Лекція 4.5

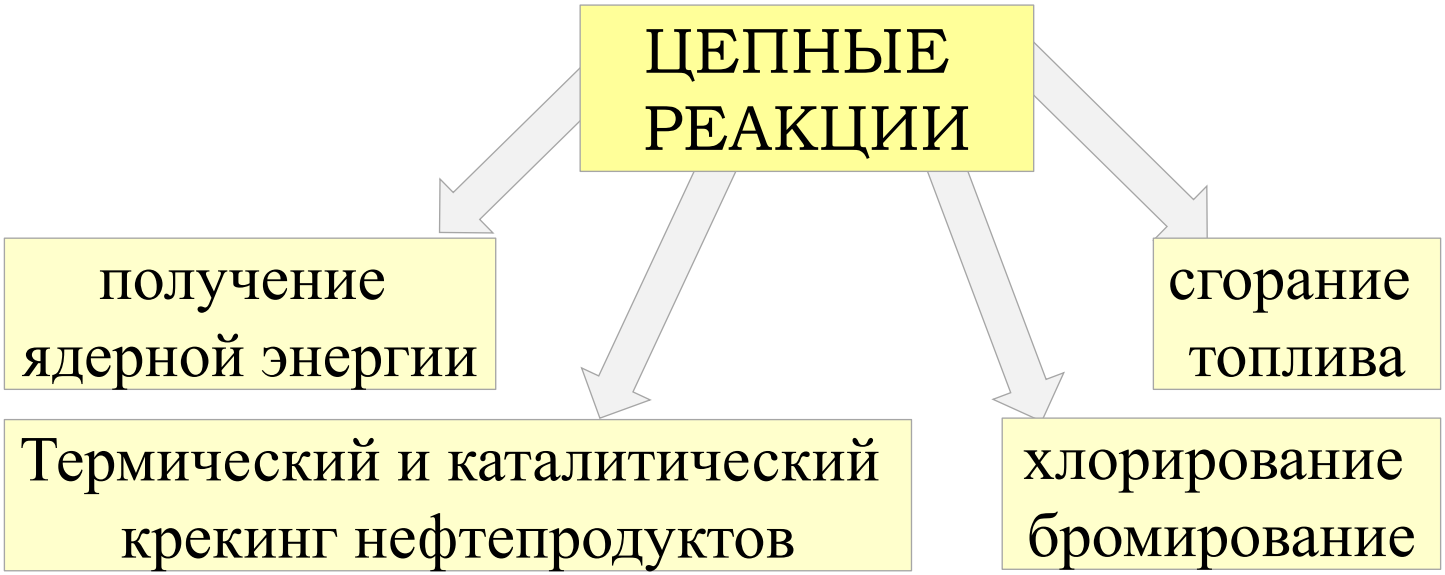
Хімічні реакції із специфічною кінетикою

- Цепные реакции. Их стадии.
- Свободные радикалы.
- Разветвленные и неразветвленные цепи.
- Кинетическое уравнение цепных реакций.
- Фотохимические законы. Фотосинтез. Фотография. Фотолиз.

ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ

Цепная реакция – сложный последовательный процесс, в котором исходные вещества превращаются в продукты путем многократного повторения цикла элементарных актов с участием атомов, свободных радикалов или возбужденных молекул, образующихся в ходе самой реакции.

Свободные радикалы представляют собой частицы, содержащие один неспаренный электрон и обладающие ненасыщенными валентностями.



СТАДИИ ЦЕПНОЙ РЕАКЦИИ

I. Зарождение (Инициирование) – образование свободных радикалов из нейтральных молекул

Способы получения свободных радикалов:

1. *Термическая диссоциация* :

$$Br_2 \overset{T}{\rightleftarrows} 2Br\bullet$$

2. *Инициация светом* (происходит захват молекулой кванта света hν, переход в возбужденное состояние и распад на свободные радикалы):

$$Br_2 + h\nu \longrightarrow Br\bullet + Br\bullet$$

3. *Каталитический распад*:

$$F_2 \xrightarrow{Ni,\ T} F\bullet + F\bullet$$

4. *С помощью* некоторых *химических реакций* в водных средах, н-р:

$$RH + Co^{3+} \longrightarrow R\bullet + H^{+} + Co^{2+}$$

СТАДИИ ЦЕПНОЙ РЕАКЦИИ

II. Развитие (продолжение) – взаимодействие свободного радикала с молекулой реагента, результатом которого является возможное образование продукта реакции и регенерация свободного радикала

звено цепи

$$Br\bullet + H_2 \longrightarrow HBr + H\bullet$$

$$H\bullet + Br_2 \longrightarrow HBr + Br\bullet$$

! Реакции развития цепи – это, как правило, элементарные бимолекулярные реакции первого порядка как по радикалу, так и по реагенту.

