sukaupiama pakankama energija.

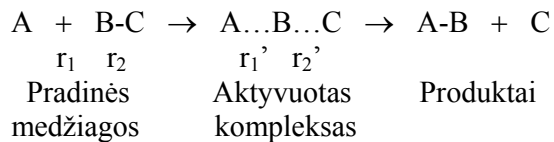
$$k \approx \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon} \right)^{s-1}$$

kur ε - bendra energija, pasiskirsčiusi per visus osciliatorius, ε_0 – mažiausia energija, reikalinga reakcijai įvykti, s – osciliatorių skaičius molekulėje.

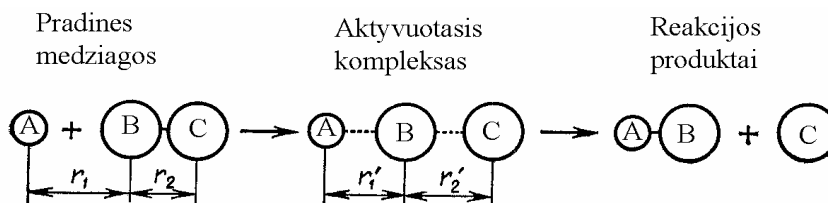
2.4. Aktyvuotojo komplekso (pereinamosios būsenos) teorija. Potencinės energijos paviršius

Pagrindinė teorijos idėja: reakcijos metu pradinė atomų konfiguracija pereina į galutinę, tolydžiai kintant tarpatominiam atstumams. Bet kuri cheminė reakcija vyksta susidarant tam tikram aktyvuotajam kompleksui (pereinamajai būsenai), kuri vėliau skyla susidarant reakcijos produktams.

Panagrinėkime reakciją

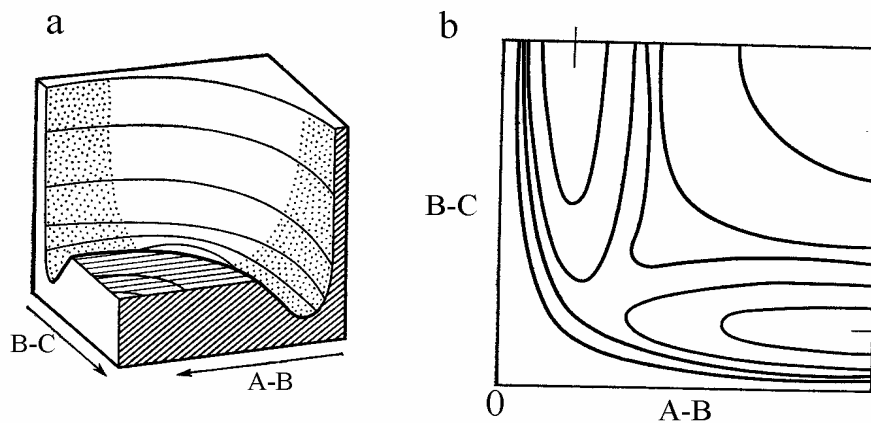


Reakcijos metu atstumas tarp A ir B-C (r_1) mažėja, o atstumas B-C (r_2) didėja. Susidaro tarpinė konfigūracija (aktyvuotas kompleksas) $A\dots B\dots C$, kuriame jungtis B-C susilpnėjusi, bet dar nenutraukta, o jungtis A-B jau pradeda susidaryti (pav. 2.3).

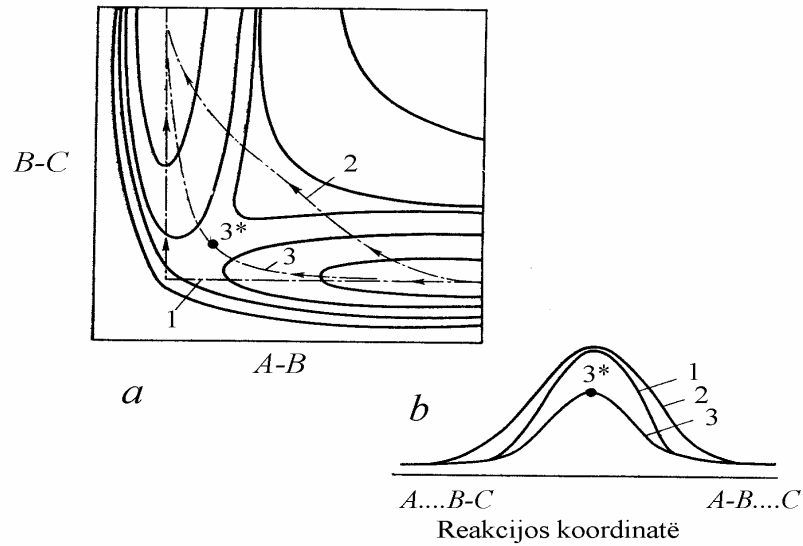


Pav. 2.3. Reakcija tarp atomo A ir dviatomės molekulės A-B vyksta tolydžiai kintant tarpominiams atstumams.

Reakcijos potencinės energijos paviršius pavaizduotas pav. 2.4, o skirtingos reakcijos trajektorijos – pav. 2.5.



Pav. 2.4. Potencinės energijos paviršius (a) ir atitinkama kontūrinė diagrama (b) atomo A ir dviatomės molekulės B-C reakcijai.



Pav. 2.5. **a** – skirtingos trajektorijos (1, 2, 3), **b** – atitinkami reakcijos profiliai. Pažymėjimas 3* atitinka trajektorijos 3 pereinamajai būsenai.

2.5. Aktyvuotojo kompleksio (pereinamosios būsenos) teorija. Pagrindinė lygtis

Greičio konstanta

$$k = \kappa \cdot \frac{RT}{Nh} \cdot K^* \quad (2.5.1)$$

kur κ - transmisijos koeficientas, tikimybė akt. kompleksui suskilti į produktus (gali būti tarp 0 ir 1), K^* - akt. kompleksio pusiausvyros konstanta.
Reakcijos izotermos lygtis termodinamikoje:

$$-\Delta G = RT \cdot \ln K^*$$

iš kur:

$$K^* = e^{-\frac{\Delta G}{RT}} \quad (2.5.2)$$

Įstačius (2.5.2) į (2.5.1), gaunama:

$$k = \kappa \cdot \frac{RT}{Nh} \cdot e^{-\frac{\Delta G}{RT}} \quad (2.5.3)$$

Kadangi

$$\Delta H^* = \Delta G^* + T \cdot \Delta S^*$$

t.y.

$$-\Delta G^* = -\Delta H^* + T \cdot \Delta S^*$$

turime:

$$k = \kappa \cdot \frac{RT}{Nh} \cdot e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta S^*}{R}} \quad (2.5.4)$$

Esant pastoviam slėgiui,

$$E_A = -\Delta H^* + RT$$

Kadangi $RT \ll E_A$, turime:

$$k = \kappa \cdot \frac{RT}{Nh} \cdot e^{-\frac{E^*}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta S^*}{R}} \quad (2.5.5)$$

Tai – pagrindinė aktyvuotojo komplekso teorijos lygtis.

