

## Лекция 13

# КИНЕТИКА СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЙ

### ПЛАН ЛЕКЦИИ

1. Основные понятия. Обратимость реакций: термодинамическая и кинетическая. Кинетически односторонние реакции.
2. Кинетика обратимых реакций. Кинетические уравнения. Закон действующих масс.
3. Параллельные и последовательные реакции. Кинетические уравнения. Лимитирующая стадия. Принцип стационарных концентраций Боденштейна.
4. Цепные реакции. Основные стадии. Особенности механизма разветвленных цепных реакций.

### **Основные понятия. Обратимость реакций: термодинамическая и кинетическая. Кинетически односторонние реакции.**

Все реакции **термодинамически обратимы**, то есть могут в той или иной степени протекать как в прямом, так и обратном направлении, поскольку для них можно рассчитать энергию Гиббса  $\Delta_r G$  и  $\rightarrow$  константу равновесия  $K_c$  реакции (т.е. отношение равновесных концентраций продуктов и исходных веществ).

*В кинетике* реакции делят на **кинетически необратимые (односторонние)** и **кинетически обратимые (двусторонние)**.

**Кинетически необратимые (односторонние)** реакции – реакции, которые идут практически до полного расходования исходных веществ, то есть при достижении равновесия в смеси находится ничтожно малое количество исходных веществ, поэтому константа равновесия реакции всегда очень велика  $K_c \gg 1$ , константа скорости прямой реакции  $k_{пр}$  всегда много больше  $k_{обр}$  ( $k_{пр} \gg k_{обр}$ ).

(В предыдущих лекциях рассматривались односторонние реакции).

**Кинетически обратимые (двусторонние)** реакции – реакции, которые имеют сравнимые значения констант скоростей прямой и обратной реакций,  $\rightarrow$  при достижении равновесия в смеси находятся сравнимые количества исходных и конечных веществ.

**Одностадийные реакции** – реакции, протекающие в одну элементарную стадию. Кинетическое уравнение одностадийной реакции совпадает с законом действующих масс.

**Большинство реакций**, как было установлено, являются **сложными**, т.е. состоят из нескольких элементарных стадий.

### **Кинетика обратимых реакций. Кинетические уравнения. Закон действующих масс**

Рассмотрим простейшую обратимую реакцию типа:  $A \rightleftharpoons B + D$  (а),

состоящую из прямой и обратной элементарных реакций.

**Скорость двусторонней реакции** в целом равна разности скоростей прямой и обратной элементарных реакций.

Кинетическое уравнение для реакции (а)

$$v = v_{np} - v_{обр} = -dc_A/d\tau = k_{np}c_A - k_{обр}c_Bc_D$$

Если скорости прямой и обратной реакции равны – достигается равновесие

$$v = v_{np} - v_{обр} = 0.$$

Тогда имеем выражение для **закона действующих масс**:

$$K_c = k_{np}/k_{обр} = c_Bc_D/c_A,$$

которое дает связь кинетических и термодинамических параметров.

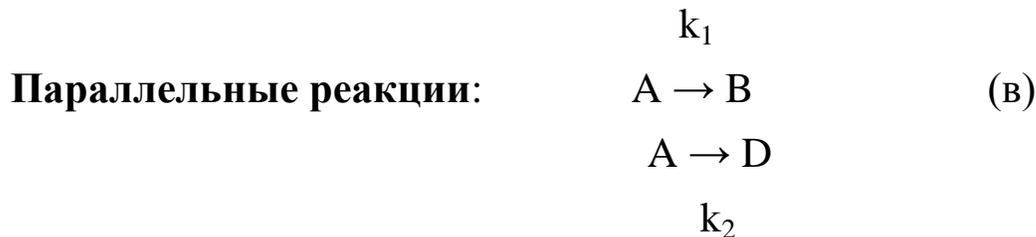
Для теоретического расчета скорости и концентраций реагирующих веществ во времени обычно вводят переменную  $x$  – число молей прореагировавшего вещества А к моменту времени  $\tau$ . Если известны начальные концентрации реагентов:  $c_{0A}$ ,  $c_{0B}$  и  $c_{0D}$ , то кинетическое уравнение реакции (а) в дифференциальной форме примет вид:

$$v = v_{np} - v_{обр} = -dc_A/d\tau = -d(c_{0A} - x)/d\tau = dx/d\tau = k_{np}(c_{0A} - x) - k_{обр}(c_{0B} + x)(c_{0D} + x),$$

которое достаточно просто решается относительно  $x$ .

