

Классификация химических реакций по механизму реакции

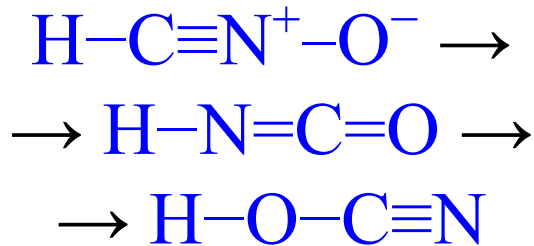
Выполнил ст.группы ПБ-17 Гафуров М.

По механизму сложные реакции разделяются на 6 типов:

Г). Последовательные реакции: $A \rightarrow B \rightarrow D$.

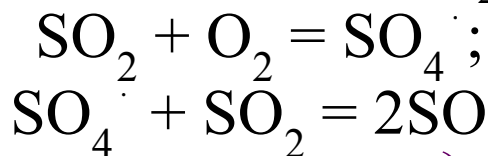
Последовательными

называются реакции, в которых один из продуктов реакции является реагентом для следующей стадии, т.е. промежуточным веществом.

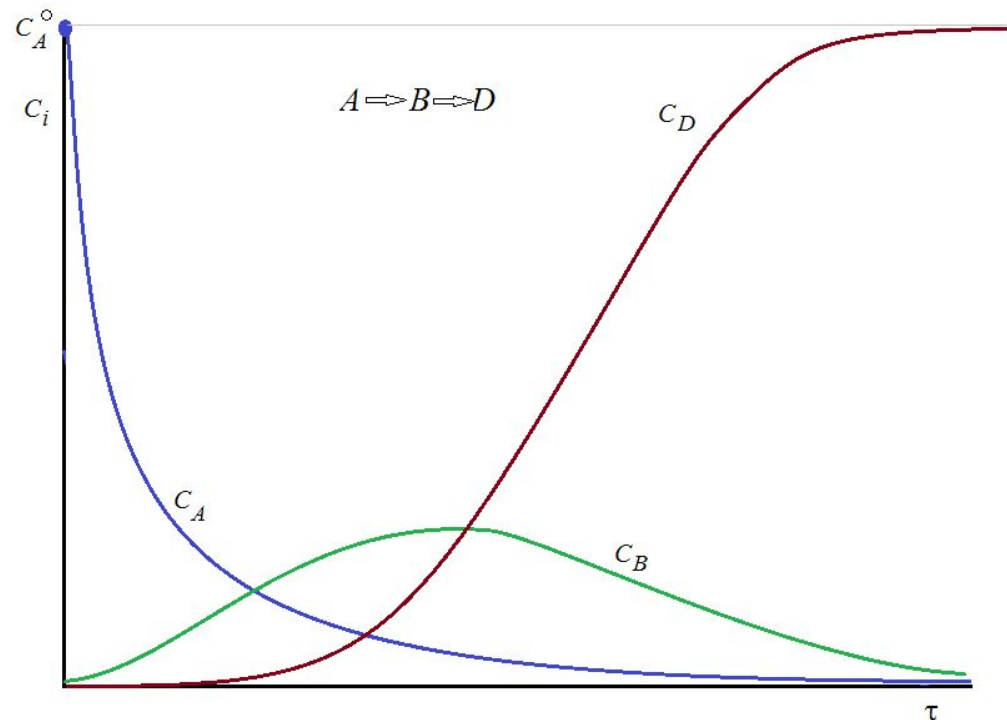


*Безвзрывная изомеризация
гремучей кислоты в циановую.*

Др. пример: окисление SO_2 в SO_3 :



Лимитирующая стадия – самая медленная простая реакция в схеме сложной реакции; она определяет общую скорость $V_{\text{общ.}} = V_{\text{lim.}}$



Типичная временная зависимость концентраций реагентов и продуктов в ходе гомогенной последовательной реакции $A \rightarrow B \rightarrow D$