СТАДИИ ЦЕПНОЙ РЕАКЦИИ

III. Обрыв цепи – гибель активных частиц (свободных радикалов)

1. Захват свободного радикала стенкой сосуда

(реакция первого порядка по концентрации свободных радикалов):

$$R\bullet \xrightarrow{\text{стенка}} \ldots$$

2. В объеме при взаимодействии с ингибиторами

(реакция первого порядка по концентрации свободных радикалов):

$$IH + R\bullet \rightarrow I\bullet + HR$$

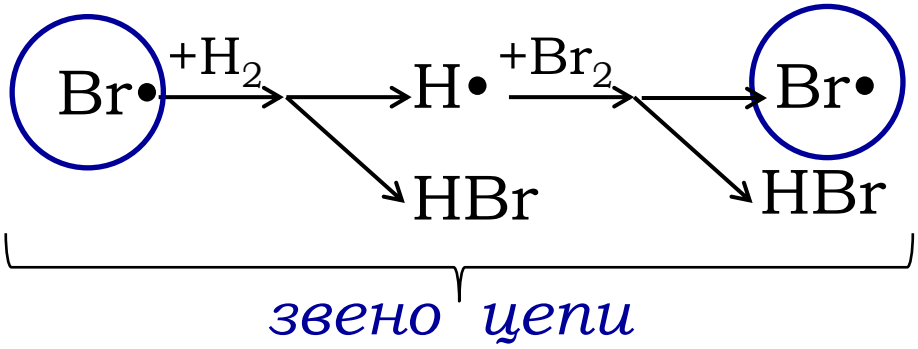
! *Замена высокоактивных радикалов* R• *на малоактивные* I• *равнозначна гибели* R•.

3. Взаимодействие двух радикалов при тройном столкновении:

квадратичная рекомбинация $CH_3\bullet + CH_3\bullet + M \rightarrow C_2H_6 + M$

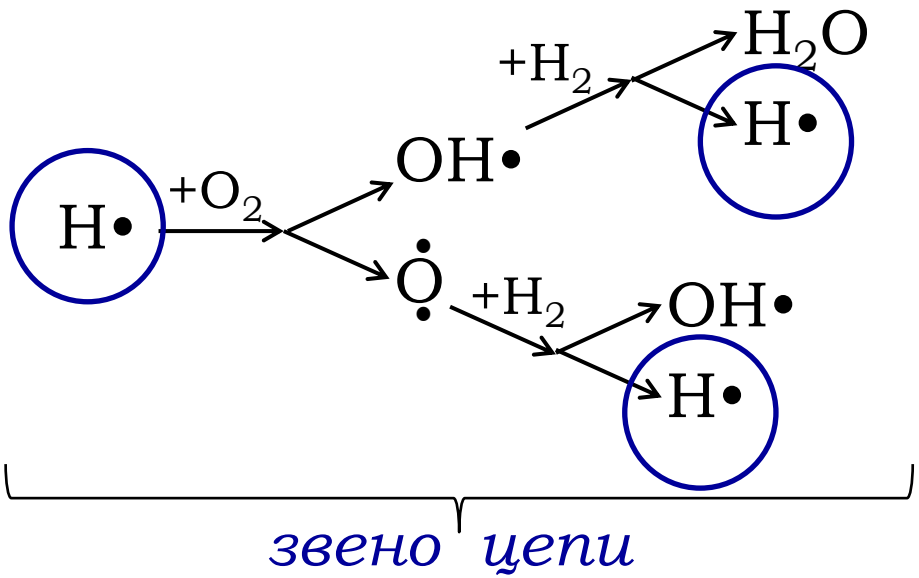
квадратичное диспропорционирование $C_2H_5\bullet + C_2H_5\bullet + M \rightarrow C_2H_6 + C_2H_4 + M$

ВИДЫ ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЙ



Неразветвленная цепная реакция – в элементарном акте реакции из одного активного центра образуется только один активный центр

Разветвленная цепная реакция – в элементарном акте реакции из одного активного центра образуется несколько активных центров



Звено цепи – повторяющаяся совокупность элементарных реакций, начинающихся образованием активной частицы и заканчивающихся ее регенерацией

КИНЕТИКА НЕРАЗВЕТВЛЕННЫХ ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЙ

Скорость цепных реакций зависит от длины цепи

Длина цепи L – число звеньев на стадии развития цепи

Длина цепи равна отношение скорости цепной реакции к скорости зарождения цепи, т.е. количеству продуктов реакции, приходящемуся на один возникший активный центр

$$L = r/r_0$$

Вероятность развития цепи α равна отношение константы скорости реакции развития цепи к сумме констант скоростей развития и обрыва цепи

