

Лекция 6

Р.стр. 96-99, 144-147.

Э.-К. стр. 349-361

См. файл «Цепные реакции.pdf»

Цепные реакцииСтадии цепной реакции.*Инициирование цепной реакции.*

Образование свободных радикалов.

а) Под действием света:



б) Под действием температуры



в) Под действием температуры и катализатора



г) С помощью химической реакции:



Обычно, реакция инициирования имеет первый или нулевой порядок по веществу.

Нулевой порядок по концентрации Br_2 наблюдается в фотохимической реакции (2).

Реакция (5) имеет первый порядок по веществу

:

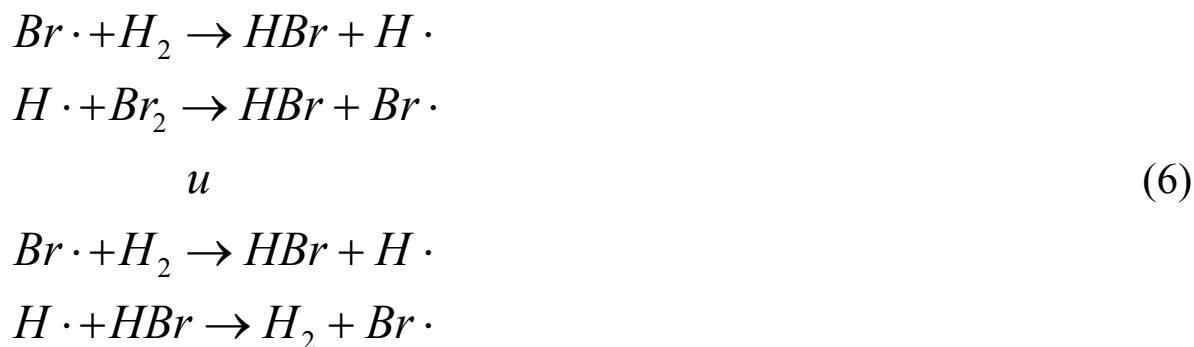
$$\frac{d[R \cdot]}{dt} = k[RH][Co^{3+}]$$

Развитие цепи.

Звеном называются две или несколько последовательных реакции на участке развития цепи. В первой реакции звена некоторый радикал R должен быть реагентом, в последней –

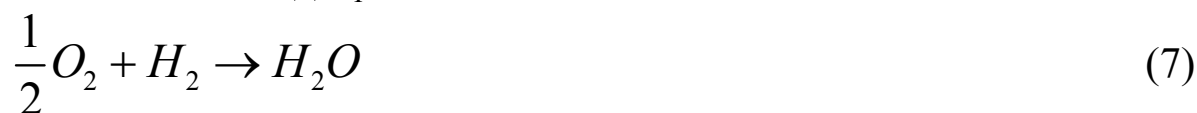
продуктом. Таким образом, в звене R не расходуется, и может снова и снова вступать в первую реакцию звена

Разветвленная реакция, два звена цепи (реакция (1))

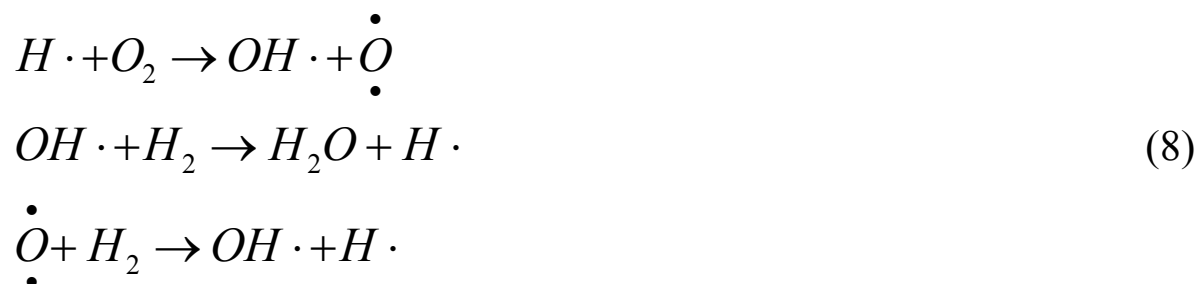


В обоих случаях радикал $Br \cdot$ начинает и заканчивает звено.