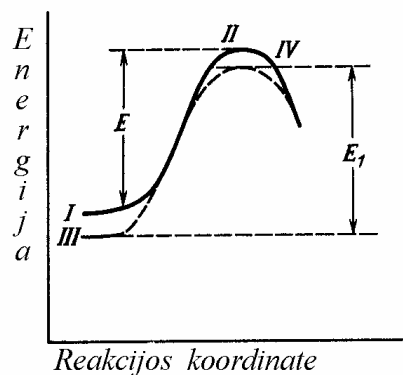
Lygtis panaši į atitinkamą lygtį dūžių teorijoje, tik prisideda entropinis narys. Jei $\Delta S^* = R$, šis narys dingsta iš (2.5.5). Taigi, kai aktyvacijos entropija labai maža, ikieksponentinis daugiklis atitinka normaliajai reakcijai, t.y. $z = 2,8 \cdot 10^{14} \text{ cm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$.

Jei $\Delta S^* \gg 0$, tai $e^{\Delta S^*/R} \gg 1$, ir priešeksponentinis daugiklis bus didesnis už įprastą. Tai – “greitosios” reakcijos. Atvirkščiai, jei $\Delta S^* \ll 0$, tai $e^{\Delta S^*/R} \ll 1$, priešeksponentinis daugiklis yra mažas, atitinkantis “lėtoms” reakcijoms. Entropinis narys atitinka sterinį koeficientą dūžių teorijoje.

3. Įvairių reakcijų kinetiniai aspektai

3.1. Reakcijų tirpaluose ypatumai

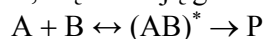
Tirpaluose reagentai ir aktyvuotieji kompleksai yra solvatuoti. Solvatuotų dalelių energija yra sumažėjusi. Jei reagentai yra solvatuojami stipriau už aktyvuotąjį kompleksą, aktyvacijos barjeras padidėja, ir reakcija vyksta lėčiau. Ir atvirkščiai (pav. 3.1).



Pav. 3.1. Solvatacijos įtaka aktyvacijos energijai. *I* – nesolvatuoti reagentai, *II* – nesolvatuotas aktyvusis kompleksas, *III* – solvatuoti reagentai, *IV* – solvatuotas aktyvusis kompleksas; *E* – aktyvacijos energija nesant solvatacijos, *E₁* – aktyvacijos energija esant solvatacijai.

Tirpiklio įtaka mono- ir bimolekulinių reakcijų greičiui

Daugumos monomolekulinių reakcijų greičiai tirpaluose yra panašaus dydžio kaip ir dujinėje fazėje. Priešingai, dauguma bimolekulinių reakcijų žymiai pagreitinėja tirpaluose. Be to, šių reakcijų greičiai priklauso nuo tirpiklio. Bimolekulinei reakcijai



(3.1.1)

greičio konstanta pagal aktyvuotojo komplekso teoriją:

$$k = \kappa \cdot \frac{RT}{Nh} \cdot K^*$$

(3.1.2)

Tirpaluose K^* keičiama į K_a^* , nes koncentracijos keičiamos aktingumais. Aktingumai

$$a = \gamma c, \text{ kur } \gamma - \text{aktingumo koeficientas}$$

Todėl

$$K^* = K_a^* \cdot \frac{\gamma_A \cdot \gamma_B}{\gamma^*}$$

(3.1.3)

ir

$$k = \kappa \cdot \frac{RT}{Nh} \cdot K_a^* \cdot \frac{\gamma_A \cdot \gamma_B}{\gamma^*}$$

(3.1.4)

Idealiu atveju, kai visi $\gamma = 1$,

$$k_0 = \kappa \cdot \frac{RT}{Nh} \cdot K_a^* \quad (3.1.5)$$

Lyginant (3.1.4) su (3.1.3), gaunama Brenstedo-Bjerumo lygtis, susiejanti greičio konstantas realioje (k) ir idealioje (k_0) sistemose:

$$k = k_0 \cdot \frac{\gamma_A \cdot \gamma_B}{\gamma^*} \quad (3.1.6)$$

Laikant kad visi aktingumo koeficientai (3.1.6) yra apylygiai, galima išvesti, kad tirpaluose bimolekulinė reakcija turi vykti γ kartų greičiau, negu dujų fazėje.

Monomolekulinei reakcijai



(3.1.6) lygtis virsta:

$$k = k_0 \cdot \frac{\gamma_A}{\gamma^*} \quad (3.1.7)$$

Laikant abu akt. koeficientus (3.1.7) apylygiais, gauname, kad tirpale monomolekulinių reakcijų greičiai nedaug skiriasi nuo atitinkamų dujų fazės reakcijų greičių.

Druskiniai efektai

Tarkime, reakcijoje (3.1.1) reagentai A ir B yra jonai. Sutinkamai su Debajaus-Hiukelio teorija, praskiestiems tirpalams esant normaliai temperatūrai jų akt. koeficientai priklauso nuo jų krūvių bei tirpalo joninės jėgos:

$$\lg \gamma = -0,509 \cdot z^2 \cdot \sqrt{I} \quad (3.1.8)$$

Logaritmuojant (3.1.6), atsižvelgiant į (3.1.8), gaunama:

$$\lg k = \lg k_0 + \lg \frac{\gamma_A \cdot \gamma_B}{\gamma^*} = \lg k_0 - 0,509 \cdot \sqrt{I \cdot (z_A^2 + z_B^2 - z^{*2})} \quad (3.1.9)$$

kur $z^* = z_A + z_B$

Suprastinus gauname:

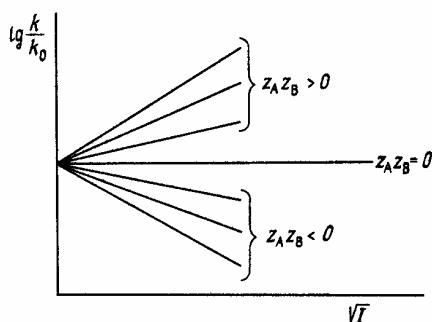
$$\lg k = \lg k_0 + 1,018 \cdot z_A \cdot z_B \cdot \sqrt{I} \quad (3.1.10)$$

ir

$$\lg \frac{k}{k_0} = 1,018 \cdot z_A \cdot z_B \cdot \sqrt{I} \quad (3.1.11)$$

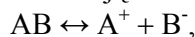
Iš šios lygties seka, kad, didinant joninę jėgą, greitėja reakcija tarp vienarūšius krūvių turinčių dalelių, ir lėtėja reakcija tarp skirtingo ženklo dalelių, o neįkrautoms dalelėms reakcijos greitis nekinta.

Joninė jėga priklauso ne tik nuo reagentų, bet ir nuo kitų pridėtų į tirpalą elektrolitų. Pašalinės pridėtos medžiagos įtaka reakcijos greičiui dėka tirpalo joninės jėgos pakitimo yra **pirminis druskinis efektas** (pav. 3.2).



Pav. 3.2. Tirpalo joninės jėgos įtaka reakcijų greičiui, priklausomai nuo reaguojančių dalelių krūvių.

Antrinis druskinis efektas - kai pridėtasis elektrolitas veikia vieno kurio reagento koncentraciją. Pvz., reagento A^+ , kuris tirpale egzistuoja dėka nepilnos disociacijos



koncentracija tirpale sumažėja pridėjus medžiagos, sugebančios disocijuoti susidarant jonams B^- . Kita vertus, jei reagentas yra medžiaga AB , jos koncentracija padidėja.

Toks reagento koncentracijos padidėjimas arba sumažėjimas sukelia reakcijos pagreitėjimą arba atitinkamai sulėtėjimą.

3.2. Pusiauempirinės koreliacijos

Naudojamos vienatipinių reakcijų apytiksliam greičio skaičiavimui. Jų yra daug.