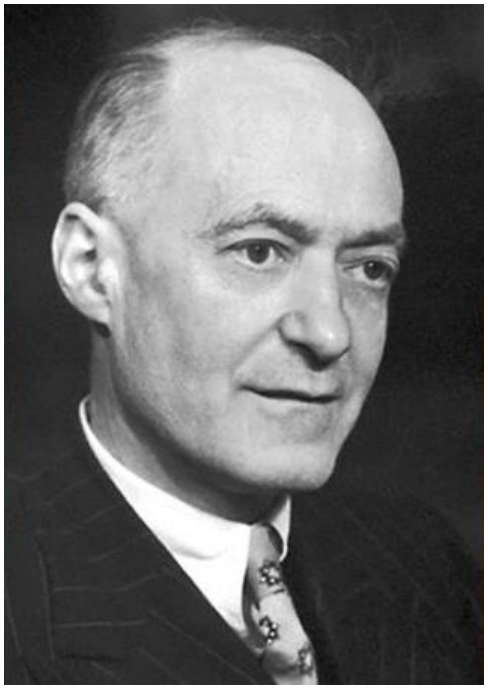
$$\alpha = \kappa_{разв.}/(\kappa_{разв.} + \kappa_{обр.})$$

Вероятность обрыва цепи соответственно $1 - \alpha$

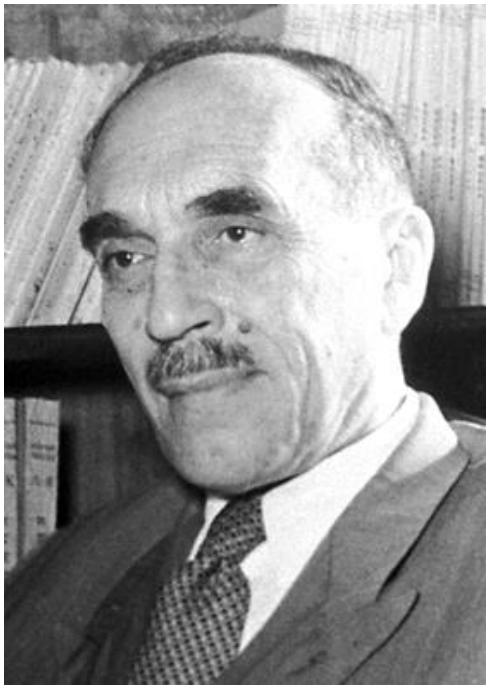
$$\boxed{\upsilon = \upsilon_0 \alpha_{.}/(1 - \alpha)}$$

РАЗВЕТВЛЕННЫЕ ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ

Нобелевская премия в области химии (1956)



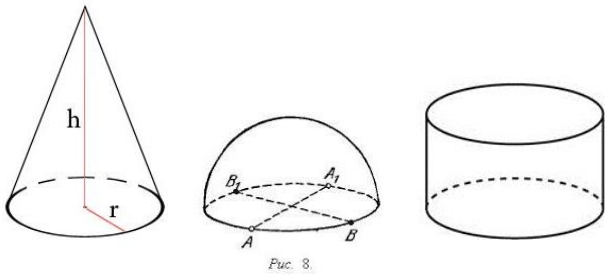
Сирил Норманн Хиншелвуд (1897-1967)



Николай Николаевич Семенов (1896-1986)

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЙ ОТ:

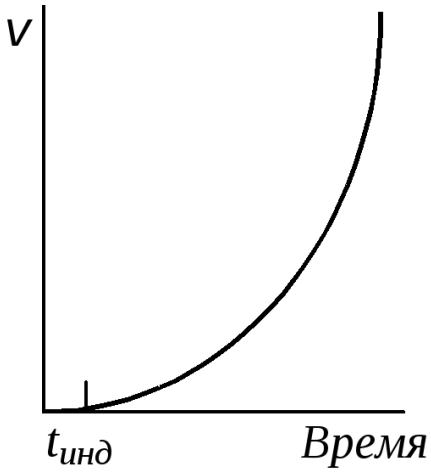
– формы и материала реакционного сосуда



$$S_{уд} = S_{пов}/V$$

– давления и температуры

– времени



КИНЕТИКА РАЗВЕТВЛЕННЫХ ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЙ

1. Зарождение цепи

$$H_2 + O_2 + h\nu \xrightarrow{k_0} O_2H\bullet + H\bullet \qquad r_0 \approx [H]^0 \cdot P^0$$

где $O_2H\bullet$ - малоактивный радикал

2. Развитие цепи

$$H\bullet + O_2 \xrightarrow{k_1} OH\bullet + \dot{O} \qquad r_1 \approx [H]^1 \cdot P^1$$

$$OH\bullet + H_2 \xrightarrow{k_2} H_2O + H\bullet \qquad r_2 \approx [OH]^1 \cdot P^1$$

$$\dot{O} + H_2 \xrightarrow{k_3} OH\bullet + H\bullet \qquad r_3 \approx [O]^1 \cdot P^1$$

