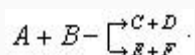


Кінетична класифікація реакцій

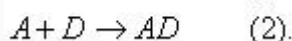
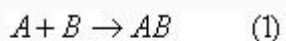
У хімічній кінетиці реакції ділять за ознаками:

1. За кількістю частинок, які беруть участь у реакції (молекулярність і порядок реакції).
2. За природою частинок, які беруть участь в елементарному акті реакції (молекулярні, вільнорадикальні, йонні).
3. За складністю: а) оборотні та необоротні; б) ізольовані та паралельні; в) спряжені; г) послідовні (консекутивні чи багатоступеневі).

Необоротними (односторонніми) називають реакції, в яких кінцеві продукти взагалі відсутні чи присутні в незначних кількостях, а також такі, в яких величини швидкостей протилежно напрямлених реакцій незрівнянні. Імовірність протікання *оборотних* реакцій в обох напрямках одного порядку. *Ізольовані реакції* – це реакції, у результаті яких утворюється один продукт. *Паралельні реакції* – це реакції, при яких вихідні речовини реагують у декількох напрямках:

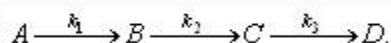


До паралельних відносяться *спряжені* реакції:



Перша реакція – *первинна* – протікає спонтанно, а друга – *вторинна* – тільки під час першої. Речовина (*A*), яка бере участь в обох процесах, називається *актором*. Другий учасник (*B*) первинної реакції називається *індуктором*, а другий учасник вторинної реакції (*D*) – *акцептором*. *Відношення кількостей актора, реагуючих із індуктором та акцептором, називається фактором індукції, величина якого приблизно дорівнює цілому числу*. Це свідчить про утворення у ході спряжених реакцій проміжних нестійких речовин. Під час спряжених реакцій концентрація індуктора може: а) зростати (автокаталітичні реакції); б) не змінюватись (каталітичні реакції); с) зменшуватись.

Послідовні реакції – це реакції із проміжними стадіями:



Початок реакції, коли речовину D ще не можна зафіксувати, називається періодом індукції. Загальна швидкість реакції визначається швидкістю найбільш повільної (лімітуючої) стадії.

Фотохімічні реакції

Реакції, що протікають під впливом видимого ($\nu = 26300 - 12800 \text{ см}^{-1}$; $\lambda = 380 - 780 \text{ нм}$) чи УФ-світла ($\nu = 50000 - 26300 \text{ см}^{-1}$; $\lambda = 200 - 380 \text{ нм}$), називаються фотохімічними. Енергія активації фотохімічних реакцій обумовлена поглинанням молекулами фотонів світла з утворенням реакційноздатних частинок. Фотосинтез, зір (фоторецепція) – приклади двох важливих біологічних процесів. Це наслідок того, що основним джерелом енергії на Землі є сонячна радіація.

При поглинанні світла молекули переходять в електронно-збуджений стан. Це супроводжується зміною фізичних і хімічних властивостей молекул порівняно із основним станом. Змінюється дипольний момент, геометрія, розподіл електронної густини. Молекула в збудженому стані має іншу реакційну здатність.

Найбільш поширеними фотохімічними реакціями є: *фотодисоціація, фотоприсєднання, фотовідновлення, фотоокиснення, фотозаміщення, фотоізомеризація*.

В основі фотохімії лежать такі закони:

1. Хімічне перетворення викликається випромінюванням, яке поглинається речовиною (І. Ф. Гротгус, 1817); речовини можуть випромінювати лише ті промені, які поглинають (закон Кірхгофа).

2. Кожний поглинений квант світла викликає перетворення однієї молекули (А. Ейнштейн, 1912).

3. Кількість хімічнозміненої речовини пропорційна кількості поглиненої світлової енергії (Я. Вант-Гофф, 1904).

4. При поглинанні кожного кванта світла молекулою є певна ймовірність найнижчих – синглетного S_1 чи триплетного T_1 – станів.

При поглинанні кванта світла йдуть первісні процеси з утворенням активних частинок, які вступають у вторинні (темнові) реакції. Кількісною характеристикою фотохімічної реакції є квантовий вихід γ .

Квантовим виходом утворення певного продукту є відношення його кількості ΔN до кількості світла, поглинутого вихідною речовиною D (в ейнштейнах). Як правило, γ залежить від проміжку часу. Тому коректніше: квантовий вихід продукту реакції – це відношення швидкості його утворення W_p до швидкості поглинання світла $W_I = I_a$:

$$\gamma = W_p / I_a .$$

Крім квантового виходу є хімічний вихід.

Хімічним виходом називається відношення кількості утвореного продукту до кількості вихідного реагента. Він тим вищий, чим вища селективність реакції. Швидкість фотохімічного процесу визначається величиною квантового виходу та швидкістю поглинання світла.

Експериментальне визначення квантового виходу є чудовим інструментом для відкриття ланцюгових реакцій.