

Сложные реакции

Лекция 3

Приближенные методы описания кинетики сложных реакций

- **Метод квазистационарных концентраций (МКСК)**
- **Метод квазиравновесных концентраций – (МКРК)**
- **Метод лимитирующей стадии**

Принцип детального равновесия

- Принцип детального равновесия (принцип микрообратимости)
- Если в сложном процессе устанавливается химическое равновесие, то скорости прямой и обратной реакций должны быть равны для каждой элементарной стадии.

$$r_i = r_{-i} \text{ и } k_i = k_{-i} ; K = k_i / k_{-i}$$

Приближенные методы описания кинетики сложных реакций

- **Метод квазиравновесных концентраций** – (**МКРК**) работает при наличии в механизме реакции равновесных стадий:



$$K_c = C_X / C_A C_B; \quad C_X = K_c C_A C_B$$



$$r_2 = k_2 C_A C_X$$

$$W_{\text{Пр}} = ?$$

$$W_{\text{Пр}} = r_2 = k_2 C_A C_X$$

$$W_{\text{Пр}} = k_2 K_c C_A^2 C_B$$

Условия для реализации **МКРК**: $k_2 \ll k_1, k_{-1}$

Метод лимитирующей

стадии

В любой сложной реакции можно выделить **самую медленную стадию**. Такую стадию называют **скоростью определяющей стадией** или **лимитирующей стадией**. Таких стадий может быть несколько, но преимущественно это одна стадия.

Следствие: кинетические характеристики стадий протекающие после лимитирующей не входят в кинетическое уравнение реакции:

$$W_i = r_{\text{лим}}$$

Пример

1 стадия процесса является лимитирующая:



$$W_{\text{Пр}} = ?$$



$$r_1 = k_1 C_A C_B$$

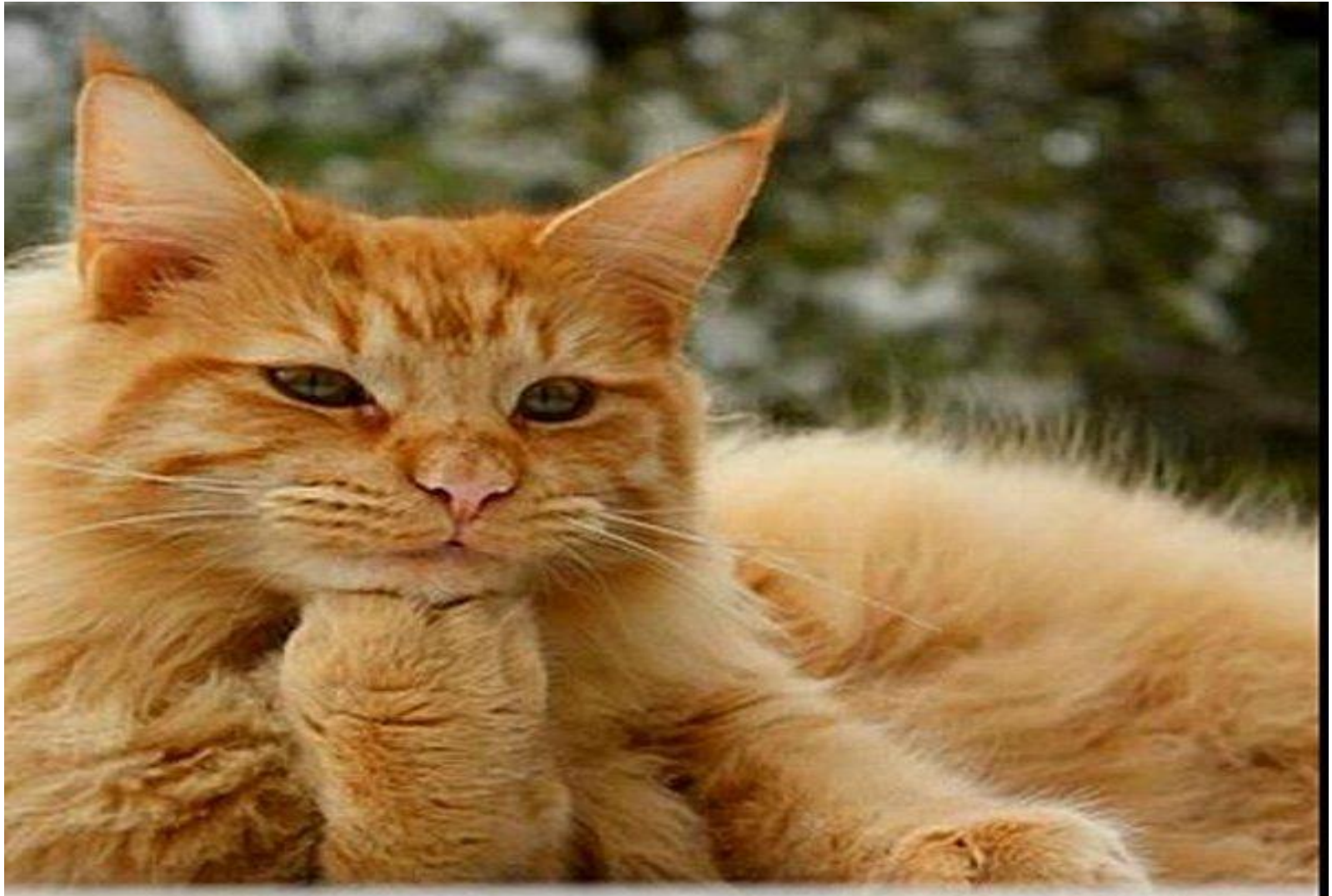
$$r_{-1} = k_{-1} C_X$$

$$r_2 = k_2 C_A C_X$$

$$W_{\text{Пр}} = r_{\text{лим}} = r_1 = k_1 C_A C_B$$

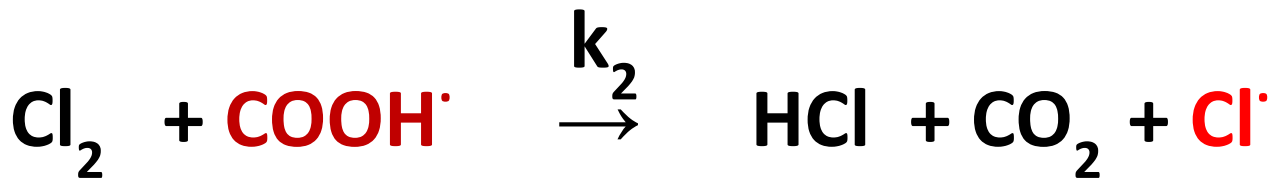
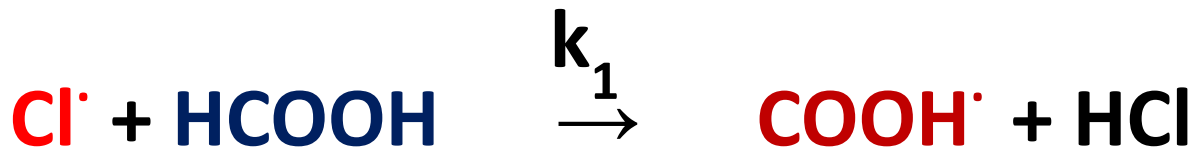
Вывод: Константа скорости лимитирующей стадии в явном виде входит в уравнение скорости (в данном случае k_1) (вернутся к МКРК)

И кто сказал, что сложно ?



Цепные радикальные реакции

- Радикальная реакция, в которой превращение исходных веществ в продукты осуществляется путем многократного циклического чередования элементарных актов с участием **активных частиц** - **свободных радикалов или атомов**.
- Типичные цепные реакции – **галогенирование, окисление, полимеризация, ядерные процессы.**



$R^\cdot = \text{Cl}^\cdot, \text{COOH}^\cdot$ - активные частицы

Цепной характер реакции

- Механизм такого процесса можно представить как регулярное чередование нескольких последовательных реакций, например:

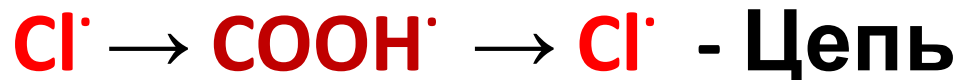
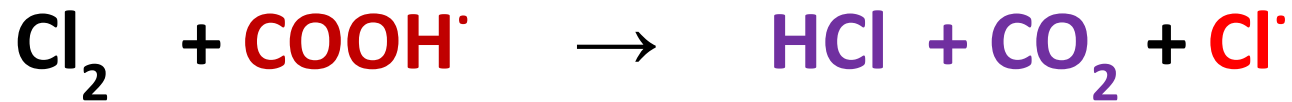
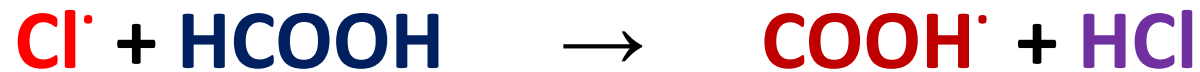


- Количество цепей может быть несколько



Звено цепи

- Последовательность элементарных актов продолжения цепи, заканчивающихся на исходном типе активного центра:



Звено цепи включает 2 элементарные стадии

Основные стадии цепного процесса

- Стадия зарождения (инициирования) цепи
- Стадии продолжения цепи
- Стадии разветвления цепи (для разветвленных цепных реакции)
- Стадии обрыва цепи

В случае процесса полимеризации число стадий увеличивается

Стадии зарождения цепи

Это стадии, в которой образуются *исходные активные частицы*.