Разветвленная цепь. Для реакции



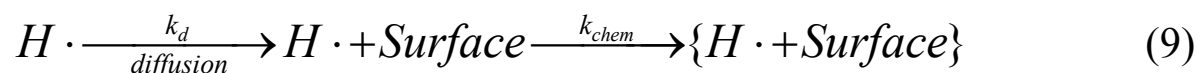
одно звено цепи:



Цепь начинает радикал $H \cdot$, а когда звено цепи закончено, у нас получено два радикала $H \cdot$ и радикал $OH \cdot$.

Обрыв цепи.

а) Гибель радикалов на стенках реактора - это процесс первого порядка по концентрации радикала:

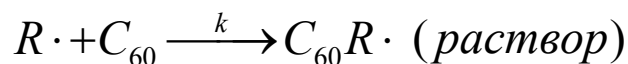
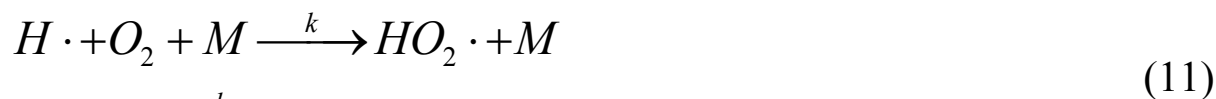


б) Рекомбинация в газовой фазе - это процесс второго порядка по концентрации радикалов и первого порядка по общему давлению:



Реакция (10) невозможна без участия третьей частицы М.

в) Обрыв может происходить и за счет образования неактивных радикалов:



«Верхняя» реакция (11) имеет первый порядок по концентрации радикала и второй порядок по общему давлению.

1) Форма сосуда и материал, из которого он сделан, могут влиять на скорость обрыва на поверхности (реакция (9)).

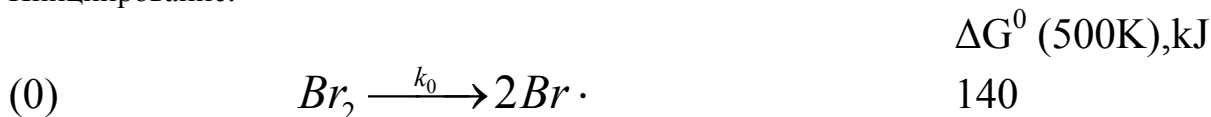
2) Примеси могут выступать в качестве эффективных захватчиков радикалов. В реакции возможен индукционный период. Он длится до тех пор, пока примеси не израсходуются.

3) Увеличение давления реагентов может приводить к ускорению реакции гибели в объеме, уменьшению концентрации свободных радикалов и снижению скорости реакции в целом (реакция (11)).

Реакция Боденштейна-Линде: неразветвленная цепная реакция водорода с бромом

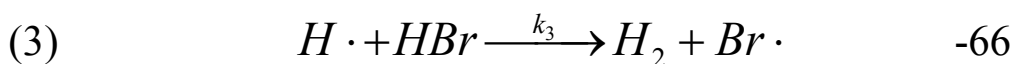
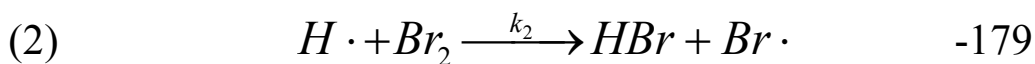
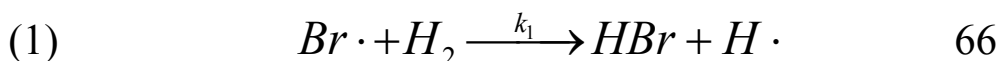


Инициирование:

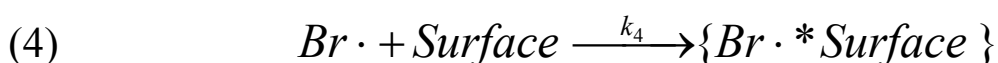


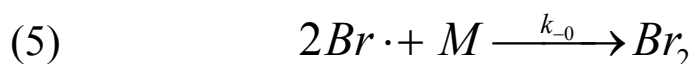
(Константа равновесия при 600K, $K \approx 10^{-14}$, $p(Br) = 10^{-7}$, $p(Br_2) = 1$)

Развитие цепи:

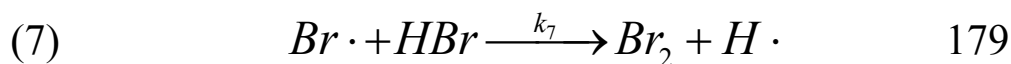
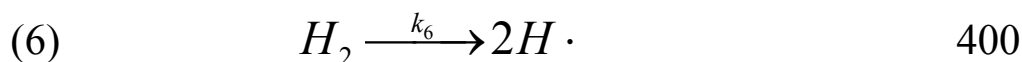


Возможные механизмы обрыва цепи:





Возможные элементарные стадии, не включенные в механизм из-за высокой положительной энергии Гиббса реакции:



Механизм реакции описывается с помощью уравнений (0) – (3).