КИНЕТИКА РАЗВЕТВЛЕННЫХ ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЙ

2. Развитие цепи

Используем метод частичной квазистационарности Семенова:
– частицы O и OH очень активны и быстро вступают во взаимодействие, следовательно, их концентрация в ходе процесса мала и потому постоянна.

$$\frac{d[\mathrm{OH}]}{dt} = r_1 + r_3 - r_2 = 0 \qquad (1)$$

$$\frac{d[\mathrm{O}]}{dt} = r_1 - r_3 = 0 \qquad (2)$$

– поскольку основной активный центр - атом водорода H, по его концентрации можно следить о скорости данной ценной реакции

$$\frac{d[\mathrm{H}]}{dt} = r_2 + r_3 - r_1 = 2r_1 \qquad (3)$$

КИНЕТИКА РАЗВЕТВЛЕННЫХ ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЙ

3. Обрыв цепи

Для упрощения системы рассматриваем возможность обрыва цепи:

на стенке

$$H\bullet + \{Стенка\} \xrightarrow{k_4} \{H^*Стенка\} \qquad r_4 \approx [H]^1 \cdot P^0$$

в объеме

$$H\bullet + O_2 + M \xrightarrow{k_5} O_2H + M \qquad r_5 \approx [H]^1 \cdot P^2$$

Общий баланс по концентрации атомов водорода будет выглядеть следующим образом:

$$\frac{d[H]}{dt} = k_0 I + [H](2k_1\gamma_{O_2}P - k_4 - k_5\gamma_{O_2}P^2) \qquad (4)$$

Введем следующие обозначения:

$[H] = n$ – *концентрация активных частиц (свободных радикалов)*

$r_0 = k_0 I$ – *скорость зарождения свободных радикалов*

$f(P) = 2k_1\gamma_{O_2}P$ – *вероятность развития цепи*

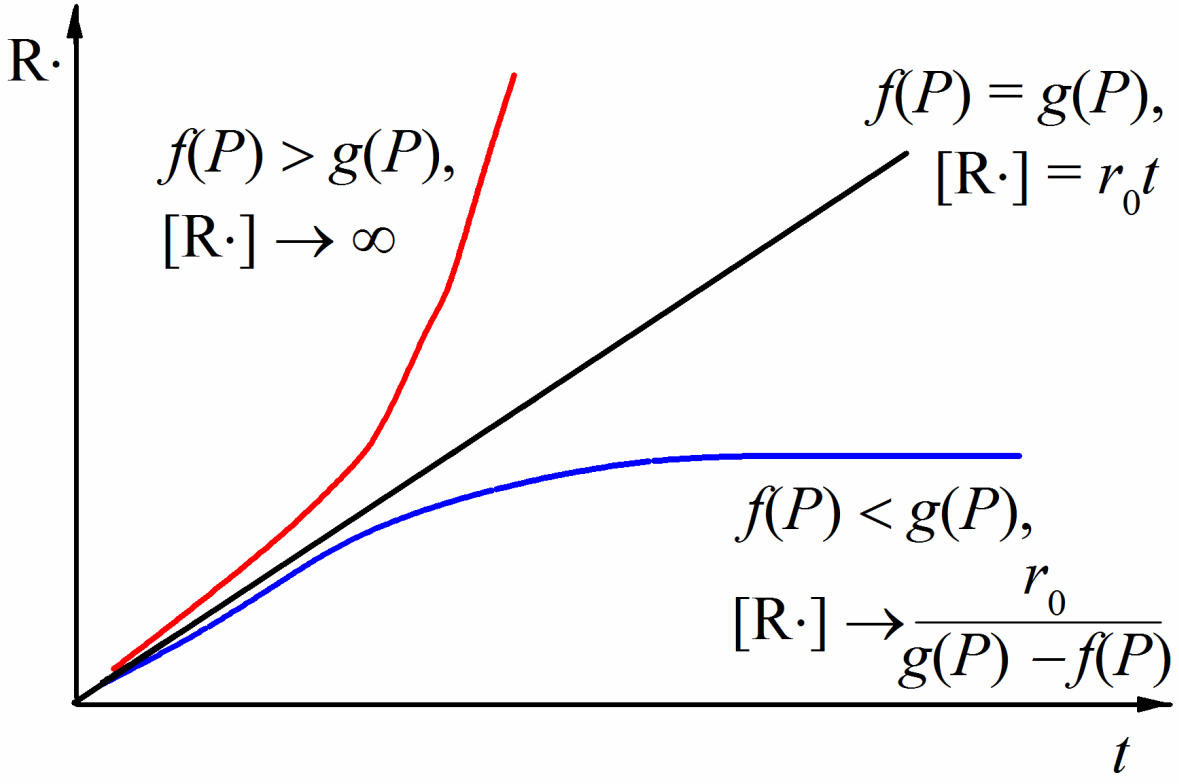
$g(P) = k_4 + k_5\gamma_{O_2}P^2$ – *вероятность обрыва цепи*