Последовательные реакции

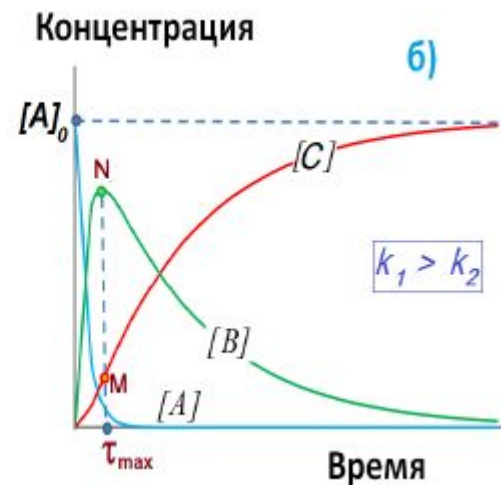
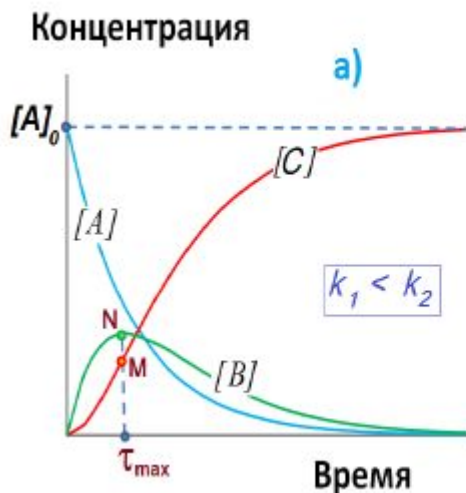
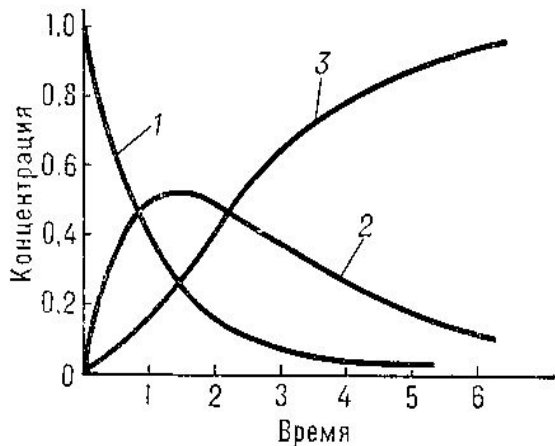
Вещества, образующиеся в результате первой стадии этой реакции, являются исходными веществами для другой стадии

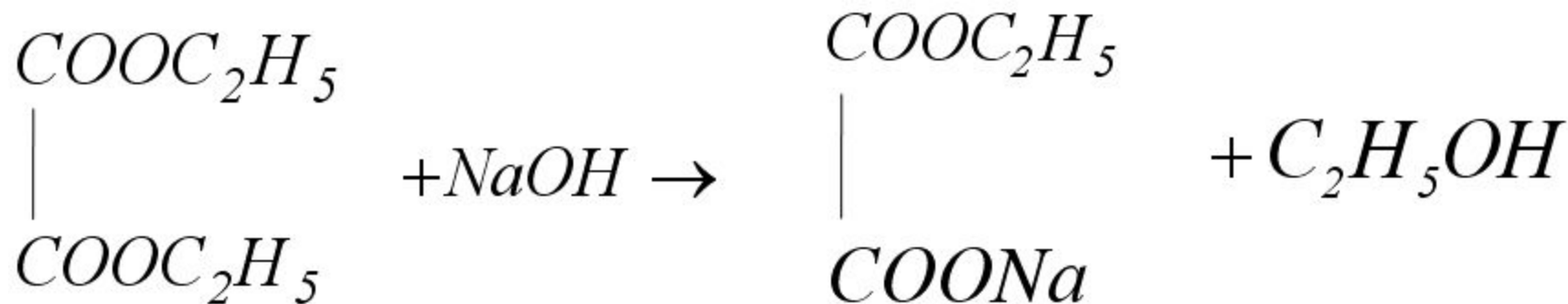


$$\frac{d[A]}{d\tau} = -k_1[A],$$

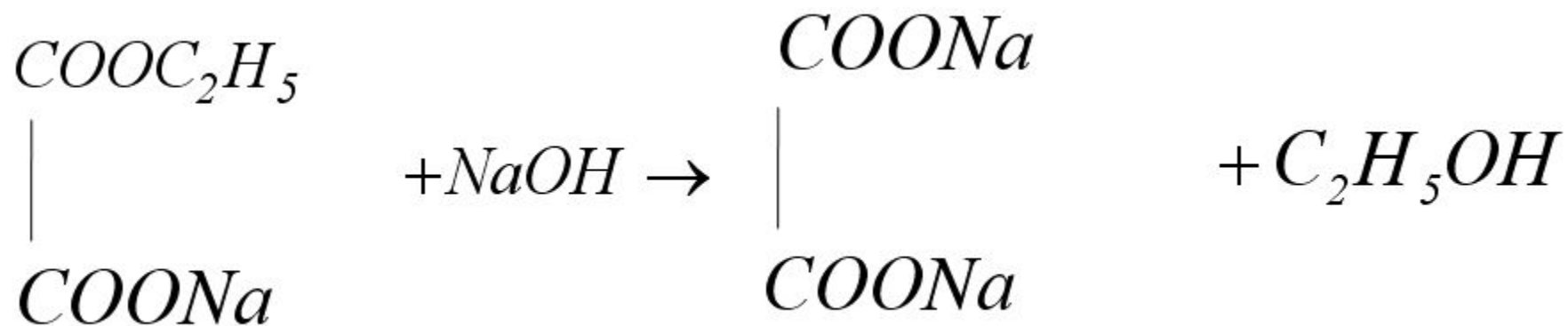
$$\frac{d[B]}{d\tau} = k_1[A] - k_2[B],$$

