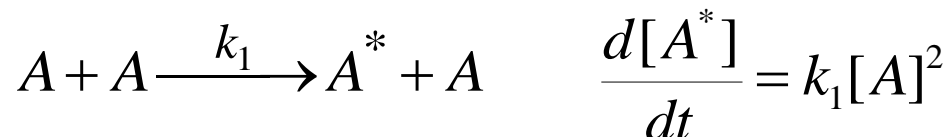


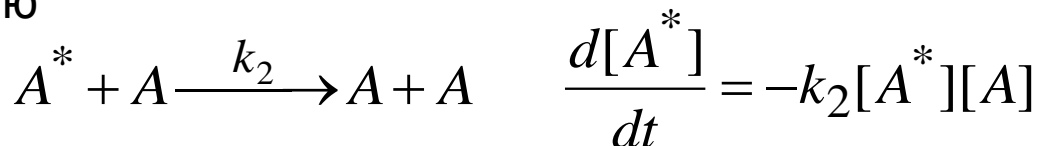
детальний механізм реакції першого порядку (механізм Ліндемманна-Гіншелвуда)

приклад – ізомеризація циклопропану: $\text{cyclo} - \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH} = \text{CH}_2$

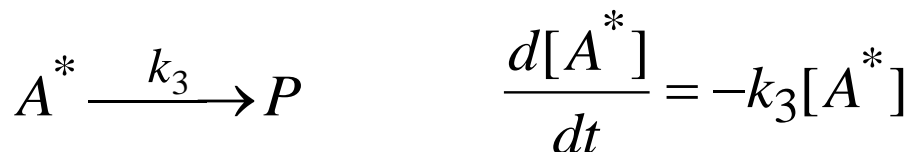
молекули набувають достатньої енергії
в результаті бімолекулярних зіткнень:



активні молекули втрачають енергію
в результаті зіткнення з іншими:



активні молекули витрачають енергію
на мономолекулярну реакцію:



квазістаціонарне наближення:

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A]^2 - k_2[A^*][A] - k_3[A^*] \approx 0 \quad \longrightarrow \quad [A^*] = \frac{k_1[A]}{k_3 + k_2[A]}$$

механізм Ліндемманна-Гіншелвуда

$$\frac{d[P]}{dt} = k_3[A^*] = \frac{k_1 k_3 [A]^2}{k_3 + k_2 [A]}$$

невідповідність

щодо кінетики першого порядку

швидкість бімолекулярних стадій (активації і деактивації) залежить від тиску

- якщо швидкість деактивації є **набагато більшою**, ніж швидкість мономолекулярного перегрупування, то

$$k_2[A^*][A] \gg k_3[A^*] \qquad k_2[A] \gg k_3$$

тоді $\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_3}{k_2} [A] = k[A]$ **реакція першого порядку** $k = \frac{k_1 k_3}{k_2}$

- якщо швидкість деактивації є **набагато меншою**, ніж швидкість мономолекулярного перегрупування, тоді

$$k_2[A] \ll k_3 \qquad \frac{d[P]}{dt} = k_1[A]^2 \qquad \text{реакція другого порядку}$$

механізм Л-Г передбачає зміну порядку реакції при зміні тиску
(узгоджується з даними експерименту)

кінетика реакцій в конденсованих фазах

швидкість гетеролітичних (іонних) реакцій значною мірою залежить від сольватації частинок (на відміну від гомолітичних реакцій)

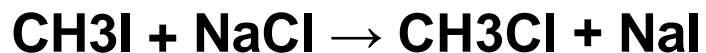
приклад: в реакції нуклеофільного заміщення (гідроліз алкілхлориду)

швидкість збільшується в мільйони разів із збільшенням

діелектричної проникності розчинника ϵ

згідно з теорією: $d(\lg k_0) / d(1/\epsilon) = e^2 \cdot Z_1 \cdot Z_2 / k \cdot T \cdot r_0$

лінійність зберігається лише серед розчинників одного гомологічного ряду
(бо є специфічна сольватація)



розчинник	конст.шв, л/моль·сек
газ.фаза	10^{-45}
метанол	$3 \cdot 10^{-6}$
вода	$3,5 \cdot 10^{-5}$
ацетонітрил	0,13
диметилформамід	2,5

DMF

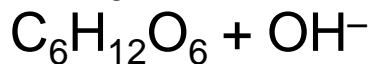
2.5

швидкість **іонних** реакцій залежить від **іонної сили** розчину:

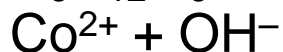
формула Бренстеда-Б'єрума: $\lg K = \lg K_0 + Z_1 \cdot Z_2 \cdot \sqrt{I}$ (дійсна до 0,05 М)



зростає



незмінна



зменшується

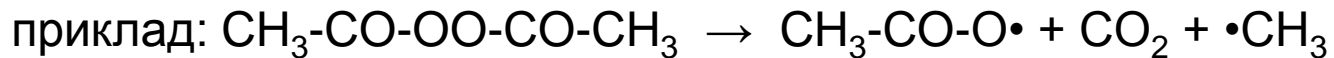
первинний сольовий ефект: реакційні іони впливають в першу чергу