Используем метод Боденштейна. Для скорости образования-исчезновения радикалов H получаем:

$$\frac{d[H \cdot]}{dt} = k_1[Br \cdot][H_2] - k_2[H \cdot][Br_2] - k_3[H \cdot][HBr] = 0 \quad (13)$$

$$[H \cdot] = \frac{k_1[Br \cdot][H_2]}{k_2[Br_2] + k_3[HBr]}$$

Концентрацию $Br \cdot$ определяют, используя условие квазиравновесия в реакции



$$[Br \cdot] = \sqrt{[Br_2]K} \quad (15)$$

Для реакции образования продукта запишем:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = k_1[Br \cdot][H_2] + k_2[H \cdot][Br_2] - k_3[H \cdot][HBr] \quad (16)$$

Подставляем концентрации радикалов $Br \cdot$ и $H \cdot$, полученные методами квазиравновесия и квазистационарности, соответственно, в уравнение для скорости:

$$\begin{aligned}
\frac{d[HBr]}{dt} &= k_1 \sqrt{K[Br_2]}[H_2] + k_2 \frac{k_1[Br\cdot][H_2]}{k_2[Br_2] + k_3[HBr]}[Br_2] - \\
&- k_3 \frac{k_1[Br\cdot][H_2]}{k_2[Br_2] + k_3[HBr]}[HBr] = k_1 \sqrt{K[Br_2]}[H_2] + \\
&+ k_2 \frac{k_1 \sqrt{K[Br_2]}[H_2]}{k_2[Br_2] + k_3[HBr]}[Br_2] - \\
&- k_3 \frac{k_1 \sqrt{K[Br_2]}[H_2]}{k_2[Br_2] + k_3[HBr]}[HBr] = \\
&k_1 \sqrt{K[Br_2]}[H_2] \times \\
&\times \left(1 + \frac{k_2[Br_2]}{k_2[Br_2] + k_3[HBr]} - \frac{k_3[HBr]}{k_2[Br_2] + k_3[HBr]} \right) = \\
&k_1 \sqrt{K[Br_2]}[H_2] \times \left(\frac{2k_2[Br_2]}{k_2[Br_2] + k_3[HBr]} \right) = \\
&\left(\frac{2k_1 \sqrt{K} [Br_2]^{\frac{1}{2}} [H_2]}{1 + \frac{k_3 [HBr]}{k_2 [Br_2]}} \right)
\end{aligned}
\tag{17}$$

Последнее соотношение хорошо совпадает с кинетическим уравнением, наблюдающимся в эксперименте.

Когда концентрация брома значительно выше, чем концентрация бромоводорода кислоты:

$$[Br_2] \gg [HBr]$$

$$\left(\frac{2k_1 \sqrt{K} [Br_2]^{\frac{1}{2}} [H_2]}{1 + \frac{k_3 [HBr]}{k_2 [Br_2]}} \right) \approx 2k_1 \sqrt{K} [Br_2]^{\frac{1}{2}} [H_2] \quad (18)$$

В другом предельном случае, когда концентрация реагентов мала, зато в системе накопились продукты реакции, получаем

$$[HBr] \gg [Br_2]$$

$$\left(\frac{2k_1 \sqrt{K} [Br_2]^{\frac{1}{2}} [H_2]}{1 + \frac{k_3 [HBr]}{k_2 [Br_2]}} \right) \approx 2k_1 \frac{k_2}{k_3} \sqrt{K} [Br_2]^{\frac{3}{2}} [H_2] [HBr]^{-1} \quad (19)$$

Соотношения (18)-(19) доказывают, что реакция Боденштейна-Линде является реакцией переменного порядка. В самом начале реакции (соотношение 18) наблюдается первый порядок по H_2 и порядок 0.5 – по Br_2 . Затем, по мере протекания, порядки начинают меняться, и в конце (см. уравнение 19), когда продукт реакции, HBr , накопился в системе, реакция имеет первый порядок по H_2 , порядок 1.5 – по Br_2 и порядок (-1) по HBr .