

ЛЕКЦИИ
Я

Сложные реакции

Сложными называют реакции, состоящие из двух или большего числа простых реакций.

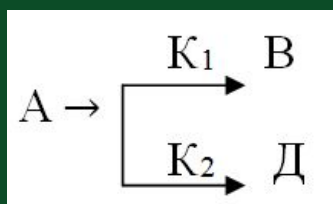
Кинетика сложных реакций зависит от форм связи между простыми реакциями, от соотношения их скоростей и основывается на принципе независимости простых реакций.

Согласно этому принципу, если в системе протекают одновременно несколько реакций, то каждая из них независима от других и ее скорость определяется кинетическим уравнением простых реакций.

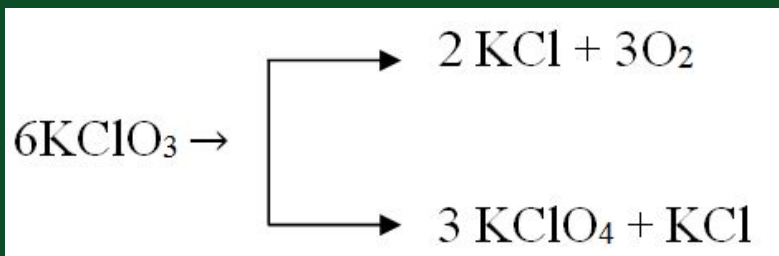
Параллельные реакции

Параллельными называют реакции, идущие одновременно по нескольким направлениям, с образованием различных продуктов.

Рассмотрим простой случай параллельных реакций:



например, реакция разложения бертолетовой соли



имеется две одновременные мономолекулярные стадии, каждая из которых протекает по первому порядку. В более сложных случаях таких стадий может быть и больше, а их порядок может отличаться от единицы.

Пусть K_1 и K_2 - константы скорости этих стадий. Выберем отсчет времени так, чтобы при $t = 0$ концентрации продуктов $C_{B_1 0} = C_{D_1 0} = 0$.

Пусть

$$C_{A_1 0} = 0, C_A = a - x, C_B = x_1, C_D = x_2.$$

Кинетические уравнения отдельных стадий:

$$V_1 = \frac{dx_1}{dt} = K_1(a-x) \quad V_2 = \frac{dx_2}{dt} = K_2(a-x)$$

Скорость суммарной реакции:

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

Из уравнения реакции следует, что число молекул продуктов В и Д равно числу распавшихся молекул исходного вещества А.

$$x = x_1 + x_2$$
$$V = \frac{dx}{dt} = \frac{dx_1}{dt} + \frac{dx_2}{dt} = V_1 + V_2.$$

Следовательно, для параллельной реакции, стадии которой значительно различаются по скорости, определяющей является более быстрая стадия.

Если $V_1 \gg V_2$, то $V = V_1$. Подставим V_1 и V_2 в формулу суммарной скорости:

$$V = \frac{dx}{dt} = K_1(a-x) + K_2(a-x) = (K_1 + K_2)(a-x)$$
$$\frac{dx}{a-x} = (K_1 + K_2)dt$$

