

Гетерогенні хімічні реакції

Хімічна взаємодія у гетерогенних системах здійснюється на поверхні поділу фаз: тверде тіло - газ, тверде тіло - рідина (розчин) або рідина - рідина у разі рідин, що не зміщуються. Швидкість гетерогенного процесу визначається як кількість речовини, що реагує за одиницю часу на одиниці площі поверхні:

$$v = \frac{dx}{Sd\tau}$$

де S - площа поверхні, на якій відбувається реакція. Знаходження істинного значення площі поверхні становить складну задачу внаслідок шорсткості поверхні, наявності пір та капілярів.

У гетерогенному процесі можна виділити три основні етапи підведення реагуючої речовини до поверхні поділу, взаємодія на поверхні (яка може складатися із-декількох стадій, відведення продуктів реакції в об'єм фази. Швидкість всього процесу загалом визначається швидкістю найбільш повільної стадії, якою може бути будь-який з названих етапів.

Підведення реагентів до поверхні і відведення продуктів здійснюється при молекулярній або конвективній дифузії, дифузія описується законом Фіка:

$$dm = -DS \frac{dc}{dx} d\tau$$

де dm — кількість речовини, яка продифундувала за час $d\tau$ через поверхню S , dc/dx — градієнт концентрації.

Таким чином, якщо лімітуючою стадією є дифузія, то кажуть, що процес відбувається у *дифузійній області*.

Якщо швидкість хімічної реакції значно менша, ніж швидкість дифузії, процес проходить у *кінетичній області* і описується рівнянням тієї реакції, яка перебігає на поверхні.

При порівнянних швидкостях дифузії і реакції процес проходить у *перехідній області*. Константу швидкості у залежності від температури можна виразити рівнянням:

$$k = A e^{-(E_A + E_D)/RT}$$

E_A - енергія активації хімічної реакції,

E_D — енергія активації дифузії.

Оскільки енергія активації дифузії невелика, то при зміні температури на 10^0C швидкість дифузії змінюється в 1,1-1,2 рази, в той час як швидкість хімічної реакції змінюється в 2-4 рази. Тому при визначеннях швидкості реакції в широкому діапазоні температур спостерігається складний характер залежності $\ln k$ від $1/T$ (рис.).

При низьких температурах реакція перебігає звичайно у кінетичній області (ділянка CD) і швидкість сильно залежить від температури. При високих температурах швидкість дифузії звичайно значно менша за швидкість хімічної реакції, процес проходить у дифузійній області зі швидкістю, яка мало змінюється (ділянка AB). Ділянка BC відповідає перехідній області.

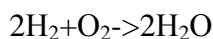
Значну роль у кінетиці гетерогенних реакцій може відігравати швидкість відведення продуктів реакції. Якщо, наприклад, у реакції утворюються малорозчинні речовини, то, осаджуючись на поверхні, вони блокують її, і реакція практично припиняється.

Ланцюгові реакції

У ряді випадків у хімічних реакціях як проміжні продукти виступають такі активні частинки, як вільні атоми та радикали, що мають вільні валентності і тому проявляють високу реакційну здатність. Ці частинки вступають у реакції, внаслідок яких знову виникають вільні атоми та радикали. Така послідовність реакцій, що періодично повторюються, з участю активних частинок (вільних атомів і радикалів) називається **ланцюговою реакцією**.

Хоча процес утворення вільних атомів або радикалів вимагає великої енергії активації, їх висока реакційна здатність і виникнення нових активних частинок при реакціях із насиченими молекулами призводять до того, що швидкість ланцюгових реакцій виявляється значно вищою за швидкість неланцюгових реакцій. Зародження на початку реакції невеликої кількості реакційноздатних частинок призводить до перетворення великої кількості вихідних речовин. Оскільки ланцюгові реакції перебігають циклічно, то активна частинка, яка виникає у кінці циклу, дає початок новому циклу, в кінці якого знову відбувається регенерація активної частинки.

