По механизму сложные реакции разделяются на 6 типов:

I). Последовательные реакции: A → B → D.

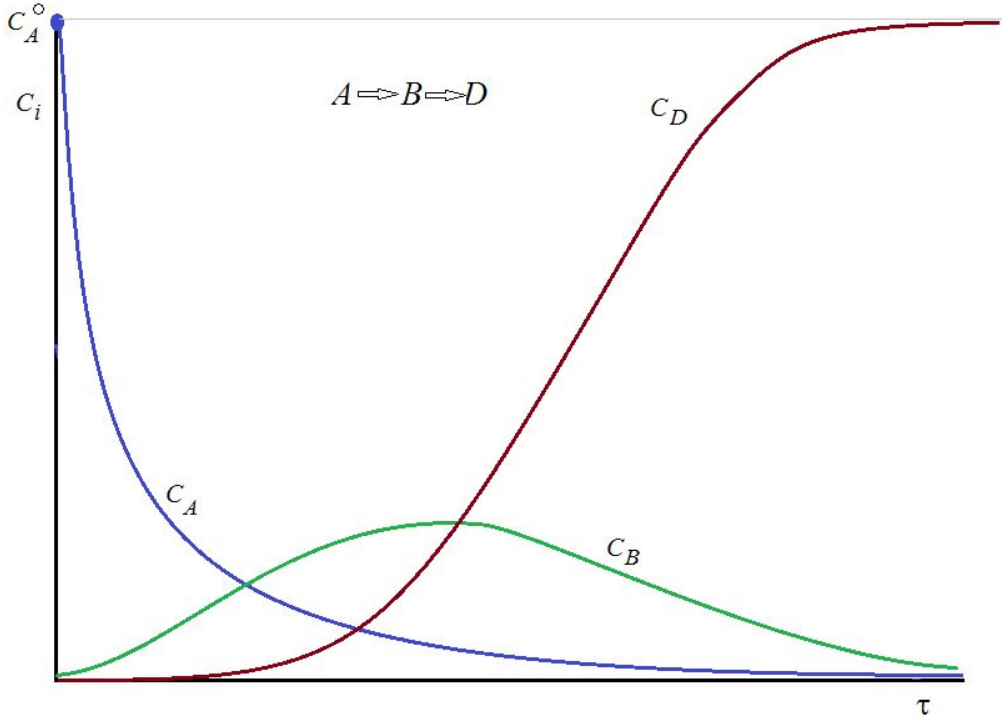
Последовательными называются реакции, в которых один из продуктов реакции является реагентом для следующей стадии, т.е. промежуточным в-вом.

$$H{-}C{\equiv}N^{+}{-}O^{-} \rightarrow$$
$$\rightarrow H{-}N{=}C{=}O \rightarrow$$
$$\rightarrow H{-}O{-}C{\equiv}N$$

Безвзрывная изомеризация гремучей кислоты в циановую.

Др. пример: окисление SO_2 в SO_3:

$$SO_2 + O_2 = SO_4^{\cdot};$$
$$SO_4^{\cdot} + SO_2 = 2SO_3$$



Типичная временн***а***я зависимость концентраций реагентов и продуктов в ходе гомогенной последовательной реакции A → B → D

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

II. Параллельные реакции: $\nu_1 A \rightarrow \begin{matrix} \nu_2 B \\ \nu_3 C \end{matrix}$

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)!

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.

1. $Cl_2 + h\nu \rightarrow 2Cl^{\cdot}$ или $Cl_2 \rightarrow 2Cl^{\cdot}$ …….– зарождение цепи

2. $Cl^{\cdot} + H_2 \rightarrow HCl + H^{\cdot}$

3. $H^{\cdot} + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl^{\cdot}$ ……..– развитие цепи

4. $2Cl^{\cdot} \rightarrow Cl_2$; $2H^{\cdot} \rightarrow H_2$ или $Cl^{\cdot} + R^{\cdot} \rightarrow RCl$ – обрыв цепи

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

Под влиянием инициирующей реакции 1 возникает

$$Cl^{\cdot} \xrightarrow{H_2} HCl + H^{\cdot} \xrightarrow{Cl_2} HCl + Cl^{\cdot} \xrightarrow{H_2} HCl + H^{\cdot} \xrightarrow{Cl_2} \ldots$$

совокупность следующих друг за другом циклов:

Эта совокупность называется цепью. Число циклов от

Если в результате одного элементарного акта возникают две или более химически активные частицы, то такой процесс называется *разветвленным* цепным процессом. Число активных центров, а следовательно, и скорость процесса в начальный период времени лавинообразно нарастают.