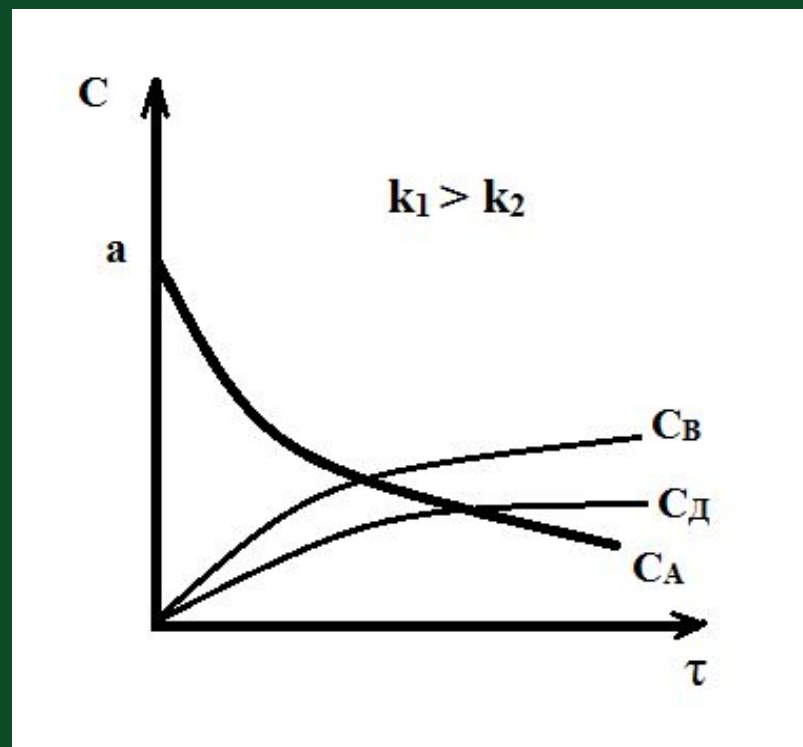
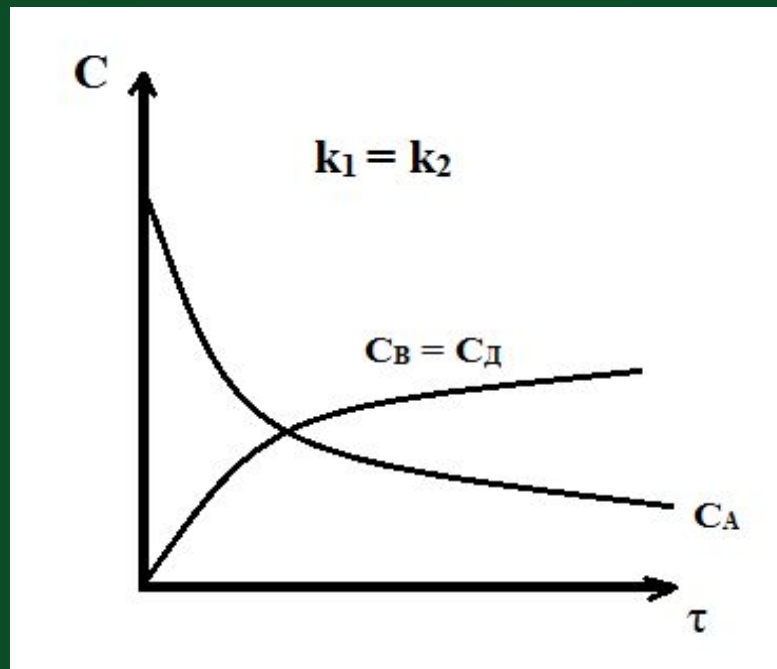
после интегрирования и подстановки пределов имеем:

$$\ln \frac{a-x}{a} = - (K_1 + K_2) \tau$$
$$K_1 + K_2 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a-x}$$

Отсюда следует, что закономерности протекания рассматриваемой параллельной реакции аналогичны закономерностям простой реакции первого порядка, у которой $K = K_1 + K_2$.

Для расчета

$$K_1 = \frac{x_1}{x} \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a-x}$$
$$K_2 = \frac{x_2}{x} \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a-x}$$



Обратимые реакции

Обратимыми называют реакции, протекающие одновременно в двух противоположных направлениях.

В этом смысле почти все химические реакции являются двусторонними. В ходе их протекания исходные вещества образуют продукты, которые, вступая во взаимодействие между собой, образуют снова молекулы исходных веществ. Пока эти скорости неодинаковы, происходят заметные изменения количеств реагентов. Если V прямого и обратного процессов становятся равными, то наступает динамическое равновесие. Прямой и обратный процесс полностью компенсируют друг друга.

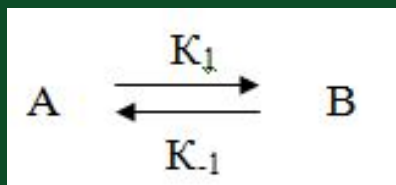
В этом случае концентрации реагентов перестают изменяться и подчиняются термодинамическому закону действующих масс.