Отсюда:

$$\boxed{\frac{dn}{dt} = r_0 + n \cdot (f(P) - g(P))}$$

КИНЕТИКА ЦЕПНОЙ РАЗВЕТВЛЕННОЙ РЕАКЦИИ

$$\frac{d[\mathrm{R}^{\cdot}]}{dt} = r_0([\mathrm{R}^{\cdot}]^0, P^0) + [\mathrm{R}^{\cdot}](f(P) - g(P))$$

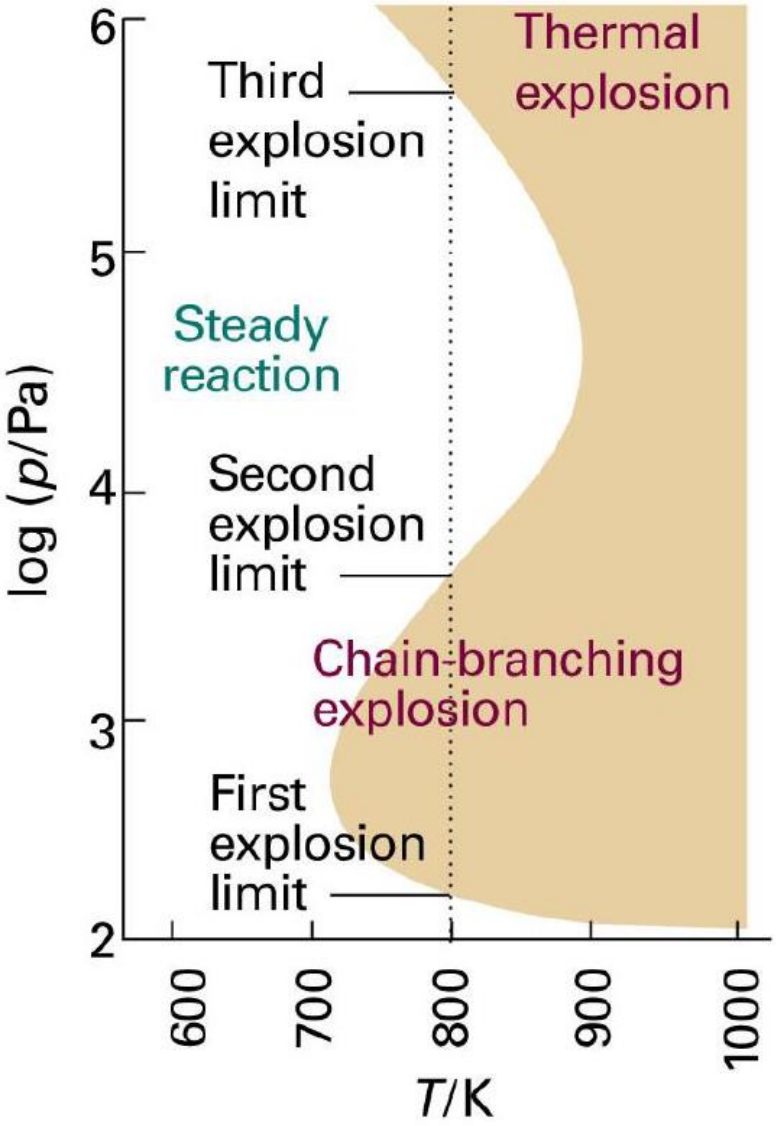


f (P) – вероятность развития цепи

g (P) – вероятность обрыва цепи

r_0 – скорость зарождения свободных радикалов

ПРЕДЕЛЬНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЯХ



При низких давлениях преобладает обрыв на стенке

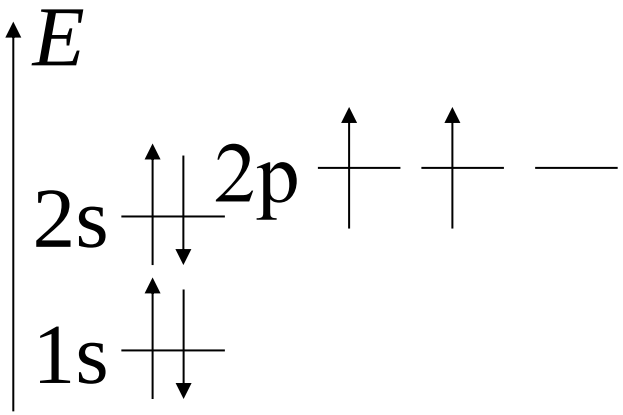
При средних давлениях преобладает разветвление – цепной взрыв