Hameto lygtis taikoma reakcijoms, kuriose dalyvauja meta- ir parapavadauoti benzeno dariniai RC_6H_4L , kur L – reakcijos centras, t.y. funkcinė grupė, dalyvaujanti reakcijoje, R – pakaitas. Keičiant R , persiskirsto elektroninis tankis molekulėje, kas paveikia reakcinio centro L reakingumą. Pakaito R sugebėjimą atitraukti elektronus iš reakcinio centro nusako pakaito konstanta σ

$$\lg \frac{K_R}{K_0} = \sigma$$

(3.2.1)

kur K_R ir K_0 – benzoinės rūgšties, turinčios pakaitą ir neturinčios jo, disociacijos konstantos.

Kuo labiau yra atitraukiami elektronai nuo $-COOH$ grupės, tuo lengvesnė yra pakeistos benzoinės rūgšties disociacija, ir tuo didesnė σ .

Laikoma, kad elektronų atitraukimo savybė yra būdinga konkrečiam pakaitui, o to įtaka reakcijos greičiui priklauso nuo reakcijos tipo. Benzoinės rūgšties disociacijoje elektroninio tankio atitraukimas lengvina reakciją, bet kitose reakcijose gali sunkinti jų vyksmą. Todėl bendruoju atveju, didinant σ , greičio konstanta gali tiek didėti, tiek ir mažėti. Hameto lygtis:

$$\lg \frac{k_R}{k_0} = \rho \cdot \sigma \quad (3.2.2)$$

Šioje lygtyje k yra atitinkamos greičio konstantos, ρ - reakcijos konstanta, charakterizuojanti molekulės jautrumą pakaitui, turinčiam tam tikrą σ . Minėtoms disociacijos reakcijoms $\rho > 0$, kitoms gali būti $\rho < 0$.

Reakcijos konstanta ρ nepriklauso nuo pakaito konstantos σ . Todėl, nustačius σ reikšmes iš disociacijos reakcijos, galima jas taikyti ir kitoms reakcijoms, jei yra žinoma tų reakcijų ρ .

Kompensacinis efektas. Tirpiklis ar kiti faktoriai gali įtakoti reakciją tokiu būdu, kad padidėjus ΔH^* sumažėja ΔS^* arba atvirkščiai, ir tokiu būdu aktyvacijos laisvoji energija ΔG^* lieka beveik nepakitusi. Pvz., stiprėjant aktyvuotojo komplekso sąveikai su tirpikliu, sumažėja aktyvacijos energija ΔH^* , bet, kadangi kompleksas turi sudėtingesnę struktūrą, sumažėja ΔS^* , ir $\Delta G^* = \Delta H^* - T \Delta S^*$ beveik nesikeičia. Tai yra tiesinė priklausomybė tarp ΔH^* ir ΔS^* .

Brenstedo-Poliani principas. Tai tiesiškumo tarp aktyvacijos energijos ir reakcijos šilumos principas:

$$E = E_0 + \alpha \cdot \Delta H \quad (3.2.3)$$

kur E_0 ir α yra konstantos vieno tipo reakcijoms.

Kita forma:

$$\frac{k}{k_0} = \left(\frac{K}{K_0} \right)^\alpha \quad (3.2.4)$$

3.3. Grandininės reakcijos

Būna paprastosios ir šakotosios.

Paprastosios pvz. $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$. Trys būdingos stadijos.

1. Grandinės pradžia: $\text{Cl}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{Cl}^\bullet$ susidarant reakingiems laisviesiems radikalams.
2. Grandinės augimas: $\text{Cl}^\bullet + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}^\bullet$; $\text{H}^\bullet + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{Cl}^\bullet$;
3. Grandinės nutrūkimas: $2\text{Cl}^\bullet \rightarrow \text{Cl}_2$; $2\text{H}^\bullet \rightarrow \text{H}_2$.

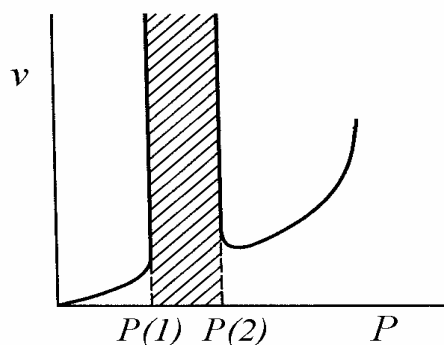
Aktyvios dalelės (pvz., radikalai) susidaro veikiant šviesai, radiacijai, terminio skilimo metu, arba gaunami pridėdant iniciatorių – nestabilių junginių, pvz. peroksidų, arba pridėdant katalizatorių, pvz. aktyvuota platina sukelia reakciją $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^\bullet$.

Grandinės nutrūkimas retai įvyksta dėl aktyviųjų dalelių rekombinacijos, nes to pasėkoje susidariusi molekule turi daug energijos ir gali skilti atgal. Dažniausia dalyvauja trečioji dalelė, kuri sugeria tą energiją, pvz. indo sienelė ar kokios nors pridėtosios inertinės medžiagos: $2\text{H}^\bullet + \text{M} \rightarrow \text{H}_2 + \text{M}$. Dėl to grandininės reakcijos labai priklauso nuo indo tūrio, formos. Medžiagos, stabdančios grandininę reakciją, yra *inhibitoriai*. Pvz., H_2 ir Cl_2 grandininę reakciją stabdo O_2 priemaišos: $\text{H}^\bullet + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2 + \text{O}_2$. Grandinės gali nutrūkti ir dėl aktyviųjų dalelių adsorbcijos ant indo sienelių, pvz. padengus indo sienelės parafinu, grandininės reakcijos žymiai pagreitinėja.

Šakotosios – kai susinaudojant vienai aktyviajai dalelei, atsiranda daugiau nei viena naujos aktyviosios dalelės. Pvz. – vandenilio degimas:

1. Grandinės pradžia: $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{OH}^\bullet$
2. Grandinės augimas: $\text{OH}^\bullet + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}^\bullet$
 $\text{H}^\bullet + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH}^\bullet + \text{O}^\bullet$
 $\text{O}^\bullet + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH}^\bullet + \text{H}^\bullet$
3. Grandinės nutrūkimas: $2\text{H}^\bullet + \text{M} \rightarrow \text{H}_2 + \text{M}$
 $2\text{OH}^\bullet + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$.

Greičio priklausomybė nuo slėgio (pav.). Esant mažam slėgiui, reakcija beveik nevyksta, nes aktyviosios dalelės dažniau gęsta ant indo sienelių, negu reaguoja su dujų molekulėmis. Esant dideliame slėgiui, reakcija vėlgi vyksta silpnai, nes dėl didelės molekulių koncentracijos dažnai vyksta trigubi dūžiai, kurių metu grandinė nutrūksta. Tarpe yra slėgio zona, kur grandinių nutrūkimas tiek ant sienelių, tiek ir trigubų dūžių metu neturi didelės įtakos, ir reakcija gali vykti su sprogiu. Tos zonos ribos yra apatinė ir viršutinė sprogiimo ribos (pav. 3.3).



Pav. 3.3. Grandininės reakcijos greičio priklausomybė nuo slėgio. $P(1)$ ir $P(2)$ – žemutinė ir viršutinė sprogiimo ribos.