Иногда химическая реакция практически может быть обусловлена лишь односторонним процессом. Это может произойти, если продукты быстро удаляются из зоны реакции и не успевают вступать во взаимодействие.

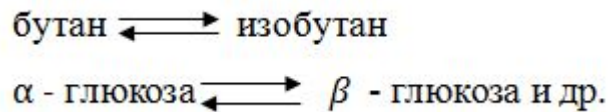
Например, выделение газа или выпадение осадка из растворов.

В этом случае скорость обратной реакции несоизмеримо меньше скорости прямой. Заметим, что понятие двусторонних реакций не соответствует термодинамическому термину «обратный процесс». Двусторонние химические реакции могут быть названы термодинамически обратимыми только вблизи равновесия, когда скорости прямой и обратной реакции лишь бесконечно мало отличаются друг от друга.

Рассмотрим простой тип двусторонних реакций:



Эта схема описывает реакции изомеризации в газовой фазе или растворе:



Пусть $\tau = 0$, существует только исходное вещество, а концентрация продукта равнялась бы нулю: $C_A = a$

Учтем, что в данной реакции исчезновение определенного количества молекул исходного вещества вызывает образование точно такого же количества молекул продукта реакции, а поэтому сумма концентраций обоих реагентов в ходе реакции не изменяется

$$C_A + x = a$$

a - начальная концентрация исходного вещества

x - концентрация продукта В в момент времени τ .

Пусть $dx = dx_1 + dx_2$

dx_1 и dx_2 - изменение концентрации продукта реакции в прямой и обратной реакциях соответственно.

В случае равновесия скорости прямого и обратного процессов равны:

$$K_1 (a - x_p) = K_{-1} x_p$$

где x_p - концентрация продукта реакции в состоянии равновесия.

$$K_1 a = (K_1 + K_{-1}) x_p$$

Запишем кинетические уравнения прямой и обратной стадий, используя концентрацию вещества В:

$$V_1 = \frac{dx_1}{d\tau} = K_1 (a-x)$$

$$V_2 = - \frac{dx_2}{d\tau} = K_{-1}x$$

скорость суммарной реакции:

$$V = V_1 - V_2$$

$$V = \frac{dx}{d\tau} = \frac{dx_1}{d\tau} + \frac{dx_2}{d\tau} = K_{-1}x$$

$$\frac{dx}{d\tau} = K_1 a - (K_1 + K_{-1})x$$

$$\frac{dx}{K_1 a - (K_1 + K_{-1})x} = d\tau$$

после интегрирования:

$$K_1 + K_{-1} = \frac{1}{\tau} \ln \frac{K_1 a}{K_1 a - (K_1 + K_{-1})x}$$

с учетом $K_1 a = (K_1 + K_{-1})x_p$

$$K_1 + K_{-1} = \frac{1}{\tau} \ln \frac{x_p}{x_p - x}$$

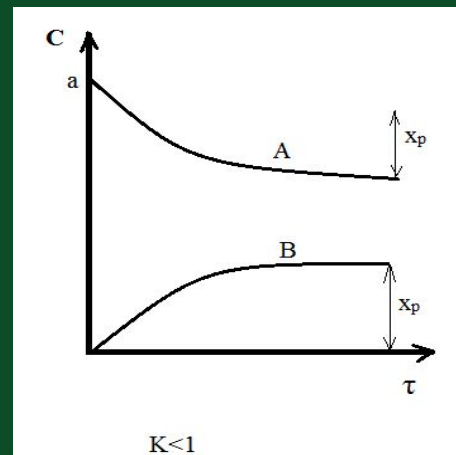
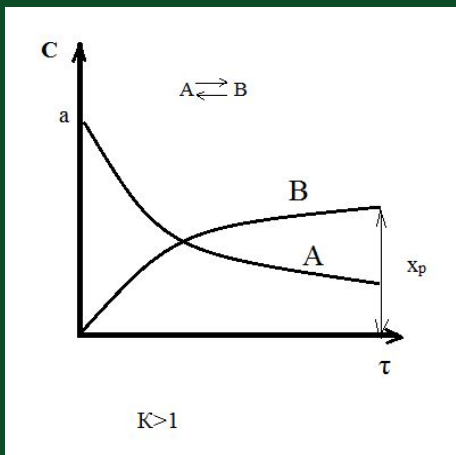
Выделенные уравнения показывают, что двусторонние реакции с мономолекулярными стадиями протекают по законам односторонних мономолекулярных реакций, у которых $K = K_1 + K_{-1}$