вторинний сольовий ефект: якщо слабкий електроліт, то протиіони впливають

кінетика реакцій в конденсованих фазах

швидкість реакцій (особливо гомолітичних) значною мірою залежить від в'язкості середовища

клітковий ефект: активні частинки не можуть розійтись, бо заважає оточення клітковий ефект яскраво проявляється в твердому стані та особливо – у випадку, якщо реакційноздатні частинки утворюються в одному місці



утворення етану відбувається за клітковим ефектом і залежить від в'язкості

клітковий ефект часто спостерігається у полімерах

приклад: окислення полімерів відбувається в мікрореакторах

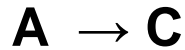
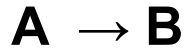
приклад: гель-ефект – на глибоких стадіях полімеризації різко зростає в'язкість, відповідно зменшується швидкість рекомбінації

і як наслідок – різко зростає швидкість полімеризації,

збільшується виділення тепла з наступним вибухом (мін некондиц.продукт)

(Охта 50 рр., Воронеж НДІ каучука 1967 р.)

кінетика паралельних реакцій



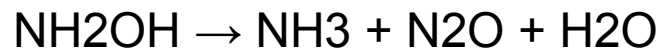
$$[A] = [A]_0 \cdot e^{-(k_B+k_C)t}$$

$$[B] = ([A]_0 - [A]) k_B / (k_B + k_C)$$

$$[C] = ([A]_0 - [A]) k_C / (k_B + k_C)$$

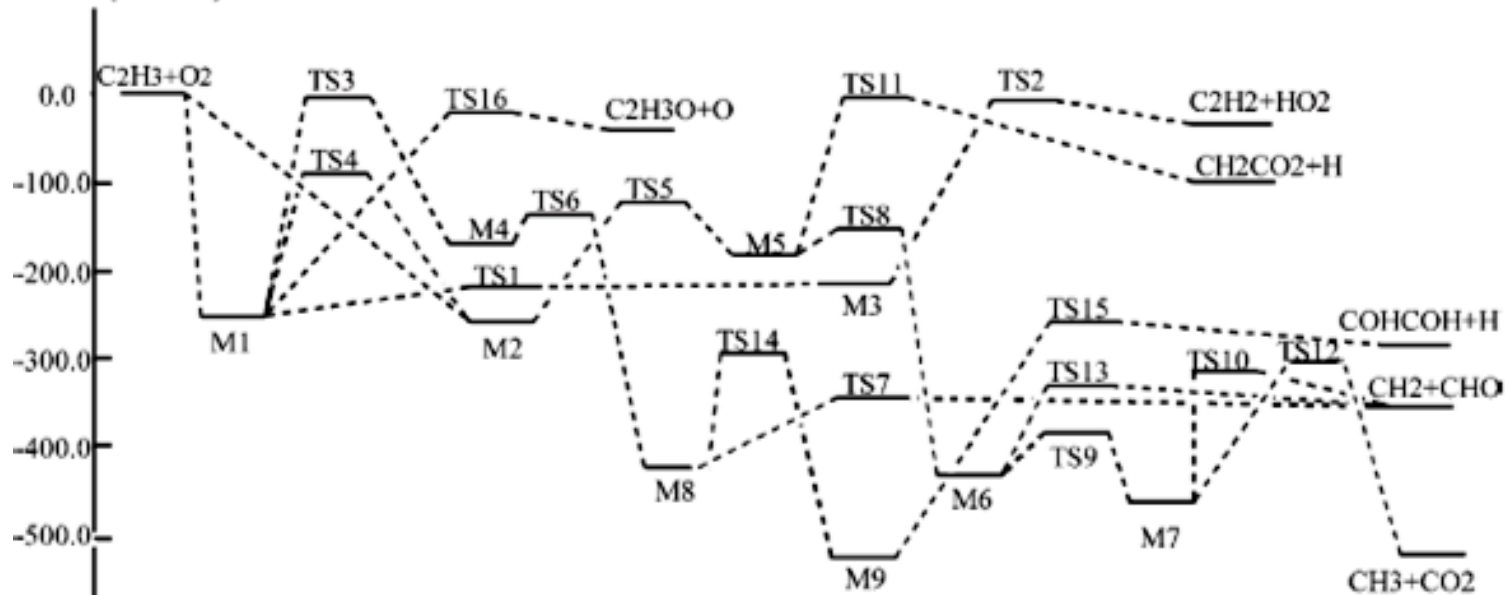
селективність реакції: безрозмірний коефіцієнт $\beta = k_B / (k_B + k_C)$

приклад: сульфування толуолу \rightarrow орто-, мета- і пара- ізомери



Urel/(kJ/mol)

