ЛЕКЦИЯ

Сложные реакции

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

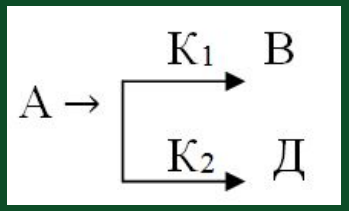
Кинетика сложных реакций зависит от форм связи между простыми реакциями, от соотношения их скоростей и основывается на принципе независимости простых реакций.

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.

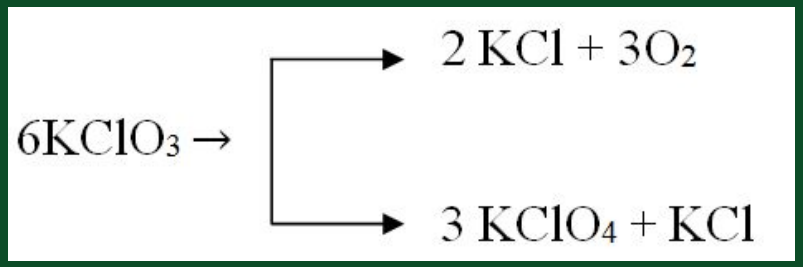
Параллельные реакции

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 $К_1$ и $К_2$ - константы скорости этих стадий. Выберем отсчет времени так, чтобы при t = 0 концентрации продуктов $C_{В_1}0 = C_{Д_1}0 = 0.$

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

Кинетические уравнения отдельных стадий:

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

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 $V_1 >> V_2$, 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:

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

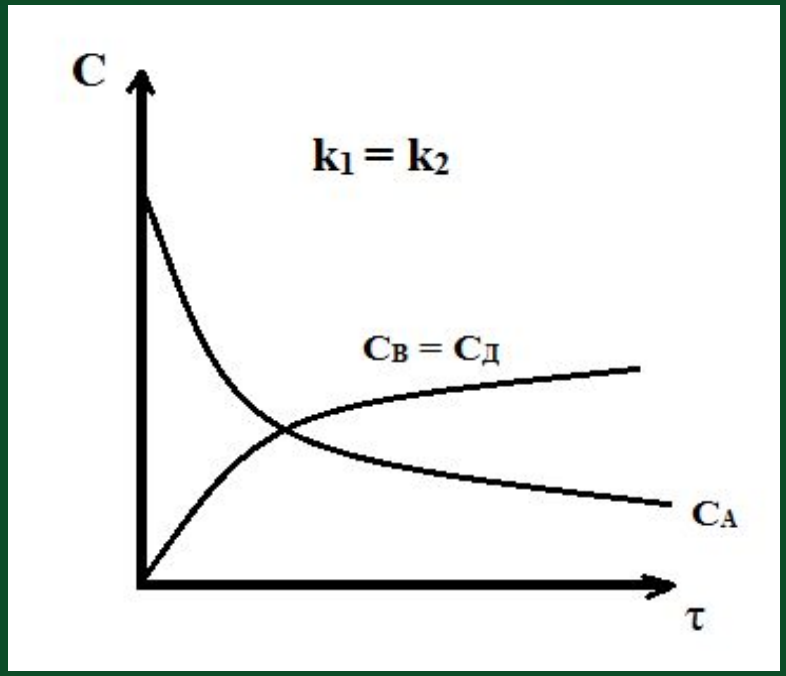
$$K_1 + K_2 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a-x}$$

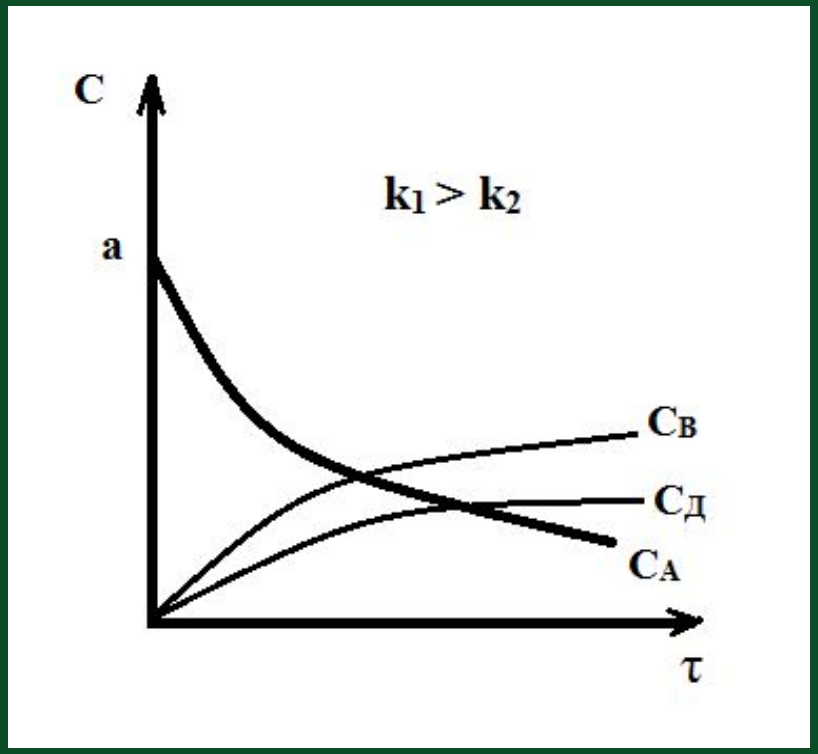
Отсюда следует, что закономерности протекания рассматриваемой параллельной реакции аналогичны закономерностям простой реакции первого порядка, у которой $K = K_1 + K_2$.

