Сложные реакции

Сложными называют химические реакции, протекающие более чем в одну стадию. Рассмотрим в качестве примера одну из сложных реакций, кинетика и механизм которой хорошо изучены:

$$2HI + H_2O_2 \longrightarrow I_2 + 2H_2O$$

Данная реакция является реакцией второго порядка; её кинетическое уравнение имеет следующий вид:

$$V = k[H_2O_2][HI] \qquad (II.28)$$

Изучение механизма реакции показало, что она является двухстадийной (протекает в две стадии):

1) $HI + H_2O_2 \longrightarrow HIO + H_2O$

2) $HIO + HI \longrightarrow I_2 + H_2O$

Скорость первой стадии V_1 много больше скорости второй стадии V_2 и общая скорость реакции определяется скоростью более медленной стадии, называемой поэтому *скоростьопределяющей* или *лимитирующей*.

Сделать вывод о том, является реакция элементарной или сложной, можно на основании результатов изучения её кинетики. Реакция является сложной, если экспериментально определенные частные порядки реакции не совпадают с коэффициентами при исходных веществах в стехиометрическом уравнении реакции; частные порядки сложной реакции могут быть дробными либо отрицательными, в кинетическое уравнение сложной реакции могут входить концентрации не только исходных веществ, но и продуктов реакции.

Классификация сложных реакций

Последовательные реакции.

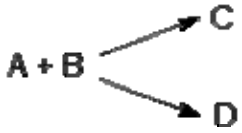
Последовательными называются сложные реакции, протекающие таким образом, что вещества, образующиеся в результате одной стадии (т.е. продукты этой стадии), являются исходными веществами для другой стадии. Схематически последовательную реакцию можно изобразить следующим образом:

$$A \longrightarrow B \longrightarrow C \longrightarrow \ldots$$

Число стадий и веществ, принимающих участие в каждой из стадий, может быть различным.

Параллельные реакции.

Параллельными называют химические реакции, в которых одни и те же исходные вещества одновременно могут образовывать различные продукты реакции, например, два или более изомера:



Сопряжённые реакции.

Сопряжёнными принято называть сложные реакции, протекающие следующим образом:

$$1)\quad \mathbf{A + B \longrightarrow C}$$

$$2)\quad \mathbf{A + D \longrightarrow E},$$

причём одна из реакций может протекать самостоятельно, а вторая возможна только при наличии первой. Вещество A, общее для обеих реакций, носит название *актор*, вещество B – *индуктор*, вещество D, взаимодействующее с A 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:

$$\mathbf{Fe^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH\bullet}$$

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

$$\mathbf{Fe^{2+} + OH\bullet \longrightarrow Fe^{3+} + OH^-}$$

$$\mathbf{C_6H_6 + OH\bullet \longrightarrow C_6H_5\bullet + H_2O}$$

Происходит также рекомбинация радикалов:

$$\mathbf{C_6H_5\bullet + OH\bullet \longrightarrow C_6H_5OH}$$

$$\mathbf{C_6H_5\bullet + C_6H_5\bullet \longrightarrow C_6H_5{-}C_6H_5}$$

Т.о., обе реакции протекают с участием общего промежуточного свободного радикала OH•.

Цепные реакции.

Цепными называют реакции, состоящие 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 хлороводорода.

1. Зарождение цепи (инициация):

$$\mathbf{Cl_2 + h\nu \longrightarrow 2\,Cl\bullet}$$

2. Развитие цепи:

$$\mathbf{H_2 + Cl\bullet \longrightarrow HCl + H\bullet}$$

$$\mathbf{H\bullet + Cl_2 \longrightarrow HCl + Cl\bullet}$$

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

3. Обрыв цепи (рекомбинация):

$$\mathbf{H\bullet + H\bullet \longrightarrow H_2}$$

$$\mathbf{Cl\bullet + Cl\bullet \longrightarrow Cl_2}$$

$$H\bullet + Cl\bullet \longrightarrow HCl$$

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.

Реакция образования хлороводорода 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:

$$H_2 + O_2 \longrightarrow H_2O + O\bullet$$

2. Развитие цепи:

$$O\bullet + H_2 \longrightarrow H\bullet + OH\bullet$$

$$H\bullet + O_2 \longrightarrow O\bullet + OH\bullet$$

$$OH\bullet + H_2 \longrightarrow H_2O + H\bullet$$