Зарождение (**инициирования**) цепи может быть вызвано различными причинами:

$t^{\circ}\text{C}$

- распадом молекулы на радикалы $\text{CH}_3\text{-CH}_3 \rightarrow 2\text{CH}_3\cdot$

- гетерогенными условиями протекания реакции;

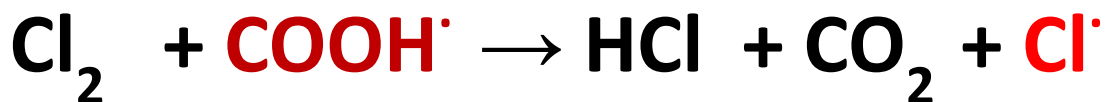
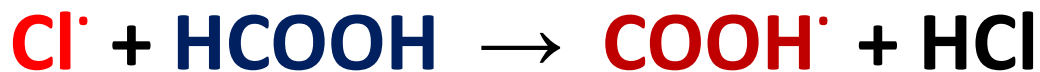


- иницированием извне, в том числе под действием света и ионизирующего излучения;



- добавками специальных веществ – инициаторов

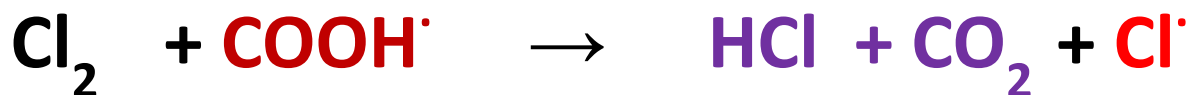
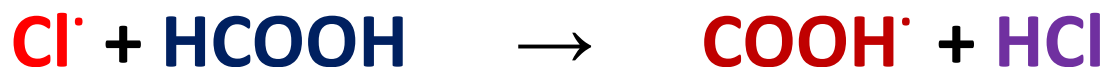
образования свободных радикалов **ROOR**



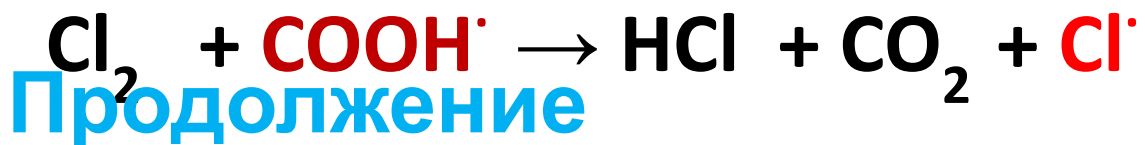
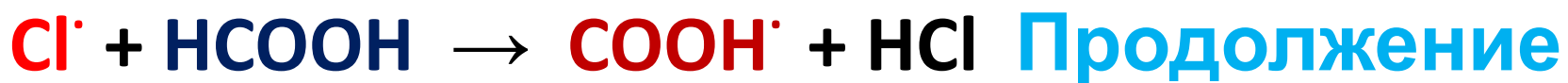
$\text{R}\cdot = \text{Cl}\cdot, \text{COOH}\cdot$ - активные частицы

Стадии продолжения цепи

- Это стадии, в которых образуются **продукты реакции** и **новые радикалы** (Принцип неумничтожимости свободной валентности).



Данная стадия состоит из большого числа повторяющихся элементарных реакций взаимодействия **активных частиц** с **реагентами**.



цепи

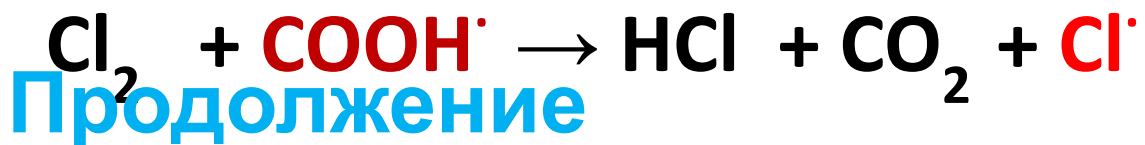


$\text{R}\cdot = \text{Cl}\cdot, \text{COOH}\cdot$ - активные частицы

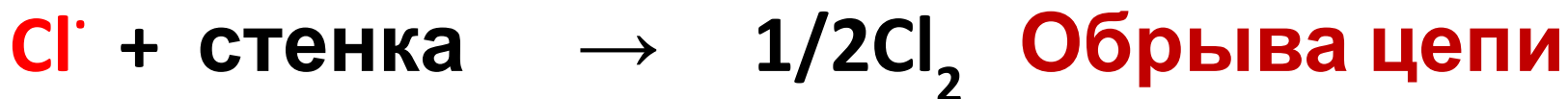
Стадия обрыва цепи

Обрыв цепи - гибель активного центра, которая происходит в случае :

- 1) Реакции между **двумя активными частицами** (квадратичный обрыв цепей);
- 2) Реакции **активной частицы с молекулой** с образованием **неактивного радикала**, который в данных условиях не может продолжать цепь (**линейный гомогенный обрыв цепей**);
- 3) Реакции **активной частицы с поверхностью** (**гетерогенный обрыв цепей**).



