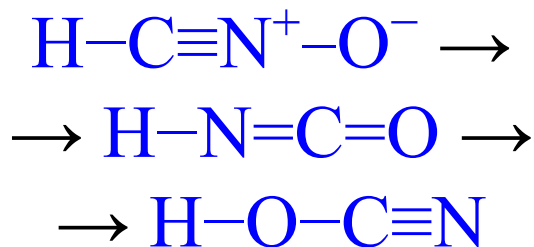


По механизму сложные реакции разделяются на 6 типов:

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

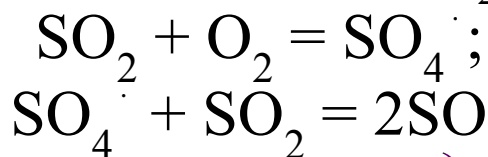
Последовательными

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

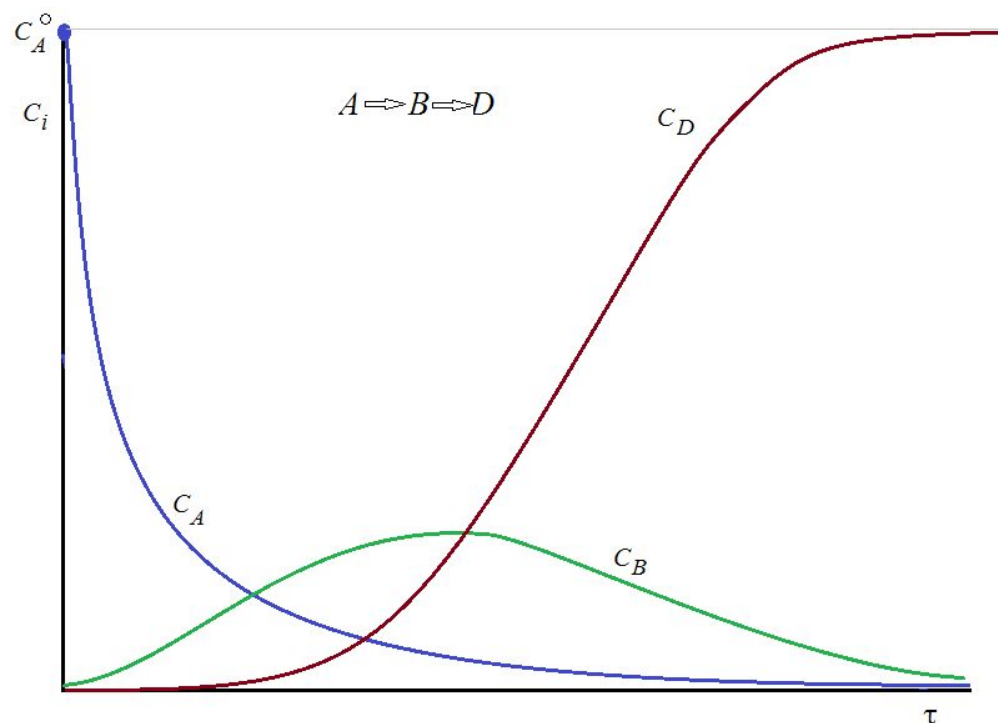


*Безвзрывная изомеризация
гремучей кислоты в циановую.*

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 $A \rightarrow B \rightarrow D$

II. Параллельные реакции: $v_1 A \rightleftharpoons v_2 B$

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:

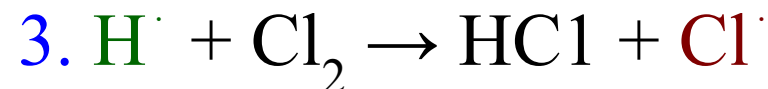
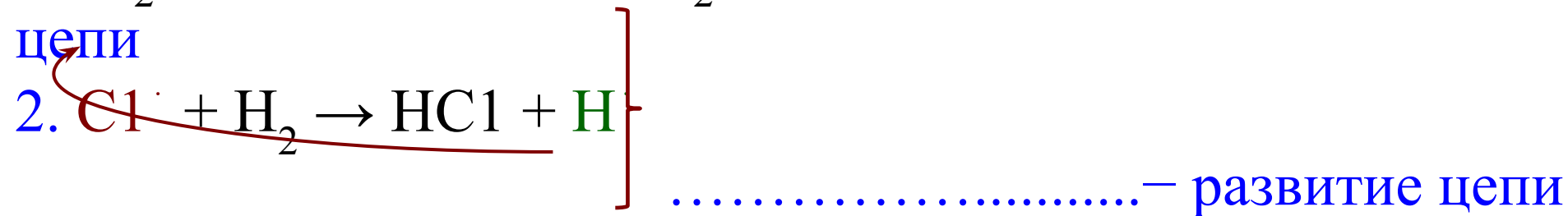
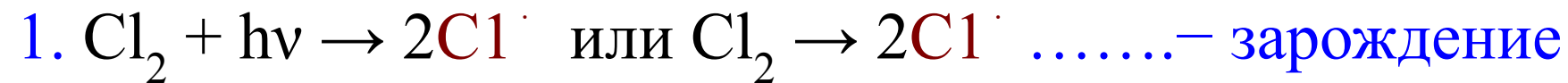
$$V = v_1 + v_2$$

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.