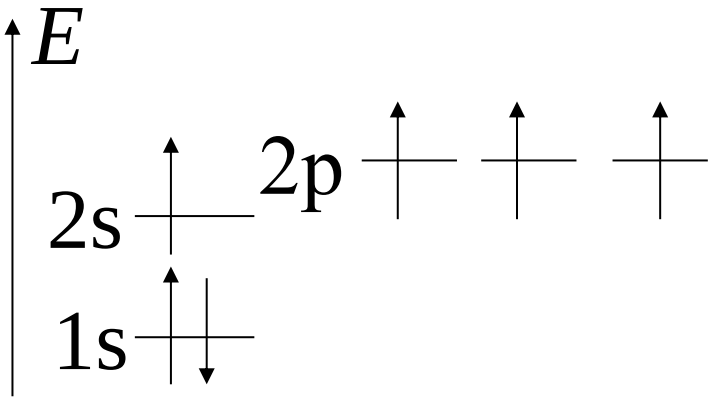
При высоких давлениях преобладает обрыв в объеме

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Фотохимические реакции – химические реакции, которые инициируются светом.

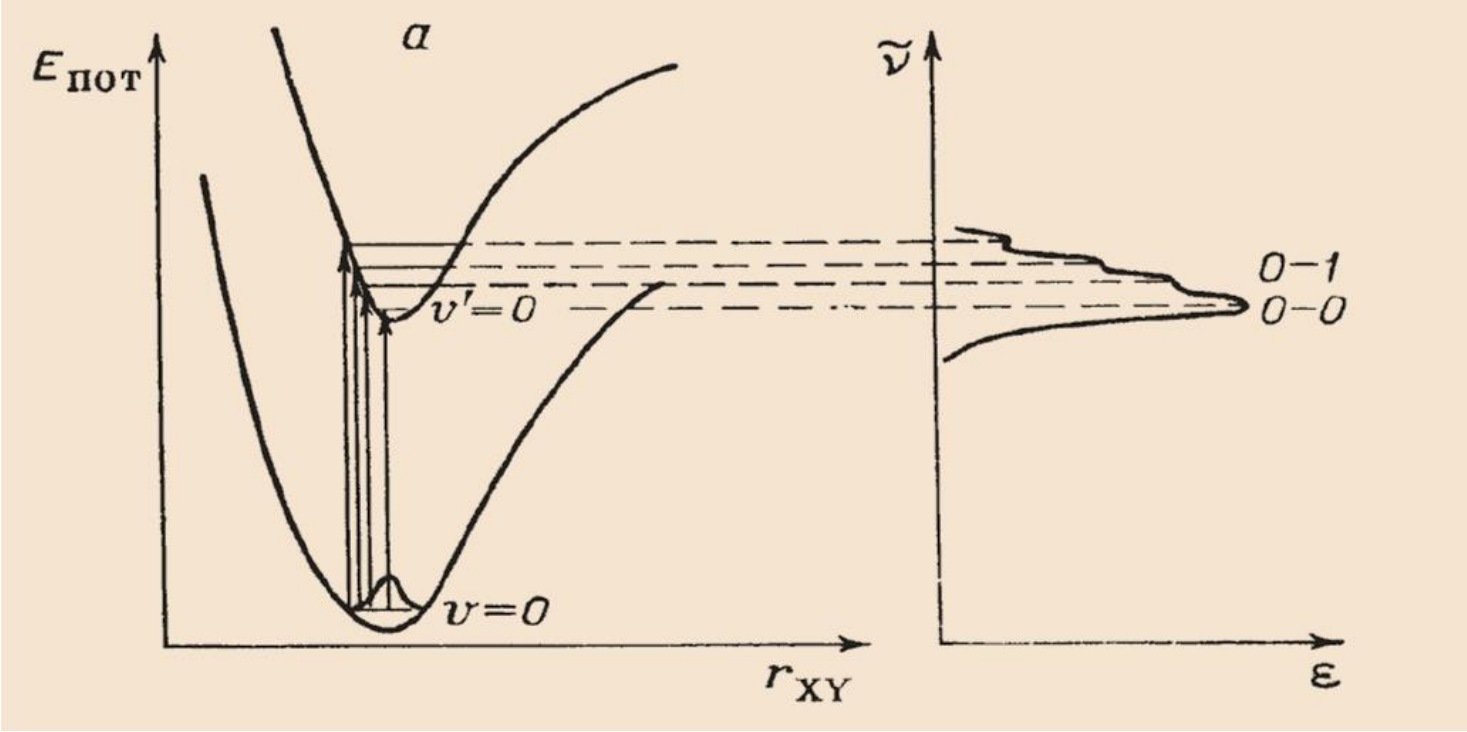
$$\mathbf{C} \quad 1s^2 2s^2 2p^2 \xrightarrow{h\nu} \mathbf{C^*} \quad 1s^2 2s^1 2p^3$$





ПРИНЦИП ФРАНКА-КОНДОНА

Электронные переходы являются настолько быстрыми (10^{-14}–10^{-15} с), по сравнению с движением ядер в молекуле (10^{-12}–10^{-13} с), что за время электронного перехода относительное расположение ядер и их кинетическая энергия практически не изменяются.