приклад: взаємодія вінільного радикалу з молекулою кисню



кінетика послідовних реакцій



$$[\mathbf{A}] = [\mathbf{A}]_0 e^{-k_1 t}$$

$$[\mathbf{P}] = k_1 \cdot [\mathbf{A}]_0 (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) / (k_2 - k_1)$$

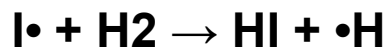
$$[\mathbf{B}] = [\mathbf{A}]_0 - k_2 [\mathbf{A}]_0 / (k_2 - k_1 \cdot e^{-k_1 t}) + k_1 [\mathbf{A}]_0 / (k_2 - k_1 \cdot e^{-k_1 t})$$

існують спеціальні прикладні програми для подібних розрахунків

ланцюгові реакції:

одна активна частинка викликає значну кількість послідовних перетворень завдяки регенерації активної частинки в кожному наступному акті

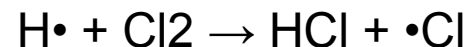
активними частинками можуть бути **радикали**, іони, атоми



довжина ланцюга = число послідовних перетворень на одну активну частинку стадії ланцюгової реакції:

• зародження ланцюга: утворення активної частинки $Cl_2 \rightarrow Cl\cdot + \cdot Cl$

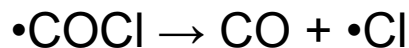
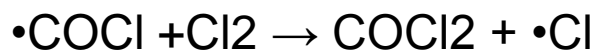
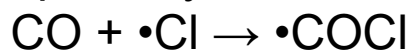
• продовження ланцюга: послідовні перетворення $Cl\cdot + H_2 \rightarrow HCl + \cdot H$



• закінчення ланцюга: рекомбінація
або дезактивація



приклад: синтез фосгену $Cl_2 + I\cdot \rightarrow Cl\cdot + \cdot Cl + \cdot I$ ініціювання



$$d[COCl_2] / dt = k [CO] [Cl_2]^{3/2}$$

продовження

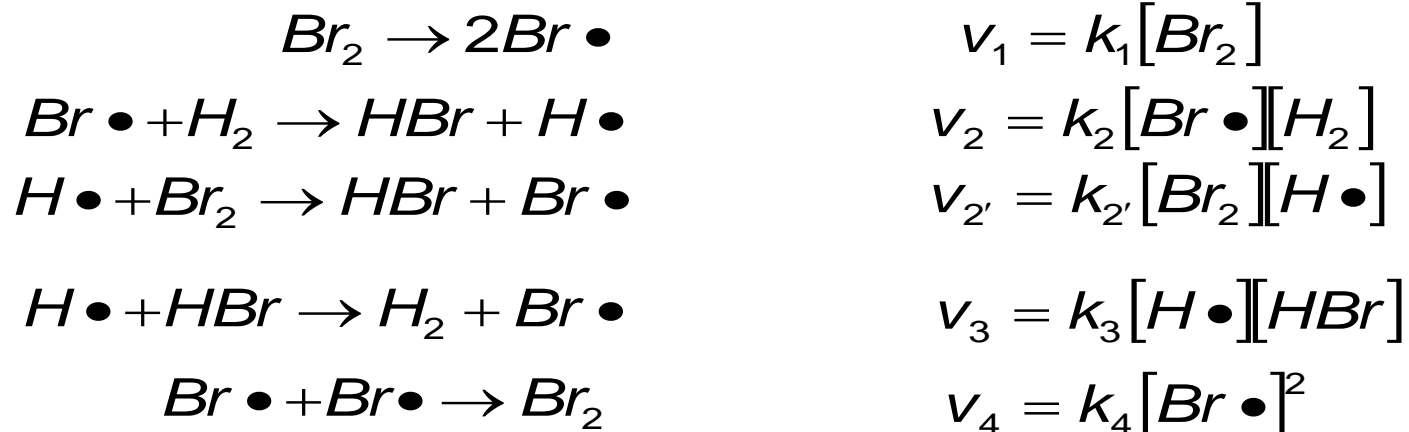
продовження

продовження

закінчення

концепція квазістаціонарних концентрацій

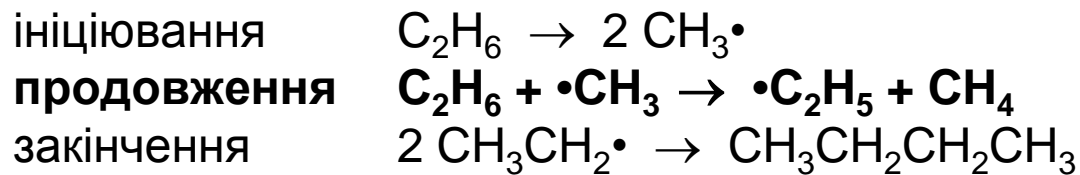
приклад: синтез бромоводню



метод квазістаціонарних
концентрацій

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2k_2 \left(\frac{k_1}{k_4} \right) [H_2][Br_2]^{3/2}}{[Br_2] + \frac{k_3}{k_{2'}} [HBr]} \quad \frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k[H_2][Br_2]^{3/2}}{[Br_2] + k'[HBr]}$$