Kiekybinė teorija. Aktyviųjų dalelių skaičiaus kitimo greitis

$$\frac{dn}{dt} = n_0 - \frac{n \cdot \beta}{\tau_0} + \frac{n \cdot \delta}{\tau_0}$$

(3.3.1)
kur n – aktyviųjų dalelių skaičius, n_0 – pradinis n , τ_0 – vidutinė aktyviųjų dalelių gyvavimo trukmė, β – grandinės nutrūkimo tikimybė, δ – grandinės augimo tikimybė. Iš čia:

$$n = n_0 \cdot \frac{\tau_0}{\beta - \delta} \cdot \left[1 - e^{-\frac{(\beta - \delta)t}{\tau}} \right] \quad (3.3.2)$$

Kai $(\beta - \delta) > 0$, šakojimasis vyksta rečiau, negu nutrūkimas, ir kai $t \rightarrow \infty$,

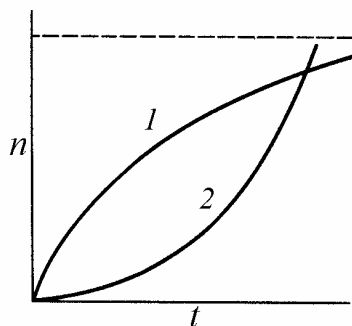
$$n = n_0 \cdot \frac{\tau_0}{\beta - \delta} \quad (3.3.3)$$

t.y. n artėja prie pastovios reikšmės.

Atvirkščiai, kai $(\beta - \delta) < 0$, t.y. kai šakojimasis vyksta dažniau nei nutrūkimas, iš (3.3.2) gauname:

$$n = n_0 \cdot \frac{\tau_0}{\delta - \beta} \cdot \left[e^{+\frac{(\delta - \beta)t}{\tau}} - 1 \right] = A \cdot (e^{\varphi t} - 1) \approx A \cdot e^{\varphi t} \quad (3.3.4)$$

t.y. n eksponentiškai didėja. Abu šie atvejai pavaizduoti grafiškai pav. 3.4.



Pav. 3.4. Aktyviųjų dalelių skaičiaus kitimas: 1 – kai $(\beta - \delta) > 0$, 2 – kai $(\beta - \delta) < 0$.

3.4. Fotocheminės reakcijos

Grotaus-Dreperio (I fotochemijos) dėsnis: *cheminius kitimus sukelia tik absorbuota šviesa.*

Vant-Hofo dėsnis: *pakitusios fotocheminio proceso metu medžiagos kiekis proporcingas absorbuotos šviesos energijai.*

Einšteino kvantinio ekvivalentiškumo (II fotochemijos) dėsnis: *vienas sugertasis šviesos kvantas sukelia vienos molekulės kitimą.*

Bendroji reakcijos kvantinė išeiga γ – suskilusių ar susidariusių reakcijoje molekulių skaičius, padalintas iš sugertų šviesos kvantų skaičiaus.

Dvi fotocheminių reakcijų stadijos: 1. Pirminis fotocheminis procesas, 2. Antrinis fotocheminis procesas.

Pirminis procesas yra šviesos sugėrimas $A \rightarrow A^*$ ir iš karto po to sekantys molekulių kitimai:

1. Fluorescencija $A^* \rightarrow A + h\nu$
2. Dezaktyvacija $A^* + M \rightarrow A + M$
3. Tiesioginė savaimonė disociacija $A^* \rightarrow D_1 + D_2$
4. Disociacija, sukelta dūžio $A^* + M \rightarrow D_1 + D_2 + M$
5. Vidinė izomerizacija $A^* \rightarrow B$
6. Reakcija su kitomis molekulėmis $A^* + B \rightarrow C$

Pirminio proceso kvantinė išeiga γ_1 – disociavusių pirminiame procese molekulių skaičius, padalintas iš sugertų šviesos kvantų skaičiaus.

Didžiausia įmanoma γ_1 reikšmė yra 1. Dažniausias pirminis procesas – disociacija (3).

Antrinis procesas. Jo kvantinė išeiga $\gamma_2 = \gamma / \gamma_1$ - suskilusių ar susidariusių reakcijoje molekulių skaičius, padalintas iš disociavusių pirminiame procese molekulių skaičiaus.

Antriniai procesai:

1. Rekombinacija $D_1 + D_2 + M \rightarrow A + M$
2. Reakcija su kt. molekulėmis, regeneruojant A: $D_1 + B \rightarrow A + C$
3. Negrandininės reakcijos nedalyvaujant A: $D_1 + D_2 \rightarrow B + C$ ir pan.
4. Negrandininės reakcijos dalyvaujant A: $D_1 + A \rightarrow B + C$
5. Grandinės reakcijos nedalyvaujant A: $D_1 + B \rightarrow E + D_2$; $D_2 + C \rightarrow E + D_1$ $\gamma \gg 1$
6. Grandinės reakcijos dalyvaujant A: $D_1 + A \rightarrow B + D_2$; $D_2 + A \rightarrow C + D_1$ $\gamma \gg 1$.

Pirminės kvantinės išeigos nustatymui taikomas Šterno-Folmerio mechanizmas: šviesos sugėrimą I_a procese $A + h\nu \rightarrow A^*$ seka pirminiai procesai:

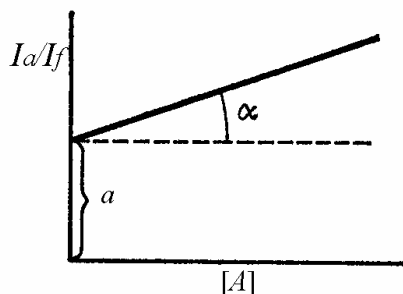
1. Fluorescencija $A^* \rightarrow A + h\nu$ k_1
2. Dezaktyvacija $A^* + A \rightarrow A + A$ k_2
3. Disociacija $A^* \rightarrow D_1 + D_2$ k_3

Naudojant stacionariųjų koncentracijų metodą (I_f – fluorescencijos intensyvumas), gauname:

$$\frac{I_a}{I_f} = 1 + \frac{k_3}{k_1} + [A] \cdot \frac{k_2}{k_1} \quad (3.4.1)$$

Dydis I_a / I_f yra fluorescencijos gesinimas, matuojamas eksperimentiškai.

Atidėjus grafinę I_a / I_f priklausomybę nuo $[A]$, gaunama tiesė, kurios nuolinio tangentas yra k_2/k_1 , o atkarpa, atkertama ordinačių ašyje, yra $(1 + k_3/k_1)$ (pav. 3.5).



Pav. 3.5. Fluorescencijos gesinimo (I_a/I_f) priklausomybė nuo koncentracijos $[A]$.

Iš gautų dydžių galima nustatyti γ_1 :

$$\gamma_1 = \frac{1}{I_a} \cdot \frac{d[I_a]}{dt} = \frac{1}{1 + \frac{k_1 + k_2 \cdot [A]}{k_3}} \quad (3.4.2)$$

3.5. Heterogeninės reakcijos

Heterogeninės reakcijos vyksta ant fazių sąlyčio ribos. Dvi ypatybės:

1. Jų vyksmas priklauso nuo fazių sąlyčio ribos dydžio ir jos būklės, bei nuo fazių judėjimo viena kitos atžvilgiu.
2. Daugiastadijiškumas – pati reakcija, reagentų transportas prie fazių sąlyčio ribos, ir produktų transportas nuo jos. Jei greitį limituoja pati reakcija, ji vyksta *kinetinėje srityje*. Jei limituoja masės transportas, vyksta *difuzinėje srityje*. Kadangi temperatūra turi didesnę įtaką reakcijos greičiui negu difuzijai, didinant temperatūrą reakcija gali pereiti iš kinetinės srities į difuzinę.