$$\frac{d[C]}{d\tau} = k_2[B].$$





диэтилоксалат



II. Параллельные реакции:

Параллельными называются реакции, имеющие одни и те же исходные реагенты, которым соответствуют различные продукты. Скорости отдельных параллельных реакций определяются выражениями $v_1 = k_1 \cdot (C_A)^{w_1}$ и $v_2 = k_2 \cdot (C_A)^{w_2}$. Суммарная скорость процесса определяется как сумма отдельных реакций различных направлений:

$$V = v_1 + v_2$$

Пример: $SF_4 + F_2 = SF_6$; $SF_4 + F_2 = SF_5 \cdot + F \cdot$ (далее $2SF_5 \cdot = S_2F_{10}$)

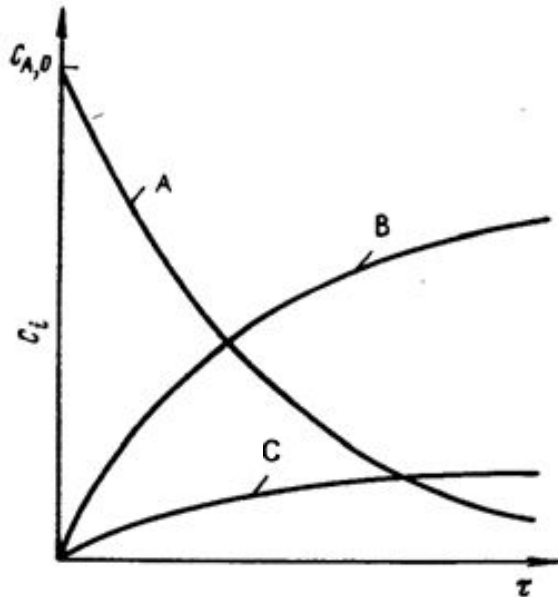
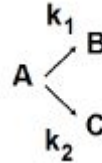
Более сложный пример (когда отдельные стадии не простые):

$3C_2H_2 = C_6H_6$ (бензол); $4C_2H_2 = C_8H_8$ (циклооктатетраен).

Преобладание какого-либо продукта при параллельных реакциях очень зависит от примесей (катализаторов)!

Параллельные реакции

Исходные вещества одновременно могут участвовать в различных элементарных реакциях, образуя различные продукты.



$$\frac{d[A]}{d\tau} = -k_1[A] - k_2[A];$$

$$\frac{d[B]}{d\tau} = k_1[A],$$

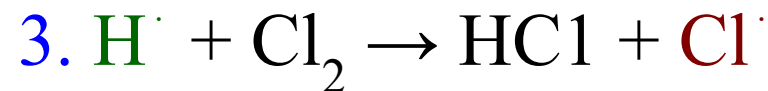
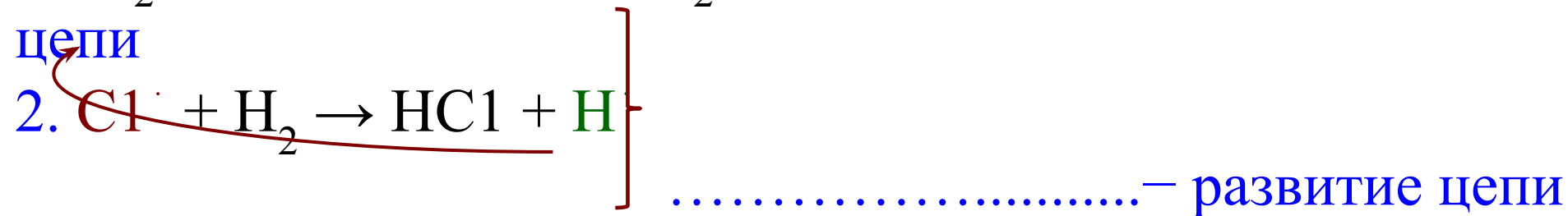
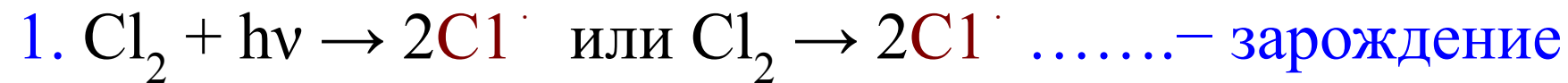
$$\frac{d[C]}{d\tau} = k_2[A].$$

$$\frac{d[A]}{d\tau} = -(k_1 + k_2)[A];$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -\int_0^{\tau} (k_1 + k_2) d\tau;$$