Пример – реакция кислорода и водорода.

Несколько упрощенный механизм:

а) $H_2^* + O_2^* \rightarrow 2OH^\cdot$ или $H_2O \xrightarrow{h\nu} H^\cdot + OH^\cdot$ – зарождение цепи,

б) $OH^\cdot + H_2 \rightarrow H_2O + H^\cdot$ – развитие цепи,

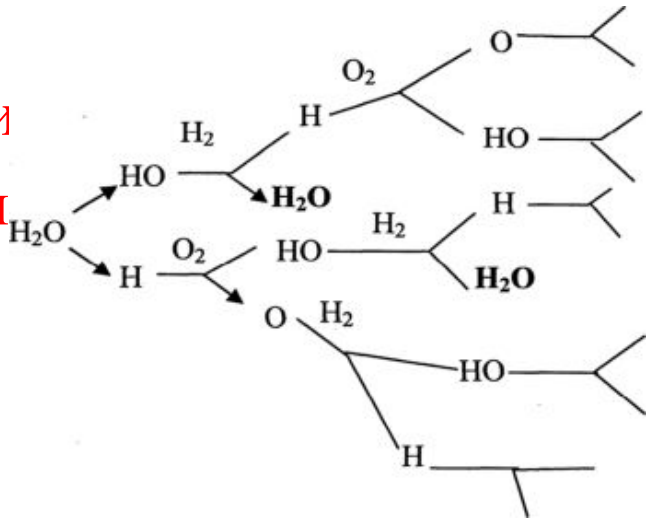
в) $H^\cdot + O_2 \rightarrow OH^\cdot + O^\cdot$ – разветвление цепи

г) $O^\cdot + H_2 \rightarrow OH^\cdot + H^\cdot$ – разветвление цепи

5). $OH^\cdot \rightarrow H_2O_2$

6). $OH^\cdot + H^\cdot \rightarrow H_2O$

– типичные схемы обрыва 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

$SO_2 + NO_2 = SO_3 + NO$ (NO_2 – каталитический комп-т)

$NO + ½O_2 = NO_2$ (стадия регенерации катализатора)

Суммируем две приведенные выше реакции:

$SO_2 + ½O_2 = SO_3$ – катализатор формально исключается из суммарной записи (записи брутто-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

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

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: $\Pi = w_1 + w_2 + \ldots$

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.

3. Метод избытка или метод Оствальда (обычно не самостоятельный метод, а дополнение к другим методам). Если в исследуемой реакции исходных реагирующих веществ более одного, то сначала определяют порядок реакции одним из указанных выше методов по одному из веществ (A), взяв остальные вещества (B и C) в большом избытке, затем определяют порядок реакции по веществу B, взяв A и C в большом избытке, и т.д. Так, в случае реакции A + B + C →D + ... скорость определяется как

$$v = k \cdot C_A^{w_1} \cdot C_B^{w_2} \cdot C_C^{w_3}$$

Если вещества *B* и *C* взяты в большом избытке, то при протекании реакции их концентрации практически не изменяются, т.е.,

$k_1 = k \cdot C_B^{w_2} \cdot C_C^{w_3} = const.$ Тогда

$$v = k_1 \cdot C_A^{w_1}$$

и найти порядок по компоненту A (т.е., величину w_1) уже гораздо проще. Потом в других экспериментах берут избыток вещества B и находят порядок по этому компоненту. И т.д. Наконец, находят общий порядок реакции $\Pi = w_1 + w_2 + w_3$.