$$K_1 = \frac{x_p}{a} \frac{1}{\tau} \ln \frac{x_p}{x_p - x}$$

$$K_2 = \frac{1 - x_p}{a} \frac{1}{\tau} \ln \frac{x_p}{x_p - x}$$

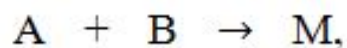
Скорость обратимой реакции равна разности между скоростями прямой и обратной реакции.

Кинетические кривые для обратимых реакций первого порядка:



Сопряженные реакции

Сопряженными называют реакции типа:



индуктор



актор акцептор

из которых одна, например, вторая, протекает лишь совместно с первой.

В таких реакциях вещество В случит индуктором второй реакции. Вещество С называют акцептором. Общее для обеих реакций вещество А получило название актора. примером таких реакций могут служить окисление сульфата железа и йодоводорода пероксидом водорода.

Сульфат железа окисляется пероксидом независимо от присутствия йодоводорода, но йодоводород пероксидом не окисляется. Однако при одновременном окислении сульфата железа он окисляется вместе с ним.

В этой реакции H_2O_2 – акцетор, $FeSO_4$ - индуктор, HJ - акцептор.



Это явление, называемое химической индукцией изучал Шилов (1905 г.)

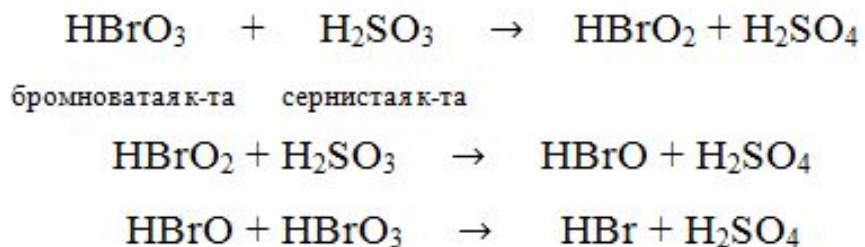
Во многих сопряженных реакциях индуктор выступает как катализатор и процесс протекает с образованием нестойких химических соединений.

Изучение отношения, в котором индуктор распределяется между индуктором и акцептором, позволяет выяснить характер сопряжения данных реакций.

Шилов разделил сопряженные реакции на три группы по зависимости концентрации индуктора во времени:

- 1) концентрация индуктора во время реакции убывает;
- 2) концентрация индуктора не меняется (каталитические реакции);
- 3) концентрация индуктора возрастает (автокаталитические реакции).

Пример:

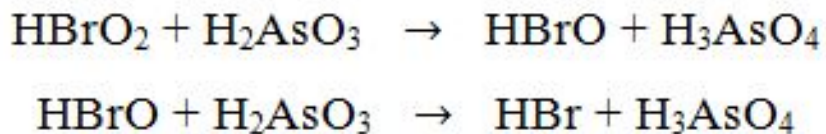


Примером сопряженных реакций может служить реакция между бромноватой кислотой и смесью сернистой и мышьяковистой кислот. Кислота HBrO_3 непосредственно окисляет H_3AsO_3 , но не окисляет H_3AsO_3 . При действии HBrO_3 на смесь H_2SO_3 и H_3AsO_3 окисляются обе последние кислоты.