**Сложные реакции** – реакции, протекающие в несколько стадий, *последовательно или параллельно*.

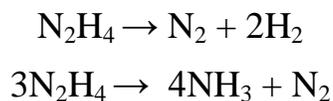
К *параллельным реакциям* относятся химические превращения, когда реагент претерпевает одновременное изменение в двух направлениях и более. В этом случае рассчитывается скорость реакции по одному и по другому пути, которые суммируются и дают общую скорость уменьшения концентрации исходного реагента.



Здесь вещество А претерпевает одновременное изменение в двух направлениях. В этом случае общая скорость реакции равна **сумме** скоростей по одному и другому пути. Кинетическое уравнение реакции (в) (если обе стадии являются реакциями 1-го порядка):

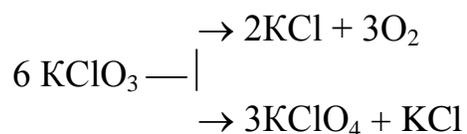
$$v = -dc_A/d\tau = k_1 \cdot c_A + k_2 \cdot c_A = (k_1 + k_2)c_A$$

Пример. Реакция разложения гидразина может идти по двум параллельным путям:



Здесь скорость уменьшения гидразина равна сумме скоростей расходования гидразина по обеим стадиям. Для теоретического расчета скорости и концентраций реагирующих веществ во времени следует знать порядок каждой из стадий.

Реакция разложения бертолетовой соли может идти по двум параллельным путям:



Элементарная стадия называется *лимитирующей*, если скорость **всего процесса** определяется **в основном скоростью этой стадии**.

Для параллельных реакций *лимитирующая* стадия - стадия с наибольшей константой скорости.

**Последовательные реакции** - состоят из нескольких **последовательных** элементарных стадий.

Например:



При этом промежуточные вещества, которые образуются в одной стадии, расходуются в последующей.

Для последовательных реакций *лимитирующая* стадия – стадия с наименьшей константой скорости.

Для теоретического расчета скорости изменения исходного вещества и скорости образования продуктов, а также концентраций промежуточных веществ удобно применить метод стационарных концентраций.

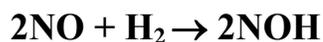
Условия протекания последовательной реакции в открытой системе называют *стационарными*, если в процессе реакции концентрация промежуточных веществ является практически постоянной. Согласно *принципу стационарных концентраций Боденштейна* скорость изменения концентраций промежуточных веществ принимается равной нулю:

$$dc_i/d\tau = 0$$

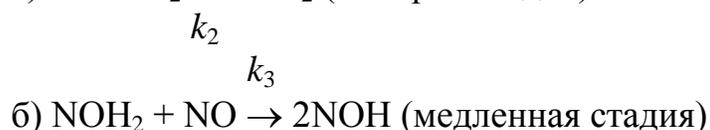
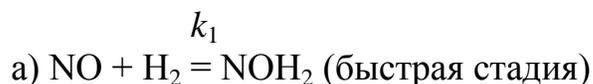
где  $c_i$  – концентрация  $i$ -го промежуточного вещества.

ПРИМЕР

Реакция:



протекает через следующие стадии:



Скорость реакции, рассчитываемая по расходованию исходного вещества NO, определяется скоростью медленной стадии:

$$- dc_{\text{NO}}/d\tau = k_3 c_{\text{NOH}_2} c_{\text{NO}}$$

Применим *принцип стационарных концентраций* для промежуточного вещества NOH<sub>2</sub>, получим уравнение для скорости изменения NOH<sub>2</sub>:

$$dc_{\text{NOH}_2}/d\tau = k_1 c_{\text{NO}} c_{\text{H}_2} - k_2 c_{\text{NOH}_2} - k_3 c_{\text{NOH}_2} c_{\text{NO}}$$

Приравнивая эту скорость к нулю, получим выражение для концентрации промежуточного продукта:

$$c_{\text{NOH}_2} = \frac{k_1 \cdot c_{\text{NO}} \cdot c_{\text{H}_2}}{k_3 \cdot c_{\text{NO}} + k_2}$$

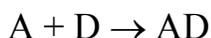
Окончательно имеем для скорости реакции в целом:

$$-\frac{dc_{\text{NO}}}{dt} = \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot c_{\text{NO}}^2 \cdot c_{\text{H}_2}}{k_3 \cdot c_{\text{NO}} + k_2}$$

Как видно, порядок рассмотренной реакции не совпадает со стехиометрическими коэффициентами.

Если с одним и тем же реагентом одновременно взаимодействуют два или более веществ, то такие реакции называются *сопряженными*.

Например



Иногда сопряжение реакций может вызвать их *ускорение*. Ускорение может быть вызвано образованием интермедиатов (*промежуточных соединений*) в ходе одной из реакций, которые ускоряют другую реакцию.