приклад: піроліз вуглеводнів

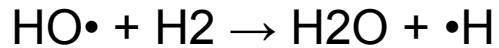
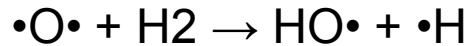


розгалужені ланцюгові реакції –

в елементарному акті утворюється більше, ніж одна активна частинка

визначальний вплив на швидкість розгалужених ланцюгових реакцій має коефіцієнт розмноження активних частинок

приклад: горіння водню



концентраційні межі вибуху – 6÷96 об.% O₂

приклад: ядерна реакція поділу урану

швидкість ядерної реакції регулюється поглиначами нейтронів (Cd, B, Hf)

приклад: горіння вуглеводнів

швидкість горіння регулюється інгібіторами радикальних реакцій (Pb(C₂H₅)₄)

для спрощення опису кінетики РЛР вважається, що $[\text{radical}] \approx \text{const}$

(т.зв. метод стаціонарних концентрацій)

реакції полімеризації

радикал приєднується до мономеру і таким чином зростає

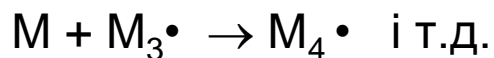
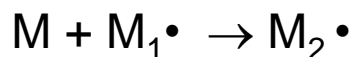
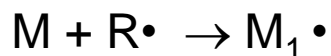
рівняння швидкості полімеризації має перший порядок за мономером
і $\frac{1}{2}$ порядок за ініціатором

ініціювання



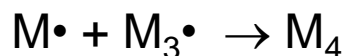
$$v_i = k_i [I]$$

продовження



$$v_p = k_p [M][M_{n-1}\cdot]$$

закінчення



$$v_t = k_t [M\cdot]^2$$

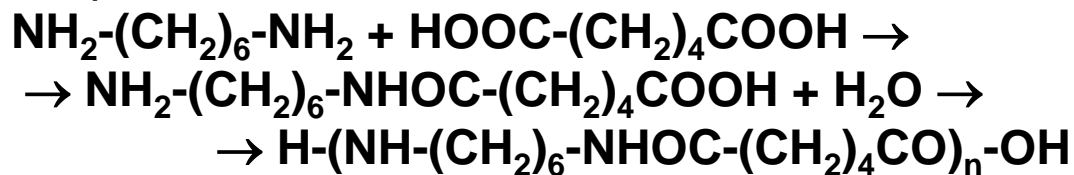
v_{kcl} кінетична довжина ланцюга

ϕ мольна частка ініціатора, яка ініціює ланцюги

$$\begin{aligned} v_{kcl} &= \frac{k_p [M][M\cdot]}{2k_t [M\cdot]^2} \\ &= \frac{k_p [M][I]^{1/2}}{2(\phi k_i k_t)^{1/2}} \end{aligned}$$

реакції поліприєднання і поліконденсації

приклад: отримання поліамідів



приклад:

поліконденсація оксикислот



$$v_{poly} = k_{poly}[-OH][COOH]$$

p – мольна частка кінцевих груп,
які вступили в реакцію полімеризації

$$p = \frac{k_{poly}t[A]_o}{1 + k_{poly}t[A]_o}$$

P_n – імовірність, що макромолекула
містить n мерів

$$P_n = (p)^{n-1}(1-p)$$

$\langle n \rangle$ – середня кількість мерів на
одну макромолекулу

$$\begin{aligned} \langle n \rangle &= \left(\frac{1}{1-p} \right) = 1 + \frac{k_{poly}t[A]_o}{1 + k_{poly}t[A]_o} \\ &= 1 + k_{poly}t[A]_o \end{aligned}$$

Polyethylene Oxide (PEO) Cetyl Ether



- Mass of PEO Repeating Unit: 44 Da \Rightarrow Mass of end groups: $1013 - 23 - 44 \times n = 154$
- Detected as Na ion adduct