Для расчета

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

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


C
$k_1 = k_2$
$C_В = C_Д$
C_A
τ


C
$k_1 > k_2$
a
$C_В$
$C_Д$
C_A
τ

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.

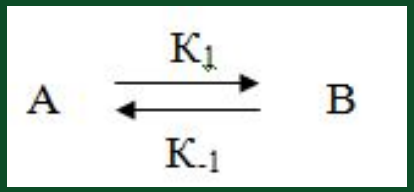
В этом случае концентрации реагентов перестают изменяться и подчиняются термодинамическому закону действующих масс.

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.

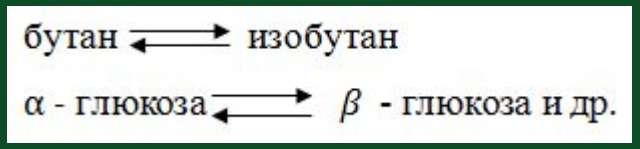
Например, выделение газа или выпадение осадка из растворов.

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 в близи 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: $C_A = a$

τ

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 B 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:

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

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

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

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

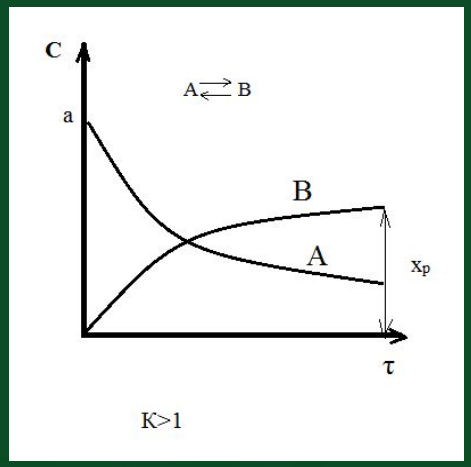
Выделенные уравнения показывают, что двусторонние реакции с мономолекулярными стадиями протекают по законам односторонних мономолекулярных реакций, у которых $K = K_1 + K_{-1}$

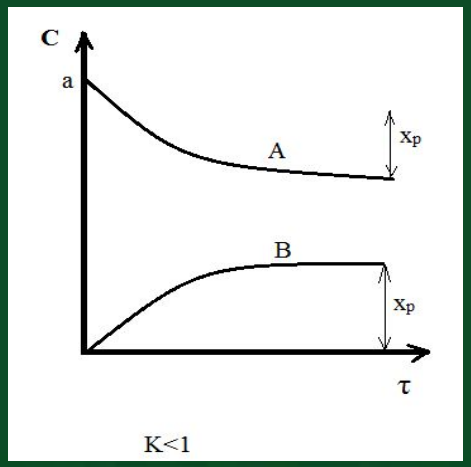
$$K_1 = \frac{x_p}{a}\,\frac{1}{\tau}\,\ln\frac{x_p}{x_p - x}$$

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

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

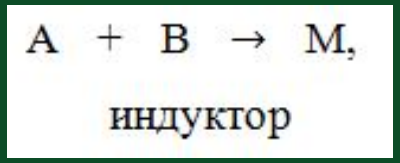
Кинетические кривые для обратимых реакций первого порядка:

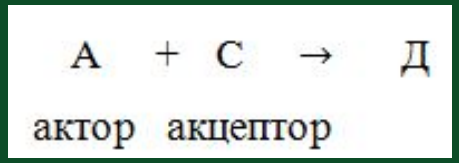




Сопряженные реакции

Сопряженными называют реакции типа:





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 обоих 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.

$$FeSO_4 + H_2O_2 \rightarrow \qquad HJ + H_2O_2 \rightarrow$$

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 актор 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:

$$HBrO_3 + H_2SO_3 \rightarrow HBrO_2 + H_2SO_4$$

бромноватая к-та сернистая к-та

$$HBrO_2 + H_2SO_3 \rightarrow HBrO + H_2SO_4$$

$$HBrO + HBrO_3 \rightarrow HBr + H_2SO_4$$

Примером сопряженных реакций может служить реакция между бромноватой кислотой и смесью сернистой и мышьяковистой кислот. Кислота HBrO3 непосредственно окисляет H3AsO3, но не окисляет H3AsO3. При действии HBrO3 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 $HBrO_3$ - актор, H_2SO_3 - индуктор, H_3AsO_3 - акцептор.