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -(k_1 + k_2)\tau.$$

III. Цепные реакции – такие циклически протекающие реакции, в которых активная частица, регенерированная в конце цикла, дает начало новому циклу, в конце которого снова происходит регенерация активной частицы.



цепи

$\text{R}\cdot$ – свободный радикал или поверхность; сходно реагирует и $\text{H}\cdot$.



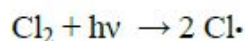
совокупность следующих друг за другом циклов:

Эта совокупность называется цепью. Число циклов от

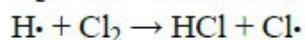
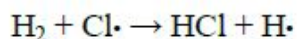
Цепные реакции

Эти реакции состоят из ряда взаимосвязанных стадий, когда частицы, образующиеся в результате каждой стадии, генерируют последующие стадии. Как правило, цепные реакции протекают с участием свободных радикалов. Для всех цепных реакций характерны три типичные стадии, которые мы рассмотрим на примере фотохимической реакции образования хлористого водорода.

1. *Зарождение цепи* (инициация):

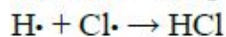
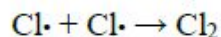
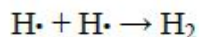


2. *Развитие цепи*:



Стадия развития цепи характеризуется числом молекул продукта реакции, приходящихся на одну активную частицу – длиной цепи.

3. *Обрыв цепи* (рекомбинация):



Обрыв цепи возможен также при взаимодействии активных частиц с материалом стенки сосуда, в котором проводится реакция, поэтому скорость цепных реакций может зависеть от материала и даже от формы реакционного сосуда – чем больше отношение площади поверхности сосуда к его объему, тем вероятнее обрывы цепи.

Цепные реакции

Реакция образования хлористого водорода является примером *неразветвленной* цепной реакции – реакции, в которой на одну прореагировавшую активную частицу приходится не более одной вновь возникающей. *Разветвленными* называют цепные реакции, в которых на каждую прореагировавшую активную частицу приходится более одной вновь возникающей, т.е. число активных частиц в ходе реакции постоянно возрастает. Примером разветвленной цепной реакции является реакция взаимодействия водорода с кислородом:

1. Инициация:



2. Развитие цепи:

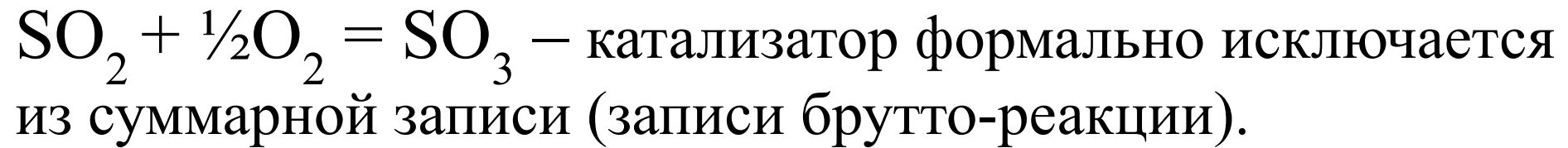


IV. Каталитические реакции (гомогенные).

Катализаторы – вещества, изменяющие скорость реакции, но не входящие в состав продуктов. Рассмотрим пока только гомогенный катализ Пример: окисление SO_2 в SO_3



Суммируем две приведенные выше реакции:



Отрицательный катализ – ингибирование.

Другие типы сложных реакций.

V. Сопряженные реакции и автоколебательные реакции.

VI. Автокаталитические реакции.

V и VI – факультативно, на самостоятельное изучение (в программу не входят).

Вернемся к основному уравнению хим. кинетики

$$v = k \cdot C_A^{w_1} \cdot C_B^{w_2} \cdot \dots$$

Порядок реакции по компоненту – это показатели степени при концентрации данного компонента: $\Pi_A = w_1$; $\Pi_B = w_2$.
Общий порядок реакции это сумма показателей степеней при концентрациях компонентов в основном уравнении кинетики: $\Pi = w_1 + w_2 + \dots$

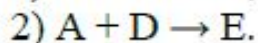
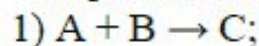
Некоторые способы определения порядка Π и Π_i .