цепи



$\text{R}^\cdot = \text{Cl}^\cdot, \text{COOH}^\cdot$ - активные частицы

Интересно - Гель-эффект

Ускорение **полимеризации с увеличением вязкости раствора**. Гель-эффект проявляется в том, что начиная с некоторой глубины происходит ускорение полимеризации и увеличение степени полимеризации. Вызван гель-эффект тем, что **увеличение вязкости среды затрудняет обрыв цепей по реакции между двумя макрорадикалами**, а это приводит к увеличению концентрации радикалов и ускорению полимеризации.

Типы цепных реакций

- Неразветвленная цепная реакция (рассмотренная выше реакция)
- Разветвленная цепная реакция .

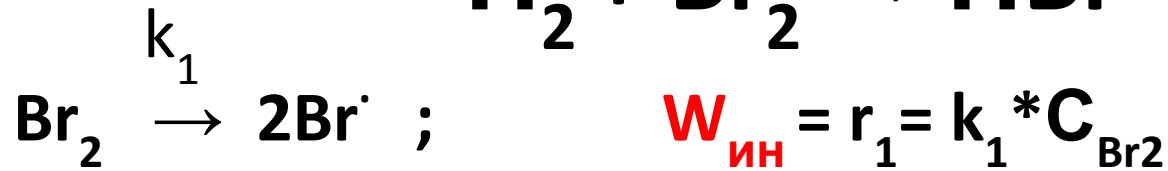
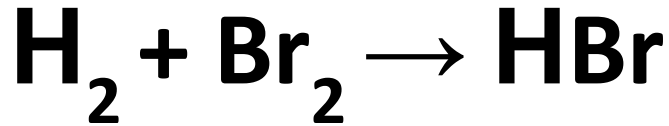
Характеризуется появлением новой стадии –

- Стадии разветвления цепи:



Из **одного радикала** образуются **два или более радикалов**

Неразветвленные цепные реакции



Дж. Христиансен, К. Герцфельд и Поляни (1919

г.)

Вывод уравнения для W_{HBr}

- $W_{\text{HBr}} = \sum_i \nu_{\text{HBr}} * r_{\text{HBr},i} = r_2 + r_3 - r_4$
- Используем МКСК $\rightarrow W_{\text{H}} = 0 ; W_{\text{Br}} = 0$

$$W_{\text{H}} = r_2 - r_3 - r_4 = 0; \quad W_{\text{Br}} = 2r_1 - r_2 + r_3 + r_4 - 2r_5 = 0$$

Обратите внимание на одинаковые наборы r :

Сравним два выражения :

$$W_{\text{H}} = r_2 - r_3 - r_4 = 0; \quad \rightarrow r_2 - r_4 = r_3$$

$$W_{\text{HBr}} = r_2 + r_3 - r_4 = r_2 - r_4 + r_3 = r_3 + r_3 = 2r_3$$

$$W_{\text{HBr}} = 2r_3 = 2k_3 * C_{\text{Br}_2} * C_{\text{H}} ; \quad C_{\text{H}} = ?$$

$$W_H = r_2 - r_3 - r_4 = 0; \quad W_{Br} = 2r_1 - r_2 + r_3 + r_4 - 2r_5 = 0$$

Обратите внимание на одинаковые наборы:

Отсюда следует, что $W_{Br} = 2r_1 - 2r_5 = 0$

$$2 * k_1 * C_{Br2} = k_5 * C_{Br}^2 \text{ и } C_{Br} = \sqrt{k_1/k_5} * C_{Br2}^{1/2}$$

Это случай квадратичного обрыва

Подставим C_{Br} в выражение для $W_H = 0$

$$W_H = r_2 - r_3 - r_4 = k_2 * C_{Br} * C_{H2} - k_3 * C_{Br2} * C_H - k_4 * C_H * C_{HBr}$$

$$k_2 * C_{Br} * C_{H2} = (k_3 * C_{Br2} + k_4 * C_{HBr}) C_H$$

$$C_H = k_2 * C_{Br} * C_{H2} / (k_3 * C_{Br2} + k_4 * C_{HBr})$$

$$\dot{C}_{Br} = \sqrt{k_1/k_5} * C_{Br_2}^{1/2}$$

$$C_H = k_2 * C_{Br} * C_{H_2} / (k_3 * C_{Br_2} + k_4 * C_{HBr})$$

Окончательно:

$$C_H = k_2 \sqrt{k_1/k_5} * C_{Br_2}^{1/2} * C_{H_2} / (k_3 * C_{Br_2} + k_4 * C_{HBr})$$

$$W_{HBr} = 2k_3 * C_{Br_2} * C_H$$

$$W_{HBr} = 2k_2 k_3 \sqrt{k_1/k_5} * C_{Br_2}^{3/2} C_{H_2} / (k_3 * C_{Br_2} + k_4 * C_{HBr})$$