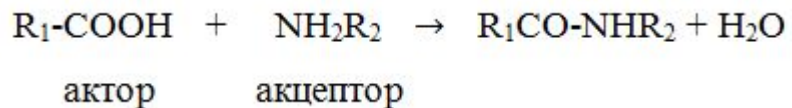
Промежуточные вещества HBrO_2 и HBrO окисляют мышьяковистую кислоту до мышьяковой (H_3AsO_4).

В реакции HBrO_3 - актер, H_2SO_3 - индуктор,
 H_3AsO_3 - акцептор.

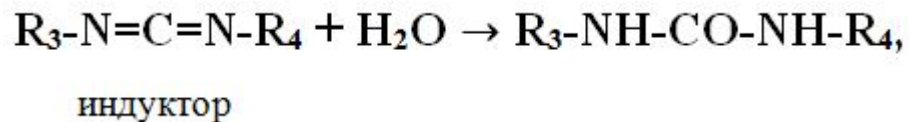
Одно и то же вещество, в зависимости от партнеров, может играть роль актера, индуктора или акцептора.



Пример: синтез амидов в водном растворе из кислоты и амина.

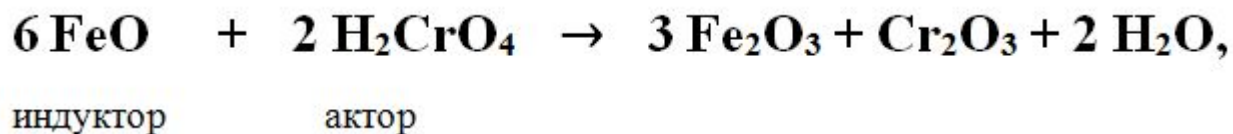


Сама по себе не идет с измеримой скоростью. Но если добавить карбодимид - соединение, способное присоединять воду с образованием соответствующей замещенной мочевины



то одновременно с гидратацией карбодимида пойдет синтез амида.

Йодистоводородная кислота не окисляется непосредственно хромовой кислотой. Однако если в систему ввести окись железа (II) FeO, которая непосредственно может взаимодействовать с хромовой кислотой по реакции:



то одновременно с окислением FeO начинается окисление HI (акцептор).

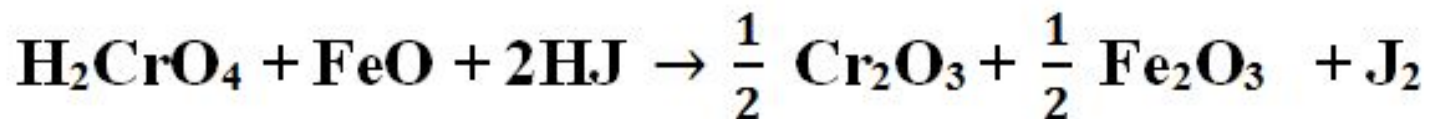
Явление, состоящее в том, что самопроизвольно протекающая в системе химическая реакция вызывает (индуцирует) протекание в этой же системе другой химической реакции, неосуществимой в отсутствие первой, называется химической индукцией. Две реакции, одна из которых индуцирует протекание другой, называются сопряженными.

Явление химической индукции возможно только в случае, если обе сопряженные реакции являются сложными, т. е. состоят из нескольких элементарных стадий. Элементарная реакция не может быть индуцирована другой реакцией. Это вытекает из положения о независимом протекании реакций, согласно которому константа скорости элемента реакции не зависит от того, протекают одновременно в той же системе другие химические реакции.

В качестве меры эффективности химической индустрии обычно используют величину, называемую фактором индукции, которая представляет собой отношение скорости расходования акцептора к скорости расходования индуктора

$$\Phi = \frac{V_{\text{акцептора}}}{V_{\text{индуктора}}}$$

В общем случае предельное значение фактора индукции равно отношению стехиометрического коэффициента акцептора и индуктора в итоговом уравнении индуцируемого маршрута



и фактор индукции может измениться от 0 до 2.