Pirmasis Fiko dėsnis:

$$dm = -D \cdot S \cdot \frac{dc}{dx} \cdot dt \quad (3.5.1)$$

iš kur

$$v_d = \frac{dm}{dt} = -D \cdot S \cdot \frac{dc}{dx} \quad (3.5.2)$$

kur dm – perneštos masės pokytis, D – difuzijos koeficientas, S – plotas, dc/dx – koncentracijos gradientas.

Stacionari difuzija – kai koncentracija nesikeičia laike, kinta tik atstume:

$$\frac{dc}{dt} = 0$$

ir

$$\frac{dc}{dx} = a = \text{const}$$

(3.5.3)

Integravę gauname:

$$c = c_0 + a \cdot x \quad (3.5.4)$$

kur c_0 atitinka koordinatei x_0 . Iš čia seka, kad koncentracija kinta tiesiškai difuzijos kryptimi.

Be to,

$$\frac{dc}{dx} = a = \frac{c - c_0}{\delta} \quad (3.5.5)$$

kur δ - baigtinė x reikšmė – difuzinio sluoksnio storis.

Įstačius (3.5.5) į (3.5.2), gaunama stacionarinės difuzijos greičio išraiška:

$$v_d = D \cdot S \cdot \frac{c_0 - c}{\delta} \quad (3.5.6)$$

arba

$$v_d = \beta \cdot (c_0 - c) \quad (3.5.7)$$

kur β - masės pernešimo koeficientas.

Pirmojo laipsnio stacionariai heterogeninei reakcijai, atsižvelgiant kad $v_d = k c$, iš pastarosios lygties turime:

$$c = \frac{\beta \cdot c_0}{k + \beta} \quad (3.5.8)$$

iš kur reakcijos greitis:

$$v = \frac{k \cdot \beta \cdot c_0}{k + \beta} \quad (3.5.9)$$

arba

$$v = \frac{c_0}{\frac{1}{\beta} + \frac{1}{k}} \quad (3.5.10)$$

kur $1/\beta$ - difuzinė varža, $1/k$ – cheminė varža.

Iš (3.5.10) seka, kad, jei $k \gg \beta$, heterogeninės reakcijos greitis $v = \beta c_0$ ir yra nulemiamas β dydžiu. Procesas vyksta difuzinėje srityje.

Atvirkščiai, jei $\beta \gg k$, procesą limituoja cheminė stadija, ir reakcija vyksta kinetinėje srityje.

3.6. Elektronų pernešimo procesai

Elektrono pernašos greičio konstantos kai kurioms reakcijoms:

$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+/3+}$	4,2	$\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+/3+}$	10^{-7}	“
$\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+/3+}$	18	“

Marcus'o teorija

Reakcijos greičio konstanta:

$$k = \kappa \cdot A \cdot e^{-\frac{\Delta G^*}{RT}} \quad (3.6.1)$$

Marcus'o pasiūlyta išraiška laisvajai aktyvacijos energijai:

$$\Delta G^* = \frac{\lambda}{4} \cdot \left(1 + \frac{\Delta G_0}{\lambda} \right)^2 \quad (3.6.2)$$

Šioje lygtyje λ yra reorganizacijos energija. Ji gali būti išreikšta dviejų narių suma:

$$\lambda = \lambda_o + \lambda_i \quad (3.6.3)$$

λ_o ir λ_i yra atitinkamai išorinė ir vidinė reorganizacijos energija. Jų išraiškos:

$$\lambda_o = (\Delta e)^2 \cdot \left(\frac{1}{2a_1} + \frac{1}{2a_2} - \frac{1}{R} \right) \cdot \left(\frac{1}{D_{op}} - \frac{1}{D_{st}} \right) \quad (3.6.4)$$

kur Δe – pernešamas krūvis, a_1 ir a_2 – vieno ir kito jonų dydžiai (tarp kurių vyksta elektrono pernaša), R – atstumas tarp tų jonų, D_{op} ir D_{st} – aplinkos (tirpiklio) optinė ir statinė dielektrinė skverbtis.

$$\lambda_i = \frac{1}{2} \cdot \sum \left(\frac{f_r \cdot f_p}{f_r + f_p} \right) \cdot (\Delta q)^2 \quad (3.6.5)$$

kur f_r ir f_p – jungčių svyravimų, vykstančių reagentė ir produkte, jėgos konstantos, Δq – atomų koordinacių pokytis.

Yra laikoma, kad, vykstant elektrono pernašai tarp dviejų jonų, reorganizacijos energija maždaug lygi abiejų jonų reorganizacijos energijų vidurkiui:

$$\lambda_{12} = \frac{\lambda_{11} + \lambda_{22}}{2}$$

Kintant elektrono pernašos atstumui, kinta Arenijaus lygties priešeksponentinis daugiklis: (3.6.6)

$$\kappa \approx e^{-\beta(r-r_0)} \quad (3.6.7)$$

Paprastai elektronas yra pernešamas atstumu $r_0 = 0,5 - 0,7$ nm
Todėl elektrono pernešimo greičio konstanta priklauso nuo pernešimo atstumo tokiu būdu:

$$k_r = k_0 \cdot e^{-\beta(r-r_0)} \quad (3.6.8)$$

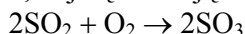
4. Katalizė

4.1. Bendrieji dėsningumai

Katalizė – reakcijos pagreitinimas veikiant pridėtoms į reakcijos terpę medžiagoms – katalizatoriams.

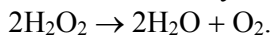
Katalizatorius dalyvauja reakcijoje, sudaro tarpinius junginius su reagentais, bet po reakcijos lieka chemiškai nepakitęs. Atvirkštinis reiškinys – inhibicija – reakcijos sulėtėjimas veikiant tam tikroms medžiagoms – inhibitoriams. Katalitinės reakcijos yra labai paplitę gamtoje, o taip pat dažnai naudojamos pramonėje.

Yra skiriamos trys katalizės rūšys – homogeninė, heterogeninė ir fermentinė. Homogeninėje katalizėje visos reaguojančios medžiagos ir katalizatorius sudaro vieną fazę. Pvz., dujinę reakciją



katalizuoja azoto oksidas NO.

Heterogeninės katalizės reakcijose reaguojančios medžiagos ir katalizatorius sudaro skirtingas fazes, o pati reakcija vyksta fazių skyrimo riboje. Pvz., skysto vandenilio peroksido skilimas vyksta ant platinos paviršiaus (katalizatoriaus):



Fermentines reakcijas katalizuoja sudėtingi baltyminės kilmės katalizatoriai - fermentai.

Katalitinės reakcijos dar yra skirstomos pagal reagentų sąveikos su katalizatoriumi pobūdį – rūgštinė-bazinė katalizė, oksidacijos-redukcijos katalizė, ir pan.