Реакция тормозится исходным реагентом **Br₂**
и продуктом **HBr**

- М. Боденштейном получено экспериментальное уравнение :

$$\frac{dC_{HBr}}{d\tau} = \frac{k' * C_{Br_2}^{1/2} * C_{H_2}}{1 + k'' * \frac{C_{HBr}}{C_{Br_2}}}, \text{ можно получить}$$

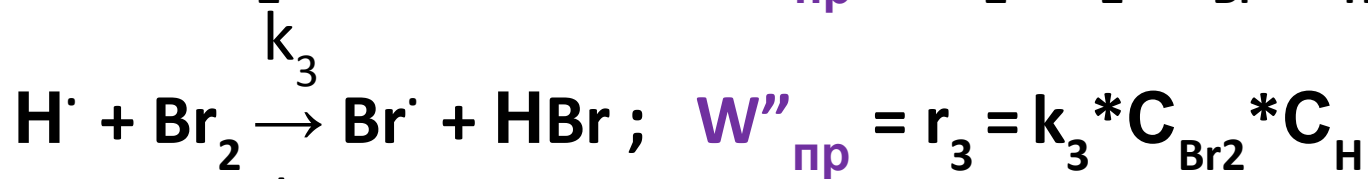
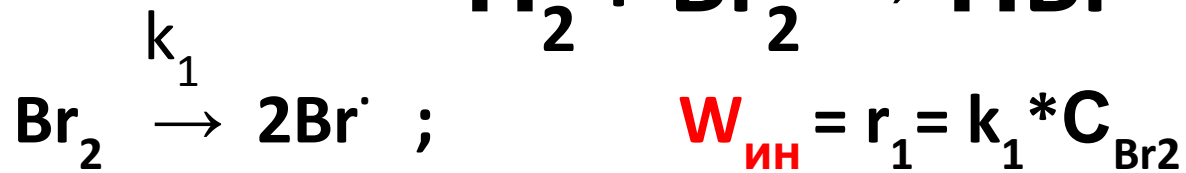
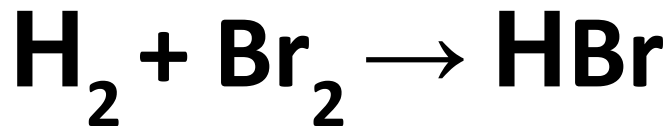
разделив на $k_3 C_{Br_2}$ полученное уравнение

$$\frac{dC_{HBr}}{d\tau} = 2k_2 k_3 \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} * C_{Br_2}^{3/2} C_{H_2} / (k_3 * C_{Br_2} + k_4 * C_{HBr})$$

$$\frac{dC_{HBr}}{d\tau} = \frac{2k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} * C_{Br_2}^{1/2} * C_{H_2}}{1 + \frac{k_4 * C_{HBr}}{k_3 * C_{Br_2}}}, \text{ где } k' = 2k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_5}}; \quad k'' = \frac{k_4}{k_3}$$

Лимитирующая стадия с k_2 : $Br \cdot + H_2 \rightarrow H \cdot + HBr$

Неразветвленные цепные реакции



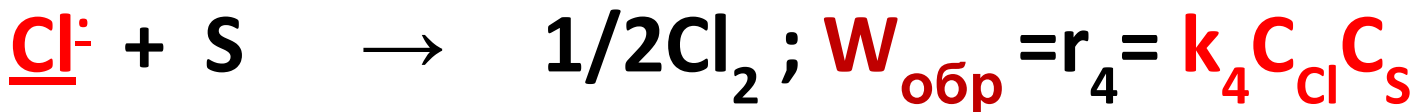
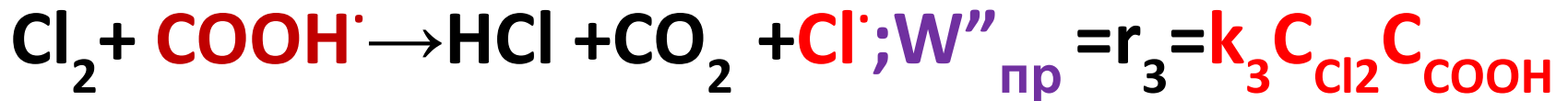
Метод приближения коротких цепей

Если $W_{ин} \geq W_{обр}$, то процесс образования продуктов реакции протекает не достаточно долго до исчезновения радикалов в стадиях обрыва. В этом случае говорят об образовании **коротких цепей**.