Цепные реакции

Цепными называются химические реакции, в которых появление активной частицы вызывает большое число превращений неактивных молекул вследствие регенерации активной частицы в каждом элементарном акте реакции. В ходе цепной реакции активирование одной частицы приводит к образованию продуктов реакции и новые активны частиц. Активными частицами могут быть свободные атомы, ионы, радикалы и возбуждаемые молекулы. Свободные радикалы представляют собой частицы, содержащие один неспаренный электрон и обладающие ненасыщенными валентностями.

Исчезновение свободной валентности может произойти при взаимодействии свободного радикала со стенкой сосуда, молекулой примеси или растворителем, другими свободными радикалами. В цепных реакциях превращение исходных веществ в продукты реакции осуществляется путем чередования нескольких реакций с участием свободных радикалов.

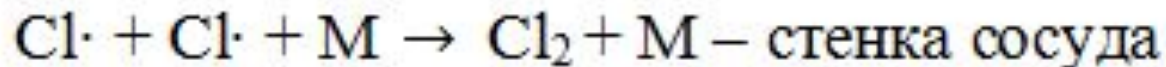
К цепным реакциям относятся реакции сгорания топлива, окисление молекулярным кислородом, хлорирование и бромирование, многие процессы полимеризации, крекинг тяжелых нефтепродуктов, процессы получения ядерной энергии.

Цепная реакция начинается с зарождения цепи, то есть с образования свободных радикалов. Зарождение цепи может произойти в результате гетерогенной реакции на стенках сосуда или при действии $h\nu$, излучений и т.д.

Далее идет развитие цепи, характеризуется длиной цепи.

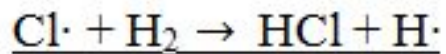
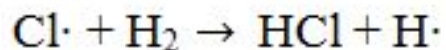
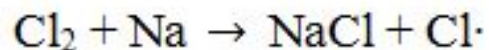
Длиной цепи называется число молекул данного исходного вещества, которые прореагировали в результате одного элементарного акта зарождения цепи.

Обрыв цепи – процесс, в результате которого активные частицы либо исчезают, либо дезактивируются. Обрыв может произойти в результате удара о стенки сосуда и (или) в результате адсорбции на стенки или взаимодействия с другой активной частицей при тройном столкновении:



Для течения цепных реакций, в особенности с длинными цепями очень важное значение имеет форма реакционного сосуда. Например в узких длинных трубках реакция может идти очень медленно, а в шарообразных сосудах интенсивнее, так как в узких трубках цепи могут чаще обрываться при столкновении активных частиц со стенками трубки.

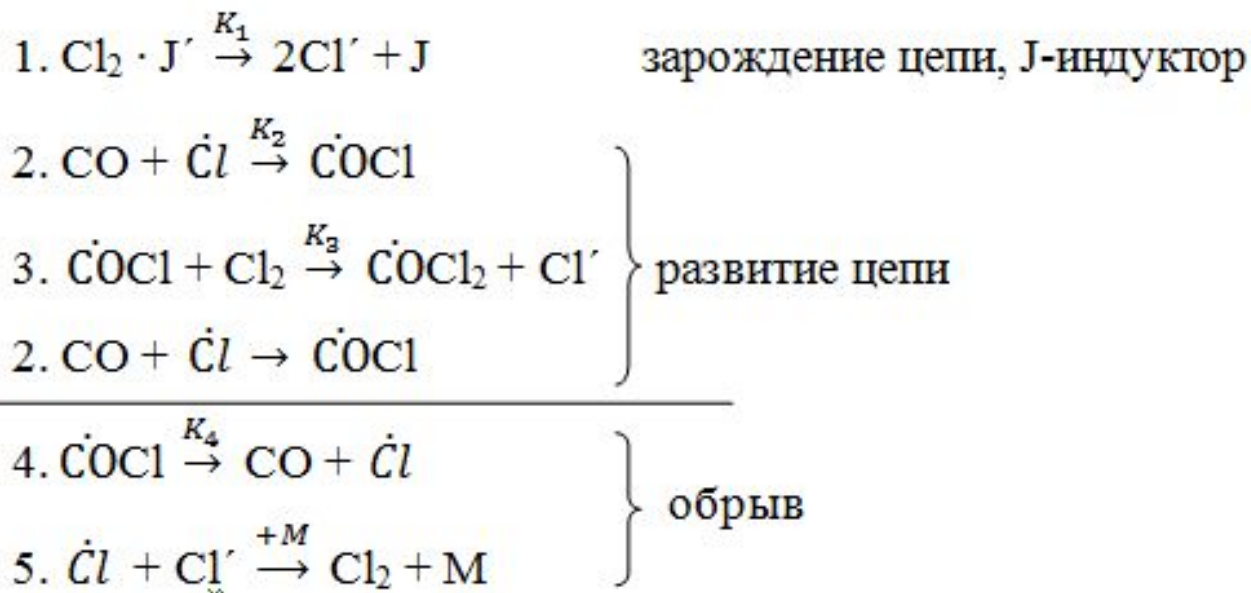
Для цепных реакций характерна зависимость их скорости от присутствия инертных веществ и от удельной поверхности реакционного сосуда, под которой понимается отношение площади поверхности сосуда к его объему.