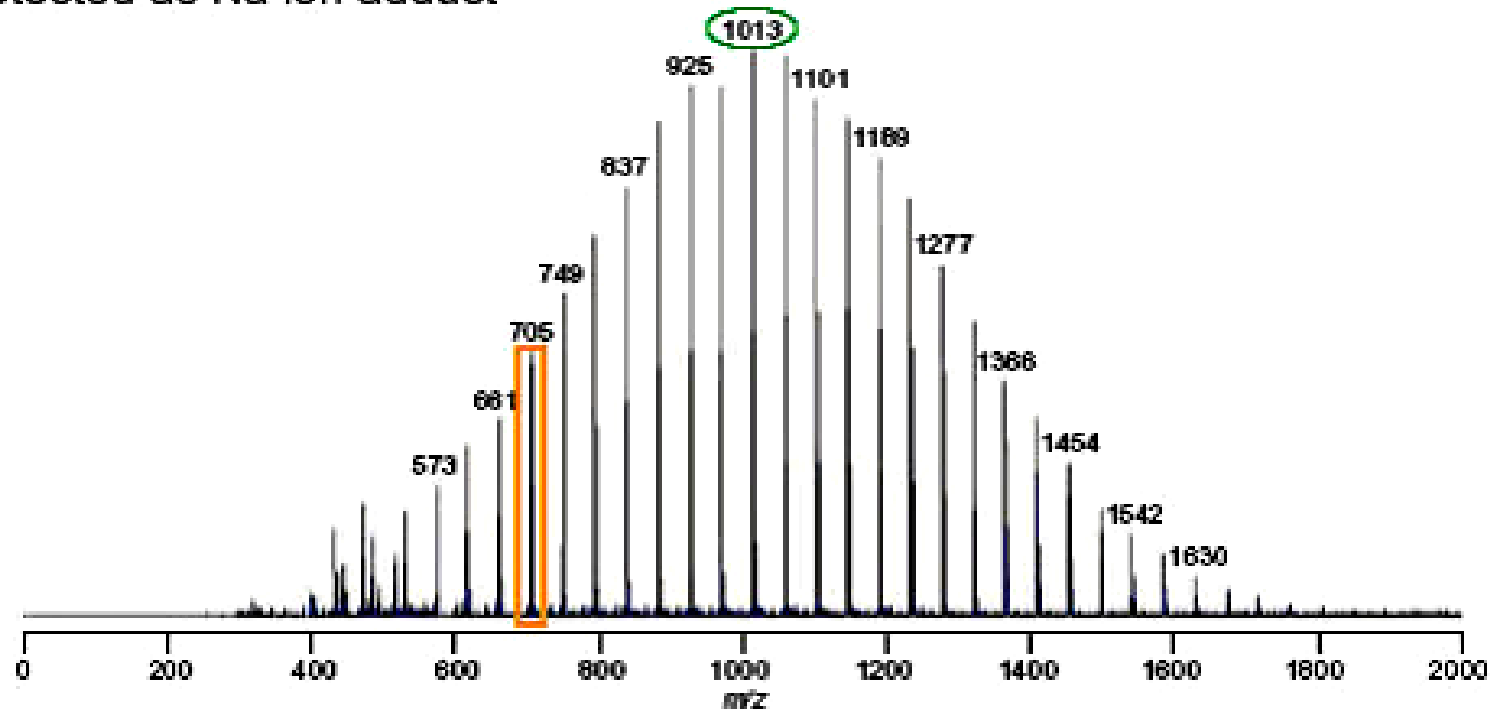


Fig. 1 Mass Spectrum of Polyethylene Oxide (PEO) Cetyl Ether

фотохімічні реакції – відбуваються під дією світла (ел.магн.випромінювання)
енергія квантів має величину від 120 кДж/моль (ІЧ) до 1200 кДж/моль (УФ)
цієї енергії цілком достатньо для стимулювання хімічних реакцій, оскільки
енергія ковалентного зв'язку має величину 100-400 кДж/моль

закони фотохімії:

- Бугера-Ламберта-Бера: $I = I_0 \cdot \exp(-h \cdot M \cdot \varepsilon)$
- Гротгуса-Дрейпера: тільки поглинутий речовиною квант спричиняє хімічне перетворення
- Ейнштейна-Штарка: поглинутий квант активує тільки одну молекулу

квантовий вихід - відношення кількості хімічних перетворень
до загальної кількості поглинутих квантів

реальні величини квантового виходу мають досить широкі межі $10^{-3} - 10^6$

кв.вихід < 1 – частина квантів втрачається на побічні процеси,
(неефективні перетворення або розсіювання енергії у вигляді тепла)

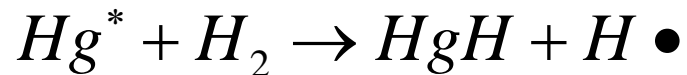
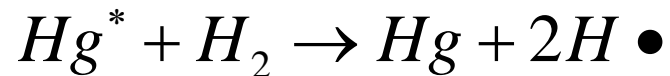
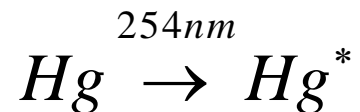
кв.вихід > 1 – відбуваються ланцюгові реакції

приклад: фотополімеризація ламінатів

сенсифілізація: процес поглинання і наступної передачі енергії

приклад: фотосинтез відбувається тільки за наявності хлорофілу

приклад: фотоліз водню проходить швидко в присутності парів ртуті



радіохімічні реакції відбуваються під дією іонізуючого випромінювання (α-, β-, γ-, нейтронного та рентгенівського)

величина енергії радіаційних частинок надзвичайно велика (10⁴-10⁶ eV), внаслідок чого утворюються іони, вільні радикали та збуджені атоми як правило, іонізація речовини відбувається у вузьких областях - треках

приклад: радіоліз води $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}\cdot + \cdot\text{OH}$