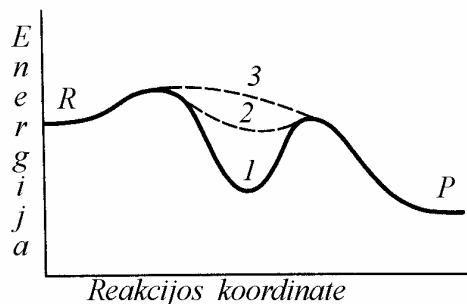
Bendros katalitinių reakcijų ypatybės:

1. Katalizatoriai neturi įtakos reakcijų termodinaminei pusiausvyrai, jie tik padidina pusiausvyrinės būklės pasiekimo greitį.
2. Katalizatoriai veikia specifiškai. Iš visų įmanomų reakcijų tam tikras katalizatorius pagreitina tik tam tikrą reakciją. Kitas galimas reakcijas gali pagreitinti kiti katalizatoriai. Pvz., naudojant skirtingus katalizatorius, etanolio skaidymo reakcijoje galima gauti net 7 skirtingus produktus:

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2 \quad (\text{naudojant metalinį varį})$$

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} \quad (\text{naudojant } \text{Al}_2\text{O}_3)$$
3. Reakcijas katalizuoja net ir labai maži katalizatoriaus kiekiai. Kiekviena katalizatoriaus molekulė verčia sureaguoti kartais milijonus molekulių per sekundę.
4. Homogeninės katalitinės reakcijos greitis dažnai būna proporcingas katalizatoriaus koncentracijai.
5. Katalizatorių poveikis labai priklauso nuo jų fizinės būklės (kietas kūnas, milteliai ir pan.). Kai kurios medžiagos, vad. promotoriai, sustiprina katalizatorių veikimą. Pvz., amoniako sintezę, vykstančią ant geležies katalizatoriaus, promotuoja K_2O .
6. Katalizatorių mišiniai dažnai veikia stipriau nei atskirai paimti katalizatoriai.

Katalizatorių veikimas pagrįstas reakcijos aktyvacijos energijos sumažėjimu (pav. 4.1).



Pav. 4.1. Energijos kitimas katalitinės reakcijos eigoje. R ir P – atitinkamai reagentai ir produktai. 1 – stadijinis mechanizmas, susidarant tarpiniam produktui; 3 – vientisas mechanizmas, susidarant aktyvuotam kompleksui; 2 – tarpinis atvejis.

4.2. Homogeninė katalizė

Ją apibūdina du dėsniumai:

1. Katalizatoriaus aktyvumas pasireiškia aktyvacijos energijos sumažėjimu.
 2. Homogeninei katalizei reakcijos greitis yra proporcingas katalizatoriaus koncentracijai.
- Iš šių dėsniumų seka, kad katalizatorius dalyvauja reakcijoje, sudarydamas tarpinius nestabilius junginius arba kompleksus ir tuo būdu įgalina reakciją vykti kitu, energetiškai palankesniu keliu.

Reakcijos $A + B \rightarrow AB^* \rightarrow P$
bendroji katalitinio proceso schema:



Tarkime, aktyvacijos energija sumažėja dydžiu ΔE . Tada

$$\frac{k_{kat}}{k_{nekat}} = e^{\frac{\Delta E}{RT}} \quad (4.2.1)$$

Pavyzdys – acetaldehido terminį skilimą prie 800 K katalizuoja jodas. Čia $E_1 = 45,5$ kcal/mol, $E_2 = 32,5$ kcal/mol, $\Delta E = 13$ kcal/mol, t.y. E sumažėja apie 28%. Pagal (4.2.1) gauname:

$$\frac{k_{kat}}{k_{nekat}} \approx 3000$$

Katalitinio proceso bendroji kinetinė schema. Reakcijos greitis

$$\frac{d[P]}{dt} = k_4 \cdot [ABK^*] \quad (4.2.2)$$

Stacionarioje būsenoje ABK^* atžvilgiu:

$$k_3 \cdot [AK] \cdot [B] = k_4 \cdot [ABK^*]$$

Stacionarioje būsenoje tarpinio produkto AK atžvilgiu:

$$k_1 \cdot [A] \cdot [K] - k_2 \cdot [AK] - k_3 \cdot [AK] \cdot [B] = 0$$

Išreiškus iš (4.2.3) ir (4.2.4) $[ABK^*]$ ir įstačius į (4.2.2), gaunama:

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot [A] \cdot [B] \cdot [K]}{k_2 + k_3 \cdot [B]}$$

Tai - pagrindinė homogeninės katalizės kinetinė lygtis. Du kraštutiniai atvejai:

1. $k_2 \gg k_3$ ir $k_2 \gg k_3 [B]$, t.y. tarpinis produktas pagrindinai skyla į pradinius. Tada:

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot [A] \cdot [B] \cdot [K]}{k_2} = k \cdot [A] \cdot [B]$$

kur

$$k = \frac{k_1 \cdot k_3}{k_2} \cdot [K]$$

Šiuo atveju reakcija yra antrojo laipsnio pagal reagentus.

2. $k_2 \ll k_3$ ir $k_2 \ll k_3 [B]$, t.y. tarpinis produktas vos susidareš sureaguoja. Tada:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_1 \cdot [A] \cdot [K]$$

- greitis nepriklauso nuo antrojo reagento koncentracijos, nes net esant jo labai mažoms koncentracijoms, jis iškart sureaguoja su AK.

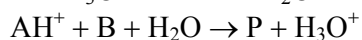
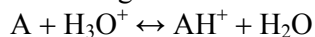
4.3. Rūgštinė-bazinė katalizė

Brenstedo rūgštys – protonų donoriai, bazės – protonų akceptorai.

Reakcijai



specifinės rūgštinės katalizės schema:



Čia susidariusi pirmoje stadijoje protonuota forma AH^+ yra reakingesnė už reagentą A.

Tai pačiai reakcijai specifinės bazinės katalizės schema:



kur A_1 yra reagento A deprotonuota forma.

Rūgštinės-bazinės katalizės reakcijose katalizatorius yra rūgštis arba bazė.
Bendroji greičio konstantos išraiška:

$$k = k_0 + k_1 \cdot [\text{Rugstis}] + k_2 \cdot [\text{Baze}] + k_3 \cdot [H_3O^+] + k_4 \cdot [OH^-] \quad (4.3.1)$$

kur k_0 – nekatalitinės reakcijos greičio konstanta, k_1 , k_2 , k_3 ir k_4 – katalitinės konstantos.
Jei katalizatorius yra hidroksonio arba hidroksilo jonai, katalizė yra *specifinė*, jei kitos dalelės (kurios taip pat yra protonų donoriai arba akceptorai), katalizė yra *bendroji*.
Specifinės katalizės atveju iš (4.3.1) lygties iškrenta nariai su k_1 ir k_2 .
Specifinei rūgštinei ir bazinei katalizei (kraštutiniai atvejai):

$$k = k_3 \cdot [H_3O^+]$$

$$k = k_4 \cdot [OH^-] \quad (4.3.2)$$

Logaritmuodami (4.3.2) ir atsižvelgdami į tai, kad $pH = -\lg [H_3O^+]$, gauname:

$$\lg k = \lg k_3 + \lg [H_3O^+] = \text{const} - pH \quad (4.3.3)$$

ir

$$\lg k = \lg k_4 + \lg [OH^-] = \text{const} + pH \quad (4.3.4)$$

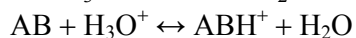
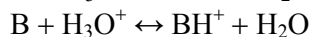
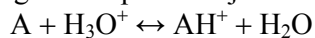
Iš (4.3.3) ir (4.3.4) seka, kad specifinėje rūgštinėje katalizėje $\lg k$ tiesiškai mažėja, o specifinėje bazinėje katalizėje – tiesiškai didėja didinant tirpalo pH .

Yra daug reakcijų, kur k priklausomybė nuo pH yra varpo formos (pav. 4.2).