- В таких случаях можно воспользоваться приближенными методами описания кинетики сложных реакций – **метода лимитирующей стадии**

Метод приближения коротких цепей

1. Лимитирующая стадия процесса может находиться только в **стадиях продолжения цепи $W_{пр}$** .
2. Скорости стадий инициирования и обрыва цепи – быстрые стадии, для которых **$W_{ин} = W_{обр}$**
3. **Лимитирующей стадией** будет та стадия продолжения цепи, **радикал которой гибнет в стадии обрыва**



$\text{R}\cdot = \text{Cl}\cdot, \text{COOH}\cdot$ - активные частицы; S - стенка

Пример

$$1. W_{\text{HCl}} = r_{\text{лим}} = r_2 = k_2 C_{\text{Cl}} C_{\text{HCOOH}}$$

$$2. W_{\text{ин}} = W_{\text{обр}} ; k_1 C_{\text{Cl}_2} = k_4 C_{\text{Cl}} C_{\text{S}} = k'_4 C_{\text{Cl}} \text{ отсюда}$$

$$C_{\text{Cl}} = (k_1/k'_4) * C_{\text{Cl}_2} - \text{Линейный}$$

гетерогенный

обрыв

$$3. W_{\text{HCl}} = k_2 C_{\text{Cl}} C_{\text{HCOOH}} = k_2 (k_1/k'_4) * C_{\text{Cl}_2} C_{\text{HCOOH}}$$

Лимитирующая стадия Линейный обрыв

Типы обрыва цепи

- $C_R = (k_{ин}/k'_{обр}) * C_{R2}$ - Линейный обрыв

- $C_R = \sqrt{k_{ин}/k_{обр}} * C_{R2}^{1/2}$ - Квадратичный обрыв цепи

Разветвленные цепные

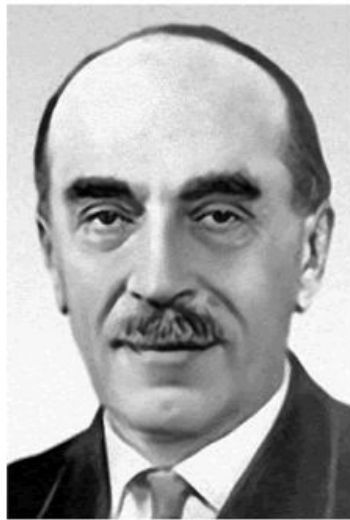
реакции

- Н.Н. Семенов открыл цепные реакции нового типа, названные им разветвленными.
- С **ростом температуры или давления** скорость таких реакций возрастала не постепенно, а **скачком** - от практического отсутствия до вспышки, самовоспламенения. Такой переход происходил при малом изменении температуры или давления, изменении отношения поверхности сосуда к его объему, добавках инертного газа. Эти явления были названы **критическими или предельными** и описываются уравнениями Семенова вида:

$$w = Ae^{jT}$$

Ученые

Советский физико-химик,
один из
основоположников
химической физики.
Академик АН СССР,
единственный советский
лауреат Нобелевской
премии по



Николай Николаевич
СЕМЁНОВ
(1896-1986)

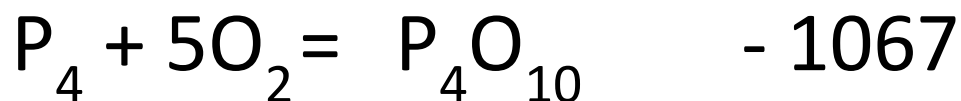
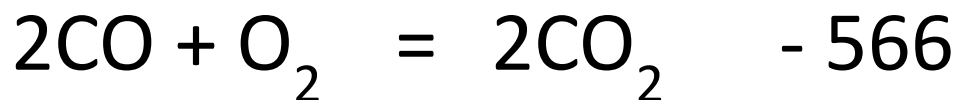
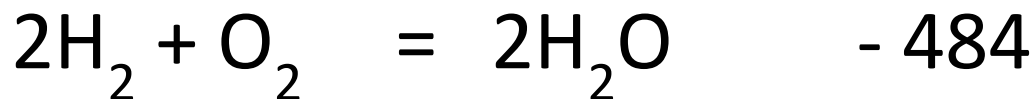
Сирил Норман Хиншелвуд
Английский физико-химик,
лауреат Нобелевской премии
по химии 1956 года.
(1897 - 1967 г. (70 лет))



Цепные разветвленные реакции.