$\text{H}\cdot + \cdot\text{H} \rightarrow \text{H}_2$

$\text{HO}\cdot + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$

$\text{H}\cdot + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

$\text{H}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}\cdot$

$\text{HO}\cdot + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \cdot\text{OH}$

$\text{HO}\cdot + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

приклади: зшитий ПЕ – кабельна ізоляція
радіаційна вулканізація гуми

отримання дифенілу з бензолу

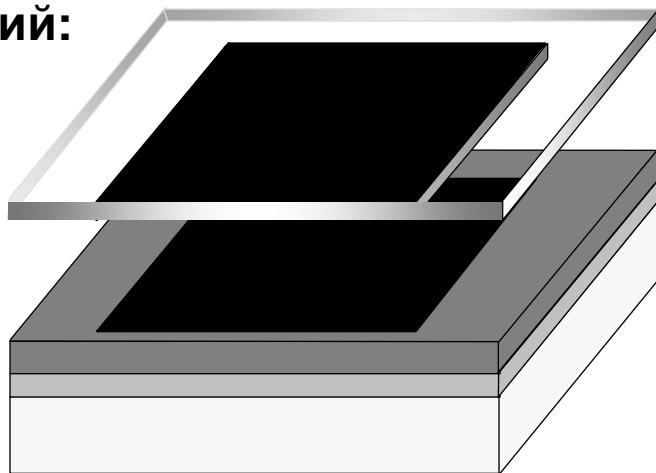
$\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3 \rightarrow \text{CaSO}_4$

КОН

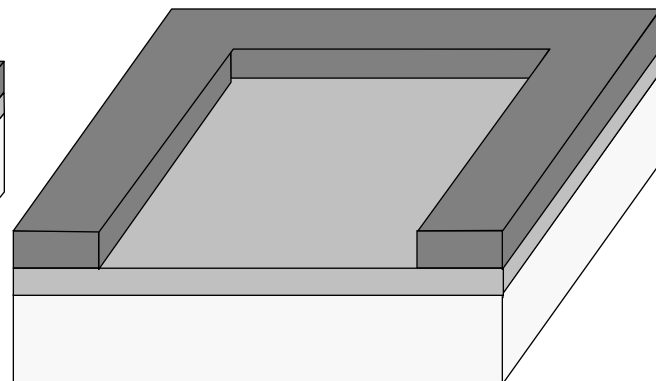
приклад: фотолітографія

фоторезист **негативний:**

розчинність полімеру
зменшується

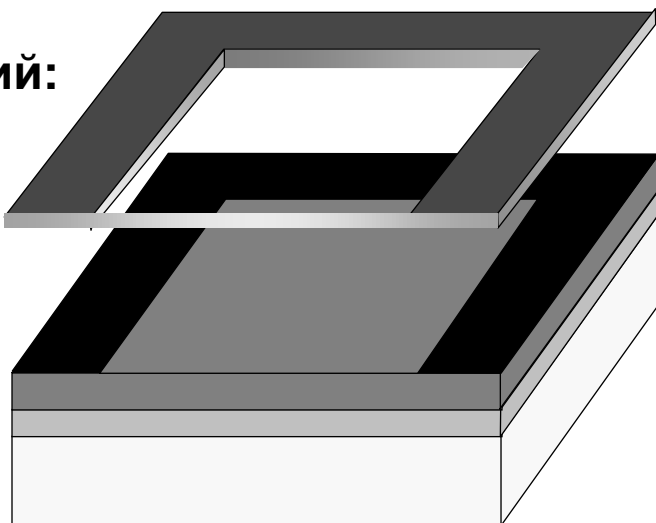


зображення **зворотнє**

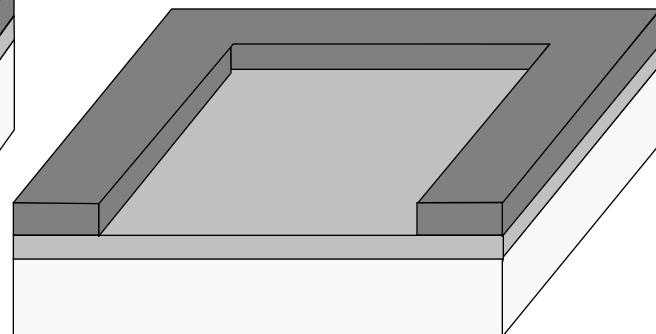


фоторезист **позитивний:**

розчинність полімеру
зростає

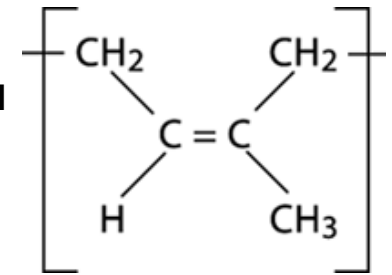


зображення **пряме**

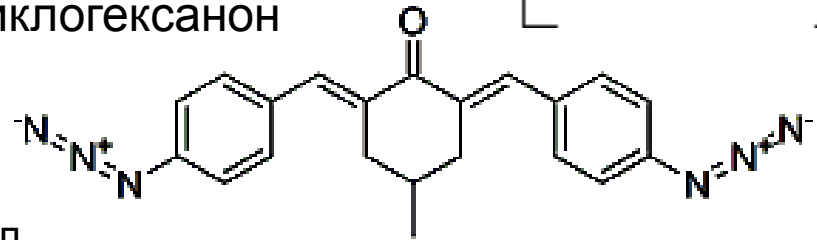


фоторезист негативний:

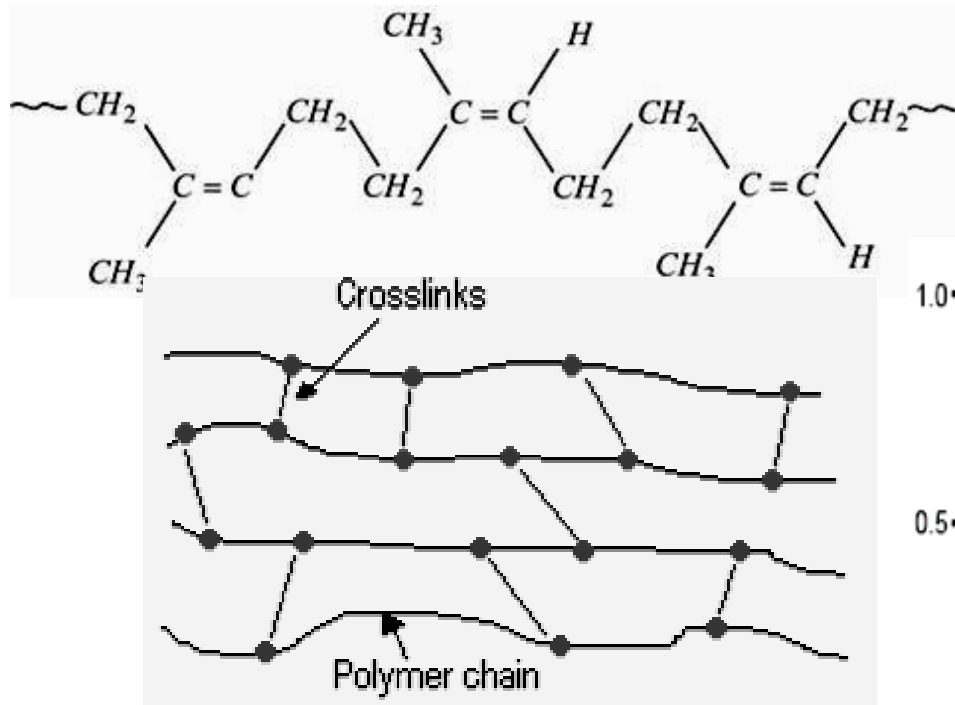
поліізопрен



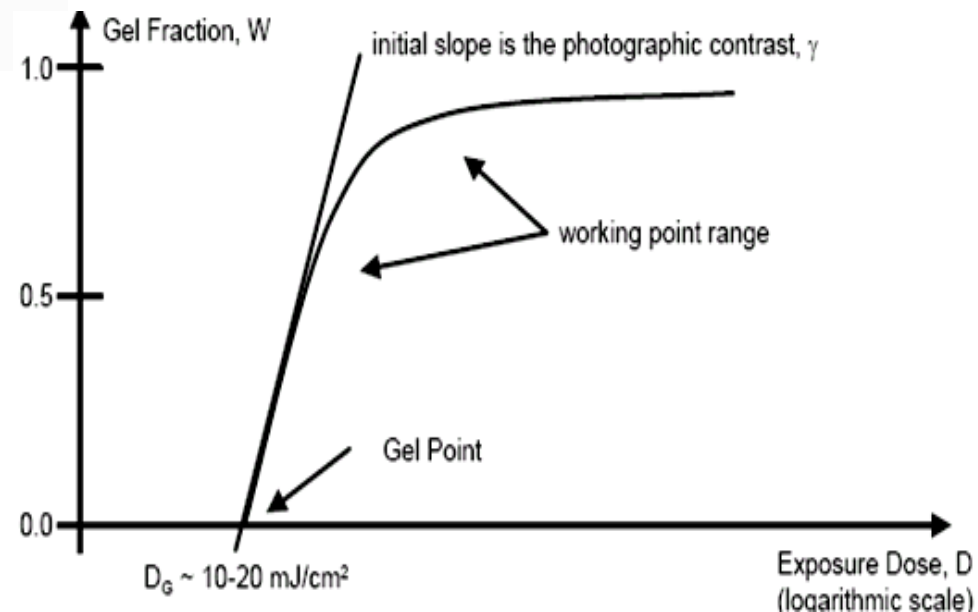
фотосенсибілізатор –
2,6-біс(4-азодибензаль)-4-метилциклогексанон