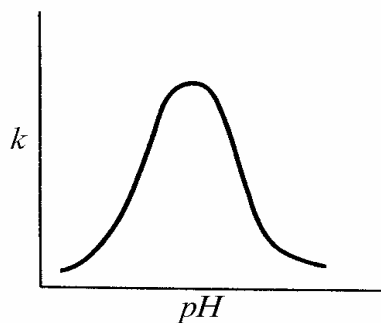
Pvz. aldehydų reakcija su aminais:



Čia gali būti protonuojami tiek reagentai, tiek ir tarpinis kompleksas:



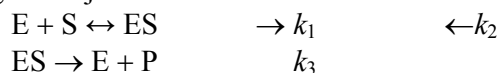
Protonuojantis aldehydai, elektroninis tankis tankis pasislenka link deguonies atomo, o ant anglies atomo padidėja teigiamas el. krūvis. Tai greitina reakciją, nes jos metu elektronai perduodami nuo N ant O. Priešingai tam, amino protonavimas reakciją lėtina, nes trukdo paskesniajam elektrono pernešimui ant O atomo. To išdavoje gaunama varpo pavidalo priklausomybė.



Pav. 4.2. Varpo pavidalo katalitinės reakcijos greičio konstantos priklausomybė nuo tirpalo pH.

4.4. Fermentinė katalizė

Fermentas (E) katalizuoja substrato (S) vartimą produktu (P). Reakcija vyksta dviem stadijomis. Pirmojoje stadijoje grįžtamosios reakcijos metu susidaro tarpinis fermento-substrato kompleksas (ES), kuris antrojoje stadijoje skyla, susidarant reakcijos produktui ir regeneruojantis fermentui:



Paprastai fermento koncentracija būna daug mažesnė už substrato: $[E] \ll [S]$. Todėl pagal stacionarių koncentracijų metodą galima užrašyti:

$$k_1 \cdot ([E] - [ES]) \cdot [S] = k_2 \cdot [ES] + k_3 \cdot [ES] \quad (4.4.1)$$

Dalindami šios lygties abi puses iš $k_1 \cdot [ES]$, gauname:

$$\frac{([E] - [ES]) \cdot [S]}{[ES]} = \frac{k_2 + k_3}{k_1} \quad (4.4.2)$$

Pastarajame reiškinyje

$$\frac{k_2 + k_3}{k_1} = K_M \quad (4.4.3)$$

K_M – Michaelio konstanta

Jei $k_3 \gg k_2$, iš (4.4.2) turime:

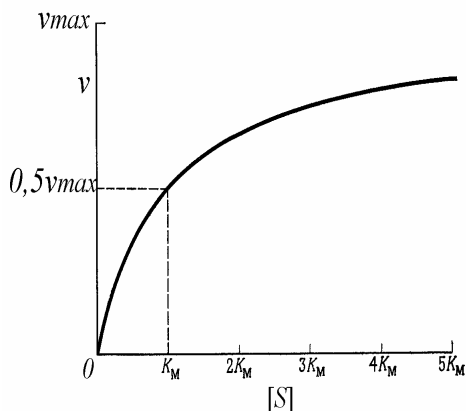
$$[ES] = \frac{[E] \cdot [S]}{K_M + [S]} \quad (4.4.4)$$

ir fermentinės reakcijos greitis yra išreiškiamas sekančia forma:

$$v = \frac{k \cdot [E] \cdot [S]}{K_M + [S]}$$

(4.4.5)

Tai Michaelio-Menten lygtis, pagrindinė fermentinės kinetikos lygtis. Fermentinės reakcijos greičio priklausomybė nuo substrato koncentracijos pavaizduota pav. 4.3.



Pav. 4.3. Fermentinės reakcijos greičio priklausomybė nuo substrato koncentracijos.

K_M prasmė: ji lygi tokiai substrato koncentracijai, kuriai esant reakcijos greitis yra lygus pusei maksimalaus greičio. Maksimalus greitis yra pasiekiamas esant neapibrėžtai didelei substrato koncentracijai.

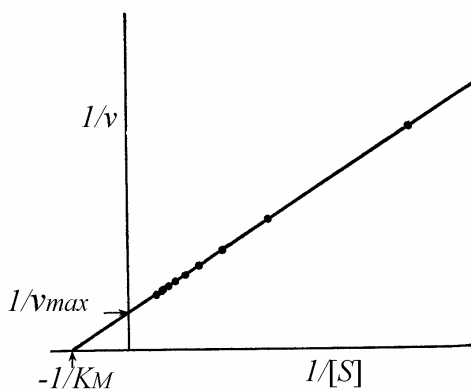
Pažymėję $v_{\max} = k[E]$, iš (4.4.5) turime:

$$v = \frac{v_{\max} \cdot [S]}{K_M + [S]} \quad (4.4.6)$$

ir

$$\frac{1}{v} = \frac{K_M}{v_{\max} \cdot [S]} + \frac{1}{v_{\max}} \quad (4.4.7)$$

Tai - Lainuivero-Berko lygtis, plačiai naudojama v_{\max} ir K_M nustatymui iš eksperimentinių duomenų (pav. 4.4).



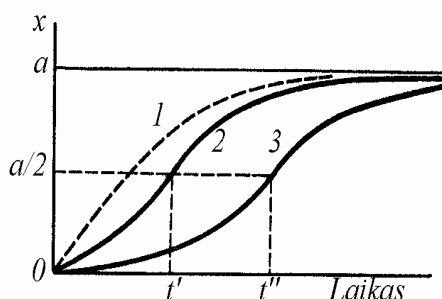
Pav. 4.4. Fermentinės reakcijos kinetiniai duomenys, pavaizduoti Lainuivero-Berko lygties koordinatėse.

4.5. Autokatalitinės ir indukuotos reakcijos

Autokatalitinės reakcijos greitėja dėka to, kad galutinis produktas yra reakcijos katalizatorius. Bendroji greičio išraiška:

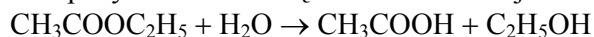
$$\frac{dx}{dt} = k_0 \cdot (a - x) + k \cdot x \cdot (a - x) \quad (4.5.1)$$

Čia pirmasis dėmuo atitinka nekatalitinę, o antrasis – katalitinę reakciją. Koncentracijos kitimas autokatalitinės reakcijos metu pavaizduotas pav. 4.5.



Pav. 4.5. Sureagavusios medžiagos kiekio kitimas: 1 – paprastajai pirmojo laipsnio reakcijai, 2, 3 – autokatalitinei reakcijai.

Tipiniai pavyzdžiai – esterių hidrolizės reakcijos



Jų katalizatorius yra rūgštis (tiksliau, H^+), susidaranti reakcijos eigoje. Pridėjus iš anksto rūgšties į reakcijos mišinį, reakcija vyksta kaip įprasta antrojo laipsnio reakcija.

Kinetiškai autokatalitinės reakcijos yra panašios į grandinines.

Indukuotos reakcijos – kai viena reakcija greitėja dėka kitos reakcijos, vykstančios toje pat terpėje. Jos yra išimtis iš cheminės kinetikos postulato apie reakcijų nepriklausomumą viena nuo kitos. Bendru pavidalu:



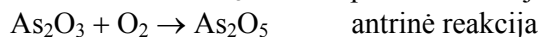
Reagentas A, dalyvaujantis abiejose reakcijose, yra *aktorius*. Reagentas B, kurio dalyvavimas pirminėje reakcijoje indukuoja antrinę reakciją, yra *induktorius*. Reagentas C – akceptorius.