- Все известные цепные разветвленные реакции экзотермичны:

ΔH , кДж/моль



Константы скорости стадий горения водорода



№	Реакция	A , л/(моль x с) или л ² / (моль ² x с)	E , кДж/моль
0	$\text{H}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{k_0} 2\dot{\text{O}}\text{H}$	$2,5 \times 10^9$	163
1	$\text{H}_2 + \dot{\text{O}}\text{H} \xrightarrow{k_1} \text{H}_2\text{O} + \dot{\text{H}}$	$2,2 \times 10^{10}$	22
2	$\dot{\text{H}} + \text{O}_2 \xrightarrow{k_2} \dot{\text{O}}\text{H} + \text{O}$	$1,5 \times 10^{11}$	70
3	$\text{H}_2 + \text{O} \xrightarrow{k_3} \text{H}\dot{\text{O}} + \dot{\text{H}}$	$2,5 \times 10^{10}$	41
4	$\dot{\text{H}} + \text{стенка} \xrightarrow{k_4} 0,5\text{H}_2$	-	-
5	$\dot{\text{H}} + \text{O}_2 + M \xrightarrow{k_5} \text{H}\dot{\text{O}}_2 + M$	$3,6 \times 10^9$	0

Цепные разветвленные реакции.

• Используя МКСК по радикалам для данного механизма напишите выражение для скорости реакции образования H_2O



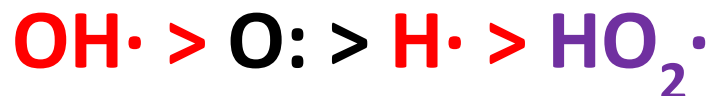
S - стенка; **HO₂•** - неактивный радикал; **M** - инерт

Цепной характер реакции

- Имеем две цепи:



Активность радикальных частиц



Концентрация радикальных частиц

$\text{OH}\cdot < \text{O}\cdot < \text{H}\cdot$ Вывод в системе
накапливаются радикалы $\text{H}\cdot$

Метод полустационарных концентраций

- $W_O = r_3 - r_4 = 0 \square r_3 = r_4$;
- $W_{OH} = 2r_1 - r_2 + r_3 + r_4 = 0 \square 2r_1 - r_2 + 2r_3 = 0$
 $r_2 = 2r_1 + 2r_3$
- Для W_H нельзя применять **МКСК** $\square W_H \neq 0$
- $W_H = r_2 - r_3 + r_4 - r_5 - r_6 = r_2 - r_5 - r_6$
 $W_H = 2r_1 + 2r_3 - r_5 - r_6 =$
 $W_H = 2k_1 C_{O_2} C_{H_2} + 2k_3 C_H C_{O_2} - k_5 C_H C_S - k_6 C_H C_{O_2} C_M$
- $W_H = 2k_1 C_{O_2} C_{H_2} + (2k_3 C_{O_2} - k_5 C_S - k_6 C_{O_2} C_M) C_H$

- **Введем обозначения**

- $$\frac{dC_H}{d\tau} = 2 k_1 C_{O_2} C_{H_2} + (2k_3 C_{O_2} - k_5 C_S - k_6 C_{O_2} C_M) C_H$$

$$W_{ин} + (W_{разв} - W_{обр}) C_H$$

$$\frac{dC_H}{d\tau} = a + (f - g) * C_H$$

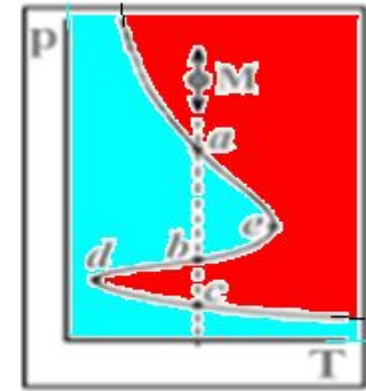
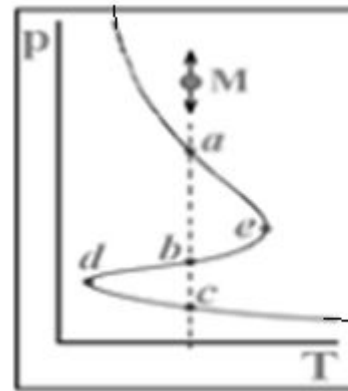
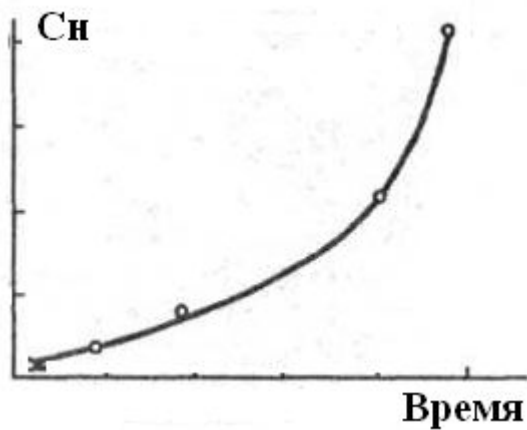
$$\int_0^{C_H} \frac{dC_H}{a - (f-g)*C_H} = \int_0^{\tau} d\tau ;$$

$$C_H = \frac{W_{ин}}{(f-g)} [e^{(f-g)\tau} - 1]$$

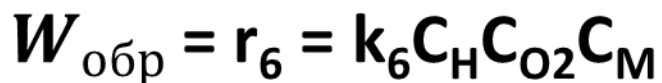
Если $g > f$ и реакция практически не наблюдается и если $f > g$ реакция идет со взрывом

