

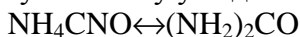
Складні реакції

До складних реакцій відносять процеси, в яких одночасно відбувається декілька реакцій (оборотні, паралельні, послідовні, супряжені тощо).

Для опису кінетики складних реакцій використовують *принцип незалежності*, згідно з яким *при перебігу у системі декількох реакцій кожна з них проходить незалежно від інших і підпорядковується основному закону кінетики.* Потрібно зауважити що цей принцип не є абсолютно строгим і не виконується, наприклад, для супряжених реакцій.

Оборотні реакції першого порядку

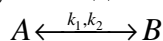
До оборотних (двосторонніх) реакцій першого порядку належать реакції ізомеризації, наприклад, ізомеризація ціаніду амонію у сечовину у водному розчині:



або мутаротація глюкози:

α -глюкоза \leftrightarrow β -глюкоза.

Рівняння таких реакцій у загальному вигляді можна представити у формі



де k_1 і k_2 - константи швидкостей прямої і зворотної реакцій.

Оскільки реакція, що розглядається, перебігає у протилежних напрямках, то її загальна швидкість дорівнює різниці швидкостей прямої і зворотної реакцій:

$$\frac{dx}{d\tau} = k_1(a - x) - k_2(b + x)$$

де a і b – вихідні кількості речовин А і В, x – кількість речовини А, що прореагувала, на момент часу τ .

Для роздільного знаходження констант скористаємося умовою рівноваги:

$$\frac{dx}{d\tau} = k_1(a - x_\infty) - k_2(b + x_\infty) = 0$$

x_∞ – кількість речовини А, що прореагувала до встановлення рівноваги.

Звідси

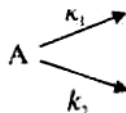
$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{b + x_\infty}{a - x_\infty} = K_c$$

де K_c – константа рівноваги.

Паралельні реакції

У разі паралельних реакцій одні і ті ж речовини реагують одночасно у декількох напрямках, утворюючи різні продукти. Наприклад, при нітруванні фенолу одночасно утворюються орто-, мета- і пара-нітрофеноли.

Розглянемо найпростіший випадок двох паралельних необоротних реакцій першого порядку:



Використовуючи принцип незалежності, запишемо вираз для швидкості реакції, перетворення речовини А в В і С:

$$\frac{dx}{d\tau} = k_1(a - x) + k_2(a - x) = (k_1 + k_2)(a - x)$$

Після його інтегрування отримаємо

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a-x}$$

або

$$a-x = a \cdot e^{-(k_1+k_2)\tau}$$

Ці рівняння збігаються з рівняннями для необоротної реакції першого порядку з тією різницею, що замість однієї константи швидкості K отримуємо суму констант K_1 і K_2 .

Щоб знайти окремі значення констант K_1 і K_2 запишемо рівняння для швидкостей утворення речовин В і С (C_B і C_C — поточні концентрації цих речовин):

$$\frac{dC_B}{d\tau} = k_1(a-x)$$

$$\frac{dC_C}{d\tau} = k_2(a-x)$$

Інтегруючи ці рівняння у границях від 0 до C_B і від 0 до τ , отримаємо:

$$C_B = \frac{k_1 a}{k_1 + k_2} [1 - e^{-(k_1+k_2)\tau}]$$

$$C_C = \frac{k_2 a}{k_1 + k_2} [1 - e^{-(k_1+k_2)\tau}]$$

З останніх двох рівнянь випливає, що

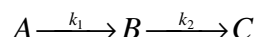
$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_B}{C_C}$$

Тобто у будь-який момент реакції співвідношення концентрацій продуктів є сталою величиною, яка дорівнює співвідношенню констант швидкостей паралельних реакцій; Спільне рішення рівнянь дозволяє обчислити ці константи.

Послідовні реакції

Як було сказано раніше, більшість хімічних реакцій має складний механізм, і вони перебігають через ряд послідовних стадій, а кінцеві продукти утворюються із нестійких проміжних продуктів - молекул, атомів, вільних радикалів. У зв'язку з цим дослідження таких послідовних реакцій становить дуже важливу задачу хімічної кінетики.

Найбільш простим для розгляду є випадок двох послідовних необоротних реакцій першого порядку



У початковий момент часу $\tau=0$ концентрація речовини А дорівнює a , речовини В і С відсутні. На деякий момент часу τ концентрації речовин дорівнюють відповідно: $C_A = a - x$, $C_B = x - y$; $C_C = y$.

Швидкість перетворення речовини А у В дорівнює

$$\frac{dx}{d\tau} = k_1(a-x)$$

Швидкість утворення речовини С із В:

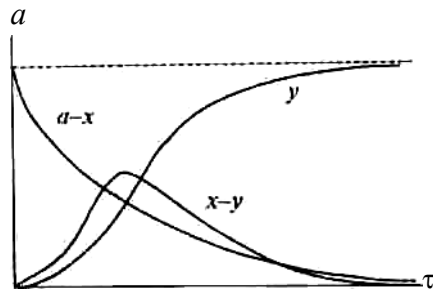
$$\frac{dy}{d\tau} = k_2(x-y)$$

$$x = a(1 - e^{-k_1\tau})$$

$$y = a \left(1 + \frac{k_1 e^{-k_2\tau}}{k_2 - k_1} - \frac{k_2 e^{-k_1\tau}}{k_2 - k_1} \right)$$

Час досягнення максимуму можна; визначити за формулою:

$$\tau_{\max} = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1}$$



Крива $y=f(\tau)$, що показує зміну концентрації кінцевого продукту С під час реакції, має S-подібний характер (рис.). У початковий період швидкість утворення кінцевого продукту мала і його кількість настільки мала, що аналітично не виявляється. Цей початковий період реакції називають **індукційним**. Після індукційного періоду концентрація кінцевого продукту спочатку збільшується повільно, потім все швидше, але через деякий час швидкість утворення знову меншає, тобто на кривій є точка перегину.

Метод стаціонарних концентрацій

Для опису кінетики багатостадійних реакцій можна використати наближений *метод стаціонарних концентрацій* Боденштейна. В основі методу лежить положення про те, що через деякий невеликий час після початку реакції швидкість утворення проміжного продукту стає приблизно рівній швидкості його розпаду і сумарну швидкість зміни концентрації нестійкого проміжного продукту можна вважати приблизно рівною нулю протягом досить тривалого часу, тобто протягом цього часу встановлюється стаціонарна концентрація нестійкого продукту.