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

$$HBrO_2 + H_2AsO_3 \rightarrow HBrO + H_3AsO_4$$

$$HBrO + H_2AsO_3 \rightarrow HBr + H_3AsO_4$$

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

$$R_1\text{-}COOH + NH_2R_2 \rightarrow R_1CO\text{-}NHR_2 + H_2O$$

актор акцептор

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

$$R_3\text{-}N{=}C{=}N\text{-}R_4 + H_2O \rightarrow R_3\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}R_4,$$

индуктор

то одновременно с гидратацией карбодиимида 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:

$$6\,FeO + 2\,H_2CrO_4 \rightarrow 3\,Fe_2O_3 + Cr_2O_3 + 2\,H_2O,$$

индуктор актор

то одновременно с окислением FeO начинаетсяокисление HJ (акцептор).

Явление, состоящее в том, что самопроизвольно протекающая в системе химическая реакция вызывает (индуцирует) протекание в этой же системе другой химической реакции, неосуществимой в отсутствии 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

$$H_2CrO_4 + FeO + 2HJ \rightarrow \frac{1}{2}\, Cr_2O_3 + \frac{1}{2}\, Fe_2O_3 + J_2$$

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 действие hν, 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:

$$Cl\cdot + Cl\cdot + M \rightarrow Cl_2 + M - \text{стенка сосуда}$$

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 трубах 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.

$$Cl_2 + Na \rightarrow NaCl + Cl\cdot$$

$$Cl\cdot + H_2 \rightarrow HCl + H\cdot$$

$$H\cdot + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl\cdot$$

$$\underline{Cl\cdot + H_2 \rightarrow HCl + H\cdot}$$

$$Cl' + Cl' + M \rightarrow Cl_2 + M$$

$$H' + H' + M \rightarrow H_2 + M$$

Основы теории кинетики цепных реакций

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

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

1. $Cl_2 \cdot J' \xrightarrow{K_1} 2Cl' + J$ — зарождение цепи, J-индуктор

2. $CO + \dot{C}l \xrightarrow{K_2} \dot{C}OCl$

3. $\dot{C}OCl + Cl_2 \xrightarrow{K_3} \dot{C}OCl_2 + Cl'$

2. $CO + \dot{C}l \rightarrow \dot{C}OCl$

} развитие цепи

4. $\dot{C}OCl \xrightarrow{K_4} CO + \dot{C}l$

5. $\dot{C}l + Cl' \xrightarrow{+M} Cl_2 + M$

} обрыв

Теоретическое уравнение для определения скорости образования фосгена

$$CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2$$

$$\frac{d[COCl_2]}{d\tau} = \frac{K_1 K_3 [CO] \sqrt{\frac{K_1}{K_2}[Cl]^3}}{K_4 + K_3 [Cl_2]}$$

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. $\dot{H} + O_2 \rightarrow \dot{O}H + \ddot{O}$
2. $\dot{O}H + H_2 \rightarrow H_2O + \dot{H}$
1. $\dot{H} + O_2 \rightarrow \dot{O}H + \ddot{O}$
2. $\dot{O}H + H_2 \rightarrow H_2O + \dot{H}$

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

Цепь 2 состоит из стадий 3,2,1;3,2,1…

Цепь 2

3. $\ddot{O} + H_2 \rightarrow \dot{O}H + \dot{H}$
2. $\dot{O}H + H_2 \rightarrow H_2O + \dot{H}$
1. $\dot{H} + O_2 \rightarrow \dot{O}H + \ddot{O}$
3. $\ddot{O} + H_2 \rightarrow \dot{O}H + \dot{H}$

При этом только в одной стадии (второй) образуется молекула продукта (вода) и одна активная частица (Н), а в двух других (первой и третьей) образуется по 2 активные частицы (ОН, О и ОН и Н), 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 $n/\mathcal{V}\tau$, где $\mathcal{V}$ - 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:

$$\frac{d}{d\tau}\left(ne^{at}\right) = m_0 e^{at}$$

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

Интегрируя от 0 до ne^{at} и от 0 до t

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

или

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

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

получим зависимость скорости цепной неразветвленной реакции от времени:

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

При $t \to \infty$ $\exp[-t/\vartheta\tau] \to 0$, 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

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

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

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

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

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

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

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

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

Конец