Полуостров воспламенения

- Полуостров воспламенения (взрыва) для стехиометрической смеси водорода с кислородом для случая $f > g$



Влияние различных факторов



S -стенка; **HO₂•** - неактивный радикал; **M** - инерт

- Выводы: Скорость цепной разветвленной реакции зависит от формы сосуда **S** и природы инертной молекулы в реакционной смеси **M**.

МОЁ ЛИЦО, КОГДА МЕНЯ БУДЯТ

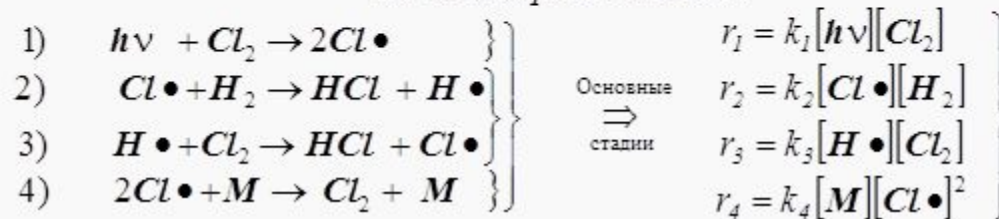


на лекции

Реакция $\text{Cl}_2 + \text{H}_2 = \text{HCl}$.

Первая стадия - фотохимическое инициирование.

Элементарные стадии



$$\left. \begin{array}{l}
 1) \frac{d[\text{H}\bullet]}{dt} \approx 0 \\
 2) \frac{d[\text{Cl}\bullet]}{dt} \approx 0
 \end{array} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} r_2 - r_3 = 0 \\ 2r_1 - r_2 + r_3 - 2r_4 = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} r_2 - r_3 = 0 \\ r_1 - r_4 = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow r = r_2 + r_3 = 2r_2 = 2k_2[\text{H}_2][\text{Cl}\bullet]$$

$$r = 2k_2[\text{H}_2][\text{Cl}\bullet]$$

$$k_1[h\nu][\text{Cl}_2] = k_4[\text{Cl}\bullet]^2[\text{M}] \Rightarrow [\text{Cl}\bullet] = \sqrt{\frac{k_1[h\nu][\text{Cl}_2]}{k_4[\text{M}]}}$$

$$r = 2k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} \cdot \sqrt{\frac{h\nu}{[\text{M}]}} \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{Cl}_2]^{1/2}; \quad k = 2k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}}; \quad k = B e^{-\frac{E_a}{RT}} = 2 \left(B_2 \sqrt{\frac{B_1}{B_4}} \right) e^{-\frac{E_{a2} + \frac{1}{2}E_{a1} - E_{a4}}{RT}}$$

Наблюдаемая энергия активации той же самой реакции равна $E_a = E_{a2} + \frac{1}{2}(E_{a1} - E_{a4})$

- Гель-эффект.
- Ускорение полимеризации с увеличением вязкости раствора. Гель-эффект проявляется в том, что начиная с некоторой глубины происходит ускорение полимеризации и увеличение степени полимеризации. Вызван гель-эффект тем, что увеличение вязкости среды затрудняет обрыв цепей по реакции между двумя макрорадикалами, а это приводит к увеличению концентрации радикалов и ускорению полимеризации.
- Передача цепи.
- Такая реакция макрорадикала с молекулой, в результате которой прекращается рост макрорадикала, но сохраняется активный центр, который продолжает полимеризацию. Различают передачу цепи через мономер, полимер, инициатор, растворитель и передатчик цепи.
- Радикальная полимеризация.
- Цепной процесс последовательного присоединения молекул мономера к макрорадикалу с образованием в конечном результате макромолекулы; включает в себя следующие стадии: инициирование, рост макромолекулы (макрорадикала), передача цепи, обрыв цепи.
-
- Рост макромолекулы
- Присоединение мономера к несущему свободную валентность концевому атому макромолекулы.

- Для всех этих реакций характерно наличие нижнего и верхнего пределов самовоспламенения. Их происхождение определяется переходами через граничное условие $f = g$.
- В случае газофазных реакций при низком давлении r диффузия переносчиков цепи к стенке и их гибель обуславливает неравенство $g > f$ и реакция практически не наблюдается.
- Рост давления препятствует диффузии, при этом g уменьшается, а f растет. При переходе через граничное условие $f = g$ и достижении $f > g$ происходит самоускорение реакции и