1. Метод подстановки. Сущность метода заключается в эмпирическом подборе такого кинетического уравнения, которое лучшим образом описывает результаты эксперимента.

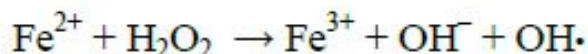
2. Метод оценки абсолютных скоростей (или т.н. графический метод). Определяем величины скоростей, соответствующие определенным концентрациям. Представляем уравнение $v = k \cdot C_A^w$ в логарифмических координатах: $\ln(v) = \ln(k) + w_1 \cdot \ln(C_A)$. Построив зависимость $\ln(v) = f \ln(C_A)$ находим угловой коэффициент w_1 .

Сопряженные реакции

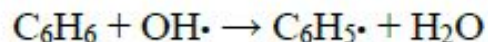
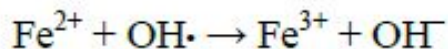
Эти реакции идут по следующей схеме:



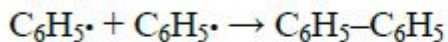
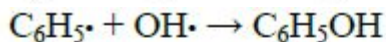
При этом одна из реакций может протекать самостоятельно, а вторая возможна только при наличии первой. Вещество А, общее для обеих реакций, носит название *актор*, вещество В – *индуктор*, вещество D, взаимодействующее с А только при наличии первой реакции, – *акцептор*. Например, бензол в водном растворе не окисляется пероксидом водорода, но при добавлении солей Fe(II) происходит превращение его в фенол и дифенил. Механизм реакции следующий: на первой стадии образуются свободные радикалы:



которые реагируют с ионами Fe^{2+} и бензолом:



Происходит также рекомбинация радикалов:



Таким образом, обе реакции протекают с участием общего промежуточного свободного радикала $\text{OH}\cdot$.

Фотохимические реакции

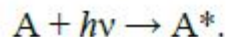
Преодоление барьера активации при взаимодействии молекул может осуществляться путем подачи энергии системе в виде квантов света. Реакции, в которых активация частиц является результатом их взаимодействия с квантами света видимой области спектра, называют *фотохимическими реакциями*. Для всех фотохимических процессов выполняется закон Гротгуса:

Химическое превращение вещества может вызвать только то излучение, которое поглощается этим веществом.

Излучение, отражённое веществом, а также излучение, прошедшее сквозь него, не вызывают никаких химических превращений. Иногда фотохимические процессы происходят под действием излучения, которое не поглощается реагирующими веществами; однако в таких случаях реакционная смесь должна содержать *сенсibilизаторы*. Механизм действия сенсibilизаторов заключается в том, что они поглощают свет, переходя в возбуждённое состояние, а затем при столкновении с молекулами реагентов передают им избыток своей энергии. Сенсibilизатором фотохимических реакций является, например, хлорофилл (см. ниже).

Взаимодействие света с веществом может идти по трем возможным направлениям:

1. *Возбуждение частиц* (переход молекул вещества в возбужденное состояние):

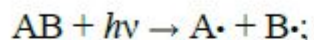


Фотохимические реакции

2. *Ионизация частиц* за счет отрыва электронов:



3. *Диссоциация молекул* с образованием свободных радикалов (гомолитическая) либо ионов (гетеролитическая):



Между количеством энергии света, поглощенной молекулами вещества, и количеством прореагировавших молекул существует соотношение, выражаемое законом фотохимической эквивалентности Штарка – Эйнштейна:

Число молекул, подвергшихся первичному фотохимическому превращению, равно числу поглощенных веществом квантов света.

Поскольку фотохимическая реакция, как правило, включает в себя и вторичные процессы (например, в случае цепного механизма), для описания реакции вводится понятие квантовый выход фотохимической реакции:

Квантовый выход фотохимической реакции γ есть отношение числа частиц, претерпевших превращение, к числу поглощенных веществом квантов света.

Квантовый выход реакции может варьироваться в очень широких пределах: от 10^{-3} (фотохимическое разложение метилбромиды) до 10^6 (цепная реакция водорода с хлором). В общем случае чем более долгоживущей является активная частица, тем с большим квантовым выходом протекает фотохимическая реакция.

**ПРЕЗЕНТАЦИЯ
ОКОНЧЕНА**

**СПАСИБО ЗА
ВНИМАНИЕ!**