бірадикали ініціюють зшивання макромолекул

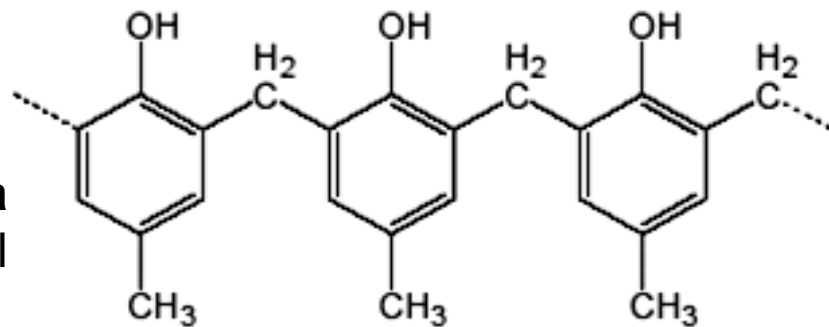


- висока адгезія
- висока фоточутливість
- роздільність ~3 мкм

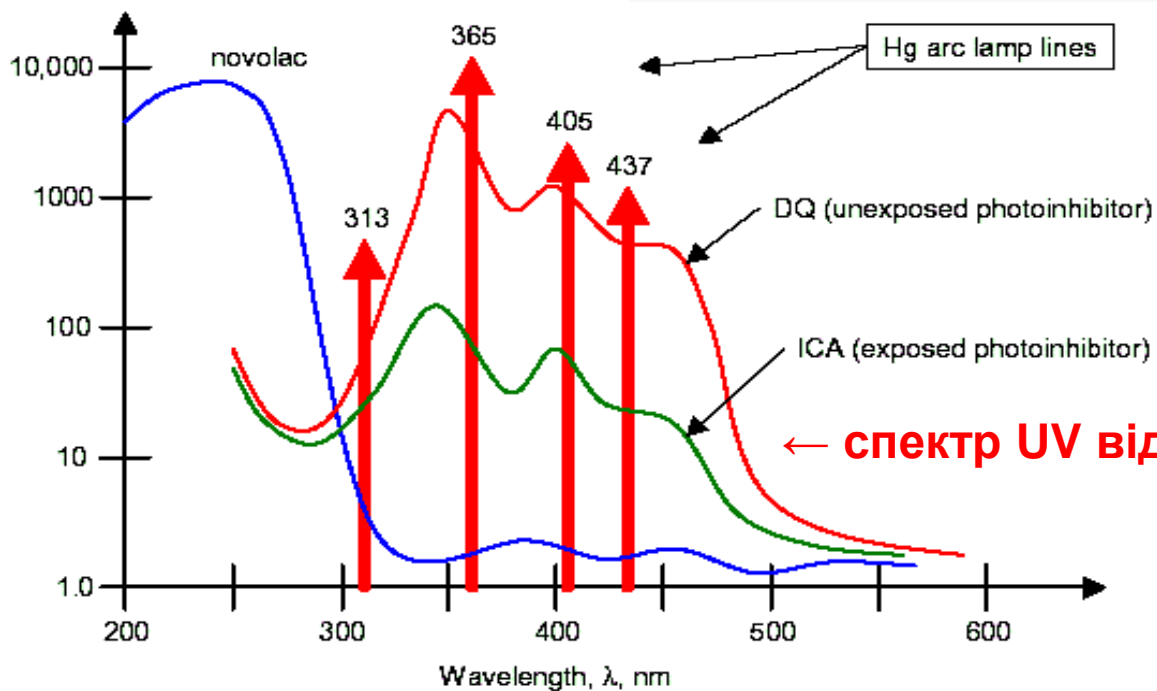
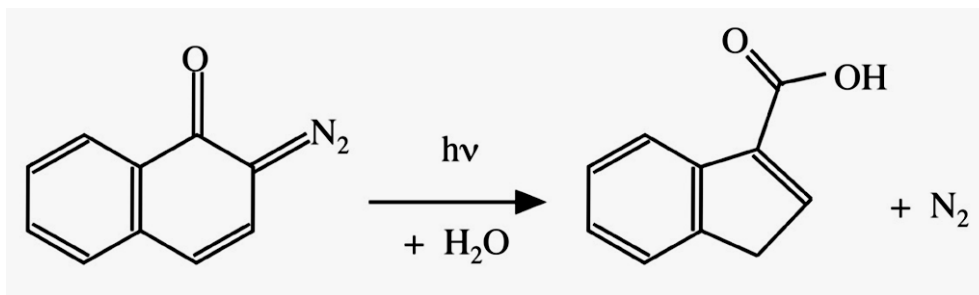


фоторезист позитивний:

крезол-формальдегідна смола
1000 - 3000 g/mol



діазанафтохінон –
фоточутливий інгібітор
розчинення



розчинення –
водний розчин лужний

← спектр UV відповідний до лампи Hg

механізм фотоізомеризації дізанафтохінону