цепи

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



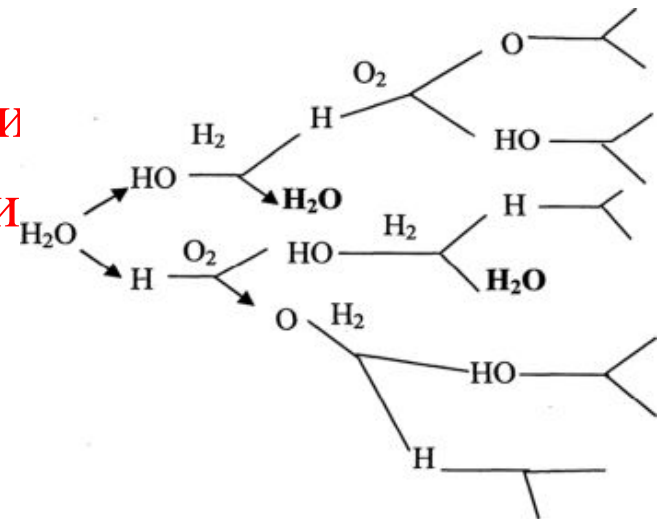
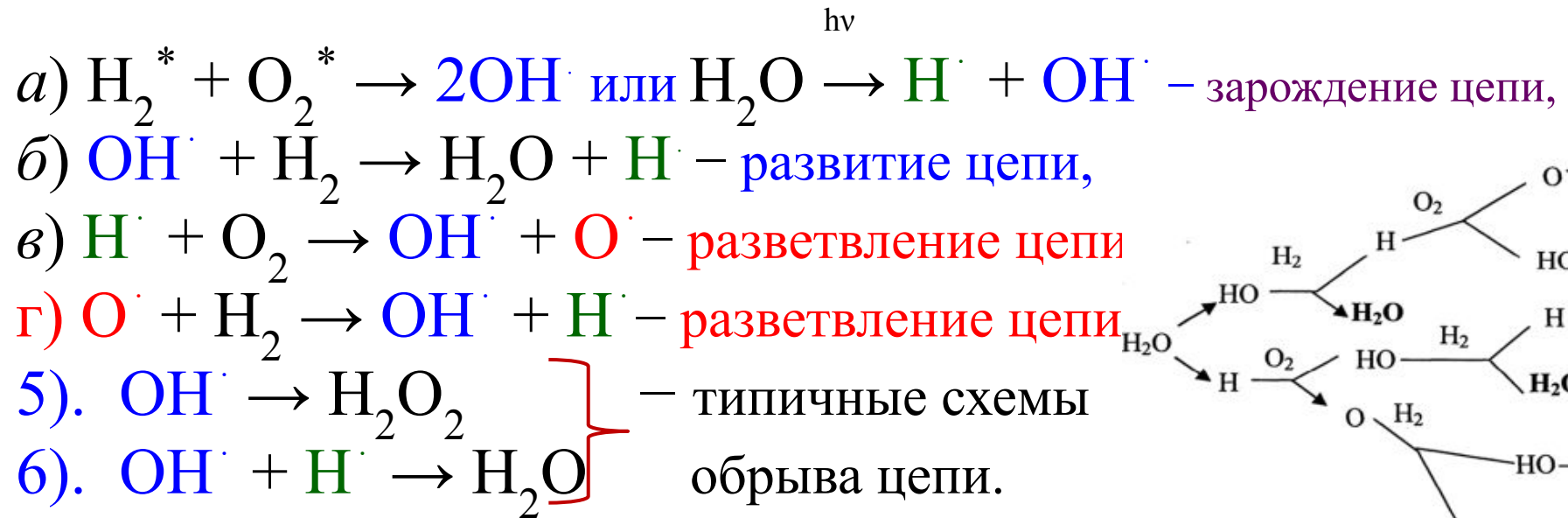
совокупность следующих друг за другом циклов:

Эта совокупность называется цепью. Число циклов от

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:

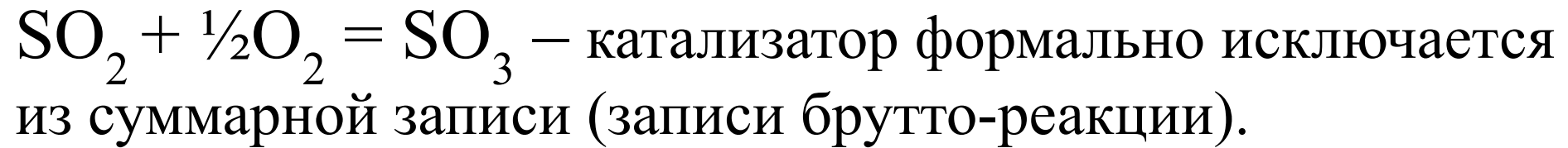


IV. Каталитические реакции (гомогенные).

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 .

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 (А), взяв остальные вещества (В и С) в большом избытке, затем определяют порядок реакции по веществу В, взяв А и С в большом избытке, и т.д. Так, в случае реакции $A + B + C \rightarrow D + \dots$ скорость определяется как

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

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

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

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

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