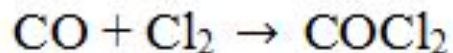
Основы теории кинетики цепных реакций

Различают реакции с неразветвленными и разветвленными цепями. Неразветвленная цепь: одна активная частица при своем взаимодействии вызывает образование только одной новой активной частицы.

Кинетическое уравнение таких реакций может быть получено при помощи метода стационарных концентраций.



Теоретическое уравнение для определения скорости образования фосгена



$$\frac{d[\text{COCl}_2]}{d\tau} = \frac{K_1 K_3 [\text{CO}] \sqrt{\frac{K_1}{K_2} [\text{Cl}]^3}}{K_4 + K_3 [\text{Cl}_2]}$$

Если в результате одного элементарного акта регенерируются одна или более активных частиц, то происходит цепная реакция с разветвленными цепями.

Пример: реакция окисления водорода кислородом:

Цепь 1

1. $\dot{\text{H}} + \text{O}_2 \rightarrow \dot{\text{O}}\text{H} + \ddot{\text{O}}$
2. $\dot{\text{O}}\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \dot{\text{H}}$
1. $\dot{\text{H}} + \text{O}_2 \rightarrow \dot{\text{O}}\text{H} + \ddot{\text{O}}$
2. $\dot{\text{O}}\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \dot{\text{H}}$

Цепь 1 состоит из чередующихся стадий 1,2,1,2.

Цепь 2 состоит из стадий 3,2,1;3,2,1...

Цепь 2

3. $\ddot{\text{O}} + \text{H}_2 \rightarrow \dot{\text{O}}\text{H} + \dot{\text{H}}$
2. $\dot{\text{O}}\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \dot{\text{H}}$
1. $\dot{\text{H}} + \text{O}_2 \rightarrow \dot{\text{O}}\text{H} + \ddot{\text{O}}$
3. $\ddot{\text{O}} + \text{H}_2 \rightarrow \dot{\text{O}}\text{H} + \dot{\text{H}}$

При этом только в одной стадии (второй) образуется молекула продукта (вода) и одна активная частица (H), а в двух других (первой и третьей) образуется по 2 активные частицы (OH, O и OH и H), то есть происходит разветвление цепи.

Образовавшиеся активные частицы в результате разветвленной цепной реакции вызывают превращение большой массы исходных веществ в конечные продукты, что может привести к взрыву или воспламенению.

Для регулирования скорости и торможения разветвленных цепных реакций в реакционную смесь добавляют вещества, называемые замедлителями или ингибиторами, обрывая цепь, они уменьшают скорость процесса. Таким образом, например, ведет себя тетраэтилсвинец, прибавляемый в небольших количествах к авиационным и автомобильным бензинам (сейчас используют современные ингибиторы, так как тетраэтилсвинец очень опасен). Переходя вместе с бензином в парообразное состояние в камере двигателя, тетраэтилсвинец обрывает цепь при горении топлива. При хранении мономеров часто добавляют ингибиторы, чтобы предотвратить цепную реакцию самопроизвольной полимеризации.