Например, реакция  $\text{HBrO}_3$  с  $\text{HAsO}_2$  ускоряется при одновременном протекании реакции  $\text{HBrO}_3 + \text{HBr}$ .

Причина - образование интермедиатов  $\text{HBrO}$  и  $\text{HBrO}_2$ , окисляющих  $\text{HAsO}_2$ . Сопряжение реакций может влиять на *термодинамику* процессов.

Например, если для реакций



$$\text{И } |\Delta G_2| > |\Delta G_1|,$$

то в этих условиях становится возможным протекание первой реакции, так как энергия Гиббса суммарной реакции будет меньше нуля:



Многие *биохимические реакции* в организме человека и животных протекают по механизму сопряженных химических реакций.

## ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ

**Общие понятия.** Цепные реакции – реакции, протекающие по **цепному механизму**. *Главной особенностью* цепного механизма является появление активной частицы (свободных атомов, ионов, радикалов, возбужденных молекул), которая вызывает последовательные превращения неактивных молекул вследствие ее регенерации в каждом элементарном акте реакции.

*Особенности* цепных реакций:

- их скорость зависит
- от природы и объема сосуда,
- от наличия посторонних примесей,
- для некоторых характерен порог давления, ниже которого реакция не идет,
- при определенных условиях цепная реакция является лавинообразной, то есть протекающей чрезвычайно быстро с возможностью взрыва.

К цепным реакциям относятся реакции сгорания топлива, окисления молекулярных галогенов кислородом, хлорирования и бромирования, многие процессы полимеризации, крекинг тяжелых нефтепродуктов, процессы получения ядерной энергии и др.

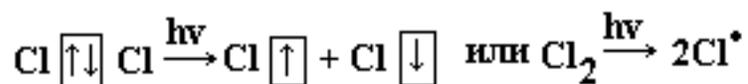
### Механизм цепных реакций.

Механизм цепных реакций включает в себя несколько стадий.

1-я стадия - **стадия инициирования**, т.е. образования активных частиц, чаще всего - свободных радикалов. Свободные радикалы представляют собой частицы, содержащие неспаренные электроны, поэтому обладающие ненасыщенными валентностями и → повышенной реакционной активностью. Свободные радикалы принято обозначать точкой, поставленной рядом с химическими символами, например  $\text{Cl}^\bullet$ ,  $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{H}^\bullet$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}^\bullet$ .

Инициирование, или *зарождение цепи*, происходит в результате воздействия на систему *светом, излучением высокой энергии, теплом* и т. д. Свободные радикалы могут зарождаться и в результате протекания экзотермических химических реакций.

Например, цепная реакция взаимодействия хлора и водорода может начинаться в результате воздействия света на молекулы хлора с образованием свободных атомов хлора:

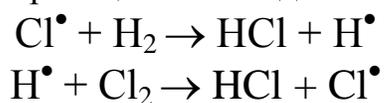


2-я стадия - **рост (развитие) цепи**, представляет собой ряд непрерывно повторяющихся элементарных стадий с участием свободных радикалов и

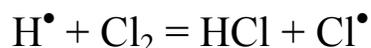
образованием новых активных частиц, которые в свою очередь вступают в реакцию. Процесс происходит до тех пор, пока существует свободный радикал.

Развитие цепи характеризуется длиной цепи. *Длиной цепи* называется число молекул исходного вещества, которые прореагировали в результате одного элементарного акта зарождения цепи. Длина цепи зависит от соотношения между числом цепей, возникающих и исчезающих в единицу времени.

Например, развитие цепи для реакции взаимодействия хлора и водорода:

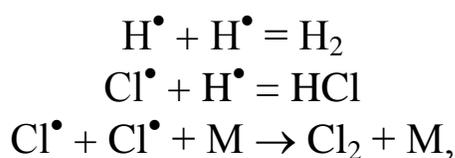


Как видно, в процессе реакции радикалы воспроизводятся, и цепная реакция продолжается. Энергия активации цепных реакций невелика (0 – 40 кДж/моль). Например, энергия активации реакции



равна 8 кДж/моль, т.е. на 1 – 1,5 порядка ниже энергии активации большинства химических реакций. Поэтому цепные реакции протекают быстрее обычных.

3-я стадия - **обрыв цепи**, то есть процесс, в результате которого активные частицы исчезают. Обрыв цепи может произойти в результате *столкновения* активной частицы со *стенкой сосуда и дезактивации* в результате адсорбции на стенке или *взаимодействия с другой активной частицей при тройном столкновении*, например:



где M – стенка сосуда.