Svarbiausia indukuotų reakcijų charakteristika – *indukcijos koeficientas* – sureagavusių akceptorius ir induktoriaus kiekių santykis

$$I = \frac{n_{akc}(C)}{n_{ind}(B)} \quad (4.5.2)$$

Indukuotų reakcijų skirtumas nuo katalitinių – induktorius eikvojasi reakcijos eigoje (katalizatorius nesiekvoja). Tačiau kinetiškai indukuotas reakcijas būna sunku atskirti nuo katalitinių.

Daugiausia indukuotų reakcijų vyksta oksiduojant kai kurias medžiagas, ypatingai deguonimi. Pvz., arsenitinė rūgštis įprastomis sąlygomis beveik nereaguoja su deguonimi, tačiau ima lengvai reaguoti, kai terpėje vyksta SO₂ oksidacija deguonimi:



Čia pirminėje reakcijoje susidaro tarpinis produktas peroksidas.

Saviindukuotos reakcijos – tai tokios indukuotos reakcijos, kurių eigoje induktoriaus koncentracija didėja. Dažnai pirminė reakcija čia būna autokatalitinė. Būdinga jų savybė – jų greitis pradžioje didėja ir pereina per maksimumą. Kinetiškai saviindukuotos reakcijos panašios į autokatalitines:

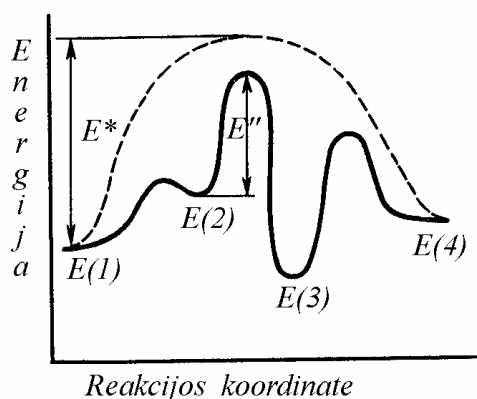
$$\frac{dx}{dt} = k \cdot x \cdot (a - x) \quad (4.5.3)$$

4.6. Heterogeninė katalizė

Reakcinė terpė ir katalizatorius čia sudaro skirtingas fazes. Dažniausia katalizatorius yra kietas, o reakcinė terpė skysta arba dujinė. Katalitinė reakcija vyksta ant fazių skyrimo ribos.

Pramoniniai pavyzdžiai: NH₃ sintezė, H₂SO₄ gamyba, naftos perdirbimas.

Stadijos: reagentų difuzija, reagentų adsorbcija, katalitinė reakcija, produktų desorbcija, produktų difuzija. Bendrą greitį gali limituoti tiek difuzija ir adsorbcija, tiek ir reakcija. Labai svarbi aktyvuota adsorbcija ir chemisorbcija, stipresnė negu paprastoji fizikinė adsorbcija. Bendroji heterogeninės reakcijos energetinė schema parodyta pav. 4.6.



Pav. 4.6. Heterogeninės katalizės energetinė schema. E^* - nekatalitinio proceso aktyvacijos energija, E'' – katalitinio proceso aktyvacijos energija, $E(1)$ – reagentų energija, $E(2)$ – adsorbuotų ant katalizatoriaus reagentų energija, $E(3)$ – adsorbuotų produktų energija, $E(4)$ – reakcijos produktų energija.

Katalizatoriaus paviršiaus būklė turi lemiamos reikšmės jo savybėms. Katalizatoriaus *senėjimas* – katalitinių savybių palaipsniui savaiminis silpnėjimas, daugiausia dėl paviršiaus kitimo. Svarbūs *adsorbciniai katalizatoriai* – nusodinti katalizatorių aluoksniai ant įvairių nešėjų. Katalizatorių *nuodai* gali veikti grįžtamai (galima regeneruoti), arba negrįžtamai, pvz., NH₃ sintezės katalizatorių (Fe) grįžtamai nuodija O₂ (regeneruojama leidžiant N₂ ir H₂ mišinį), bet negrįžtamai nuodija S. Nuodijimas vyksta dėl grįžtamos ar negrįžtamos

nuodo adsorbcijos ant aktyviųjų centrų. Tiek katalizatoriai, tiek ir jų nuodai yra labai specifiniai tam tikrai reakcijai.

Lengmiūro adsorbcijos teorijos pagrindai:

1. Adsorbento paviršiuje yra ribotas skaičius aktyviųjų centrų, ant kurių vyksta adsorbcija.
2. Ant kiekvieno aktyvaus centro gali adsorbuotis tik viena adsorbato molekulė.
3. Visi adsorbciniai centrai yra tapatūs.
4. Tarp adsorbuotų molekulių nėra sąveikos.
5. Adsorbuotos molekulės yra dinaminėje pusiausvyroje su terpės molekulėmis.

Adsorbciją charakterizuoja paviršiaus užpildymas Θ . Adsorbcijos greitis:

$$v_{ad} = k_1 \cdot c \cdot (1 - \Theta) \quad (4.6.1)$$

Desorbcijos greitis

$$v_{des} = k_2 \cdot \Theta \quad (4.6.2)$$

Pusiausvyroje abu greičiai lygūs

$$k_1 \cdot c \cdot (1 - \Theta) = k_2 \cdot \Theta$$

iš kur:

$$\Theta = \frac{k_1 \cdot c}{k_2 + k_1 \cdot c} \quad (4.6.3)$$

Padalinę skaitiklį ir vardiklį iš k_2 ir įvedę adsorbcijos pusiausvyros konstantą $b = k_1/k_2$ gauname Lengmiūro adsorbcijos izotermos lygtį:

$$\Theta = \frac{b \cdot c}{1 + b \cdot c} \quad (4.6.4)$$

Iš šios lygties seka, kad:

1. Esant mažai adsorbato koncentracijai (c), $b \cdot c \ll 1$, ir

$$\Theta \approx b \cdot c$$

t.y. Θ tiesiai proporcinga adsorbato koncentracijai.

2. Esant didelei adsorbato koncentracijai, $b \cdot c \gg 1$, ir Θ nepriklauso nuo c , $\Theta \approx \Theta_{\max}$.
3. Kuo didesnis adsorbcijos ir desorbcijos greičių konstantų santykis (b), tuo didesnė sandauga $b \cdot c$, vadinasi, maksimalus paviršiaus užpildymas adsorbatu Θ_{\max} yra pasiekiamas esant mažesnei adsorbato koncentracijai.

Kadangi katalitinės reakcijos greitis proporcingas paviršiaus užpildymui $v = k\Theta$, turime:

$$v = \frac{k \cdot b \cdot c}{1 + b \cdot c}$$

(4.6.5)

Esant mažai adsorbato koncentracijai ($bc \ll 1$), $v \approx kbc$, reakcija kinetiškai yra pirmojo laipsnio. Jei $bc \gg 1$, $v \approx k$ ir reakcija yra nulinio laipsnio.

Bimolekulinei katalitinei reakcijai $A + B \rightarrow P$, jei vienas reagentų adsorbuojasi daug geriau už kitą, pvz. A geriau už B, turime:

$$v = \frac{k \cdot b_B / b_A}{c_B / c_A}$$

(4.6.6)

ir reakcija pagal A yra minus pirmojo laipsnio.