Рассмотрим элементарную вероятностную теорию цепных реакций. Цепная реакция – неразветвленная.

τ – время между двумя последовательными стадиями. Число молекул продукта, которое образуется в единицу времени из одной активной частицы, равно $1/\tau$. Если концентрация активных частиц в момен времени τ равна n , то скорость цепной (неразветвленной) реакции (по продукту)

$$V = \frac{n}{\tau}$$

Если известна зависимость от времени числа активных частиц $n=f(t)$, то можно найти временную зависимость скорости неразветвленной цепной реакции. Найдем скорость изменения концентрации активных частиц dn/dt . Пусть m_0 – скорость возникновения активных частиц в единице объема реакционной смеси, то есть это число активных частиц, которое возникает в единицу времени в единице объема под влиянием внешних факторов.

Пусть концентрация исходных веществ поддерживается const, а продукты убираются из сферы реакции. Условия изотермические, $m_0 = \text{const}$.

Скорость исчезновения активных частиц определяется выражением $n/\vartheta\tau$, где ϑ - среднее число звеньев в цепи.

Скорость изменения концентрации активных частиц равна

$$\frac{dn}{d\tau} = m_0 - \frac{n}{\vartheta\tau}$$

Обозначим $a = \frac{1}{\vartheta\tau}$ и запишем в виде

$$\frac{dn}{dt} + an = m_0$$

Для решения дифференциального уравнения умножаем обе его части на e^{at} и преобразуем к виду:

$$\frac{d}{d\tau} (ne^{at}) = m_0e^{at}$$

$$\frac{d}{d\tau} (ne^{a\tau}) = m_0 e^{a\tau}$$

Интегрируя от 0 до $ne^{a\tau}$ и от 0 до t

$$ne^{a\tau} = \frac{m_0}{a} (e^{a\tau} - 1)$$

ИЛИ

$$n = \frac{m_0}{a} (1 - e^{-a\tau})$$

$$a = \frac{1}{\vartheta\tau}$$

получим зависимость скорости цепной неразветвленной реакции от времени:

$$V = \frac{n}{\tau} = m_0 \vartheta \left(1 - e^{-\frac{t}{\vartheta\tau}}\right)$$

При $t \rightarrow \infty \exp[-t/\vartheta\tau] \rightarrow 0$, а скорость реакции – к настоящему значению $m_0 \vartheta$. Пусть $\beta = 1/\vartheta$ – вероятность обрыва цепи. Если обрыв цепи – благоприятный случай, а $(\vartheta + 1)$ звеньев цепи как общее число случаев, то вероятность обрыва равна $1/(\vartheta + 1)$, так как число звеньев велико, считаем $\vartheta + 1 \cong \vartheta$. Тогда

$$V = \frac{m_0}{\beta} (1 - e^{-\frac{\beta}{\tau}t})$$

Для разветвленной цепи вероятность обрыва цепи будет меньше.

$$\beta - \delta = \frac{1}{\vartheta}$$

δ - вероятность разветвления цепи

$\beta - \delta$ - вероятность обрыва при наличии разветвления цепи

$$V = \frac{m_0}{\beta - \delta} (1 - e^{-\frac{\beta - \delta}{\tau} t})$$

1. Если $0 < \delta < \beta$, то $\beta - \delta > 0$

При $t \rightarrow \infty$, $V \rightarrow m_0 / (\beta - \delta) = \text{const}$ (как и в случае неразветвленной цепи)

2. Если $0 < \delta > \beta$, $\beta - \delta > 0$

$$V = \frac{m_0}{\beta - \delta} (e^{\frac{\delta - \beta}{\tau} t} - 1)$$

$t \rightarrow \infty$, скорость реакции V неограниченно увеличивается по экспоненциальному закону и заканчивается взрывом при постоянной температуре.

К о н е

ц