В объеме газа такая реакция не может произойти, так как из-за избыточной энергии образовавшаяся молекула снова распадается на два радикала. При тройном столкновении избыточная энергия передается или стенке, или третьей частице, и молекула не распадается. Этим объясняется влияние объема и природы сосуда, инертных примесей и других факторов, влияющих на скорость цепных реакций, особенно с длинными цепями.

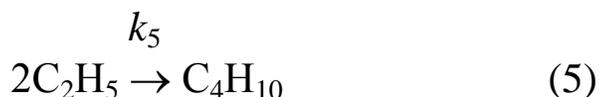
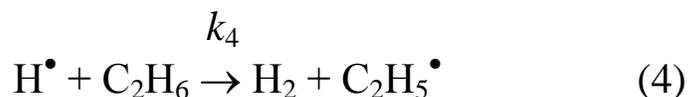
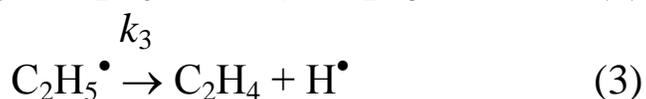
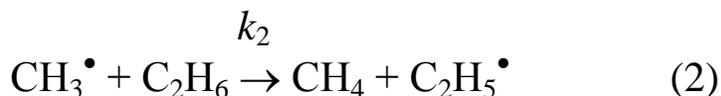
### **Разветвление цепных реакций.**

Известны две разновидности цепных реакций: с **неразветвленными** и с **разветвленными** цепями.

**Реакции с неразветвленными** цепями возникают в случае, если одна активная частица при своем взаимодействии вызывает образование *только одной* новой активной частицы. Таким образом, в процессе развития цепи *число активных частиц* остается *неизменным*.

**Пример:**

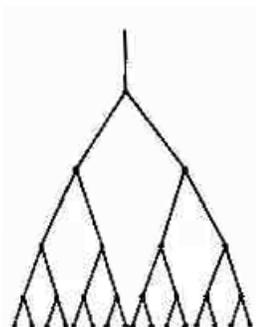
*реакция* взаимодействия хлора и водорода, приведенная выше;  
*реакция термического разложения этана*, которую считают реакцией 1-го порядка:



Реакция (1) - иницирующая стадия, реакции (2) – (4) – развитие или продолжение цепи, реакция (5) – обрыв цепи.

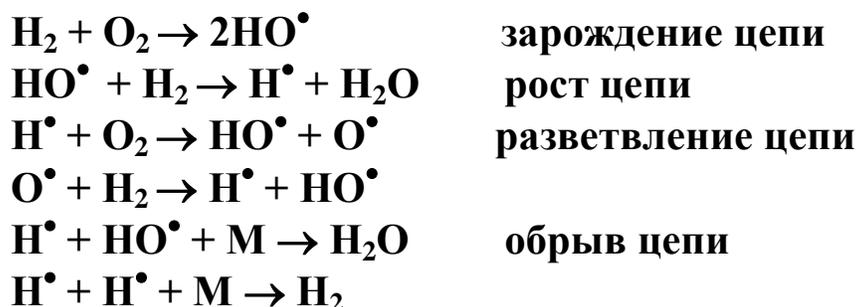
**Разветвленные цепные реакции** характеризуются разветвлением цепи, т.е. в ходе реакции расход одной активной частицы приводит к образованию большего числа таких частиц.

Ниже приведена схема разветвленной реакции для случая образования двух активных частиц из одной.



Вследствие резкого увеличения числа радикалов скорость реакции возрастает лавинообразно и может завершиться **взрывом**.

**Например**, взрыв гремучего газа протекает по схеме:



В двигателях внутреннего сгорания цепной характер реакции может вызывать микровзрывы (детонацию), для их предупреждения в топливо вводят антидетонаторы, на которых происходит обрыв цепей.

При определенных условиях горение водорода и других видов топлива также может привести к взрыву.

## **ВЫВОДЫ**

Таким образом, цепные реакции идут через стадии: зарождение (инициирование), рост и обрыв цепи. Вследствие образования активных частиц – свободных радикалов, цепные реакции протекают быстрее реакций, идущих по обычному механизму.

Разветвленные химические реакции могут протекать по сложному кинетическому закону и не иметь определенного порядка. Радикал в таких реакциях может участвовать в трех процессах: продолжении, обрыве и разветвлении цепи.

Впервые идею о возможности цепного механизма реакций высказал русский ученый Н. А. Шилов в 1905 г. Большой вклад в разработку теории цепных реакций внесли русские ученые и в первую очередь академик Н. Н. Семенов.