До ланцюгових належать реакції різних класів. За ланцюговим механізмом перебігають, наприклад, реакції горіння або повільного окиснення у газовій фазі:



До ланцюгових належать багато реакцій з участю вуглеводнів (реакції полімеризації, розкладання), фотохімічні реакції (утворення HCl , HBr , COCl_2 та інші), ланцюгові ядерні реакції - розпад урану-235 або плутонію в ядерному реакторі чи бомбі. Характерною особливістю ланцюгових реакцій є велика чутливість швидкості цих реакцій до наявності деяких домішок. Наприклад, ретельно висушені водень і кисень реагують між собою дуже повільно, але реакція відбувається з нормальною швидкістю у присутності незначної кількості пари води.



Межі запалення для реакції окиснення водню

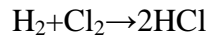
На швидкість багатьох газових реакцій впливає форма та матеріал посудини, в якій знаходиться реакційна суміш. Звичайно реакції сповільнюються при збільшенні відношення площі поверхні посудини/її об'єму. Це відношення практично можна змінювати, вводячи у посудину уламки матеріалу посудини - скла, кварцу тощо.

Для багатьох реакцій окиснення у газовій фазі характерне те, що швидка реакція (спонтанне запалення) перебігає лише у певних межах тиску та температури. На рис. 2 показана залежність меж запалення від тиску та температури, яка спостерігається при окисненні водню, пар фосфору, сірковуглецю та інших речовин.

Запалення суміші відбувається тільки в умовах, яким відповідає на рисунку заштрихована площа, що отримала назву **півострова запалення**. Поза межами півострова запалення не відбувається, і реакція перебігає з малою швидкістю або практично зовсім не відбувається. Виходячи з точки A, запалення можна викликати нагріванням суміші або зниженням тиску суміші до значень, що лежать в області між кривими II і I.

Пояснення вказаних особливостей дає теорія ланцюгових реакцій, початок розвитку якої вноситься до 1913 р., коли Боденштейном було введено поняття ланцюгової реакції.

Розрізняють два типи ланцюгових реакцій: із *нерозгалуженими* і *розгалуженими ланцюгами*. Прикладом першого типу реакцій може служити реакція утворення хлороводню із водню та хлору:



Стадії ланцюгового процесу:

1) ініціювання:

2) ріст ланцюга

3) обрив ланцюга

У ряді реакцій внаслідок одного елементарного акту може виникати не одна, а дві або більше хімічно активних частинок, тобто відбувається розгалуження ланцюга. Такі реакції отримали назву *розгалужених ланцюгових реакцій*. У таких реакціях в початковий період часу число активних частинок, а отже, і швидкість реакції лавиноподібно наростають аж до того моменту, коли через витрачання вихідної речовини швидкість реакції починає зменшуватися. Прикладом таких процесів може служити реакція окиснення водню.

Фотохімічні реакції

Під **фотохімічними** звичайно розуміють реакції, перебіг яких зумовлений дією світла - випромінюванням із частотами видимого спектра або близькими до них.

Основні закони фотохімії:

Закон Гротгуса-Дрепера: *хімічно активні лише ті промені, які поглинаються реагуючими речовинами (перший закон фотохімії)*

Це твердження очевидне і виконується завжди. Однак зворотне твердження про те, що промені, які поглинаються, є хімічно активними, у загальному випадку є неправильним, оскільки поглинання світла не обов'язково призводить до хімічної реакції.

Найбільш важливим для пояснення кінетики фотохімічних реакцій є

Закон квантової еквівалентності Штарка-Ейнштейна: *що кожному поглиненому кванту випромінювання відповідає одна змінена молекула (другий закон фотохімії).*

Закон Ламберта-Бера: *ослаблення інтенсивності світла, що пройшло через шар товщиною ax , прямо пропорційне товщині шару, інтенсивності падаючого світла I , числу поглинаючих частинок k (або їх концентрації у шарі).*

Закон Бунзена і Роско: *хімічна дія світла прямо пропорційна добутку інтенсивності світла на час його дії.*

Для характеристики фотохімічних процесів введено поняття квантового виходу. Квантовим виходом називається відношення числа молекул, що хімічно прореагували, до числа поглинених квантів.