КВАНТОВЫЙ ВЫХОД

Квантовый выход Ф – количественная оценка эффективности использования световой энергии в фотохимических реакциях.

Определяется соотношением количества образовавшегося продукта ΔN к количеству света, поглощенного исходным веществом ΔI_a.

$$\Phi = \Delta N / \Delta I_a$$

Для жидких растворов: $[\Delta N]$ = (М) – моль; $[\Delta I_a]$ = (E) – эйнштейн.

В общем случае величина квантового выхода зависит от времени, в течение которого проводится измерение.

Квантовый выход продукта фотохимической реакции – отношение скорости его образования WR к скорости поглощения света $W_a = I_a$ в единицу времени.

$$\Phi = WR / W_a$$

При Ф >> 1 фотореакция идет по цепному механизму:

$H_2 + Cl_2 = 2HCl$ $\Phi = 10^5$

ЗАКОНЫ ФОТОХИМИИ

Закон Гротгуса (1817) - Дрейпера (1843) определяет необходимое, но недостаточное для протекания фотохимической реакции условие

Теодор фон Гротгус
1785-1822

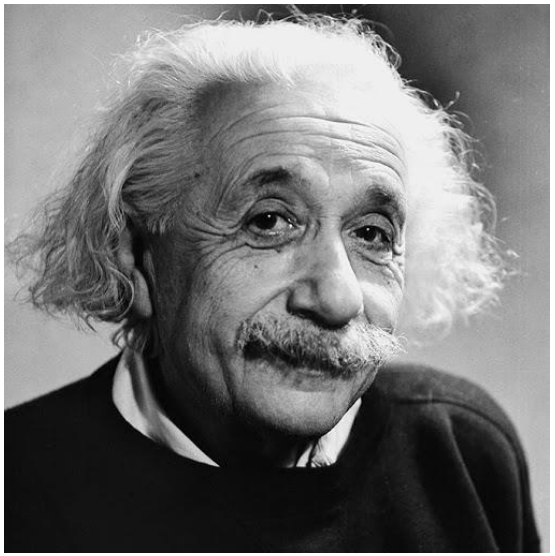
Химические изменения в системе может вызывать только поглощаемый ею свет.

Джон Вильям Дрейпер

Например: водород не поглощает видимый свет, а хлор поглощает только фиолетовые и синие лучи. Красный свет не может вызвать реакцию в смеси водорода с хлором!

ЗАКОНЫ ФОТОХИМИИ

Закон Штарка-Эйнштейна (1912) (закон фотохимической эквивалентности):



Каждый поглощенный квант света в первичном акте вызывает активацию только одной молекулы.

Число прореагировавших молекул должно равняться числу поглощенных квантов. *Количество энергии*, поглощенное 1 моль прореагировавшего вещества выражается уравнением:

$$E = N_A h\nu = N_A \frac{hc}{\lambda}$$

ЗАКОНЫ ФОТОХИМИИ

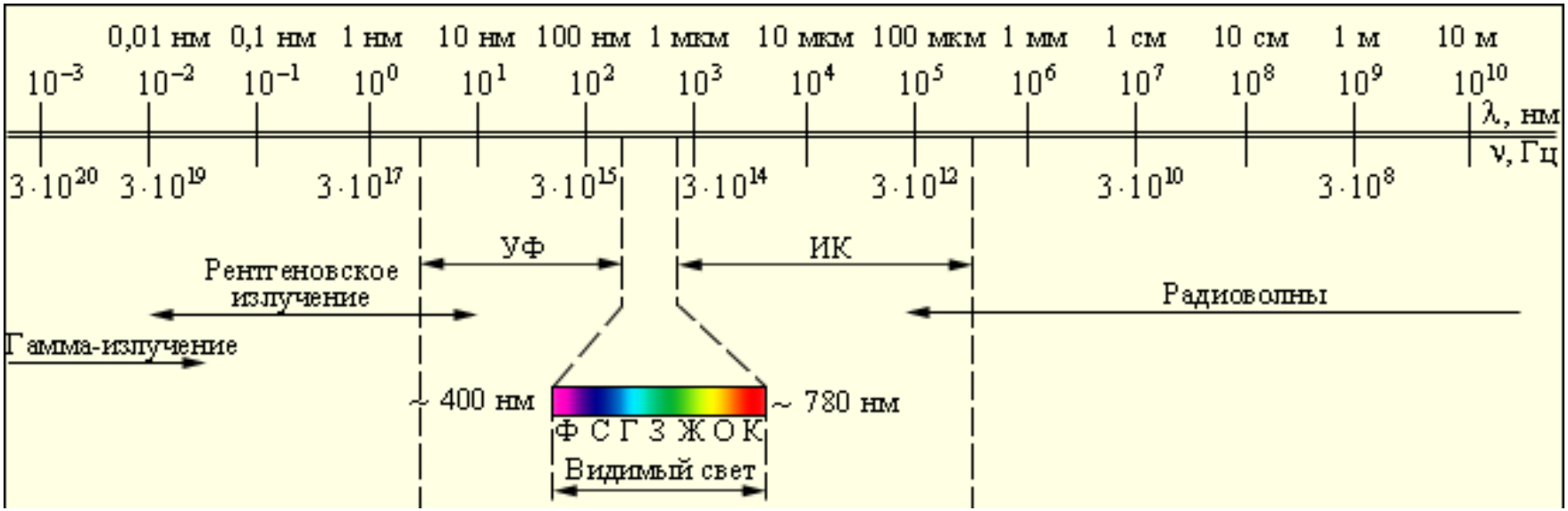
Закон Вант-Гоффа (1904)

Количество превратившегося в фотохимической реакции вещества пропорционально количеству поглощенной энергии света.

Скорость фотохимического превращения пропорциональна интенсивности поглощенного излучения

$$w_{\text{фх}} = \varphi I_{\text{а}} = \varphi(I_0 - I_t) = \varphi I_0 (1 - e^{-\varepsilon c l})$$

ЗАКОНЫ ФОТОХИМИИ



В видимом свете наименьшей энергией обладает **красная** часть спектра **$\lambda \approx 7{,}4\cdot10^{-7}$м**,

E = 158 кДж/моль.

фиолетовый свет **$\lambda \approx 4\cdot10^{-7}$ м**,

E = 300кДж/моль.

СТАДИИ СВОБОДНОРАДИКАЛЬНОЙ РЕАКЦИИ

$$C_nH_{2n+2} + Г_2 \xrightarrow{h\nu} C_nH_{2n+1}Г + НГ$$

$E_{Cl–Cl}$ = 243,6 кДж/моль $E_{CH3–H}$ = 436,8 кДж/моль

1. Инициирование

$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2\,Cl\bullet$$

2. Развитие

$$CH_4 + Cl\bullet \longrightarrow CH_3Cl + H\bullet$$

$$Cl\bullet + CH_4 \longrightarrow \dot{C}H_3 + HCl$$

$$H\bullet + Cl_2 \longrightarrow HCl + Cl\bullet$$

3. Обрыв

$$\dot{C}H_3 + Cl\bullet \longrightarrow CH_3Cl$$

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

$$\dot{C}H_3 + \dot{C}H_3 \longrightarrow CH_3CH_3$$

ТИПЫ ФОТОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Фотолиз (фотодиссоциация) – разрыв химических связей под действием энергии света.

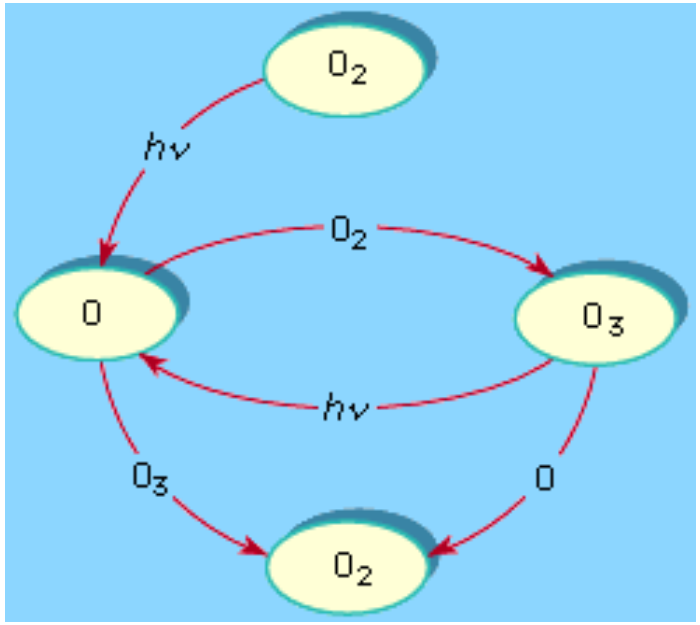
$AB + h\nu \rightarrow A\bullet + B\bullet$

$O_2 + h\nu \rightarrow 2O$

$CL_2 + h\nu \rightarrow 2Cl$

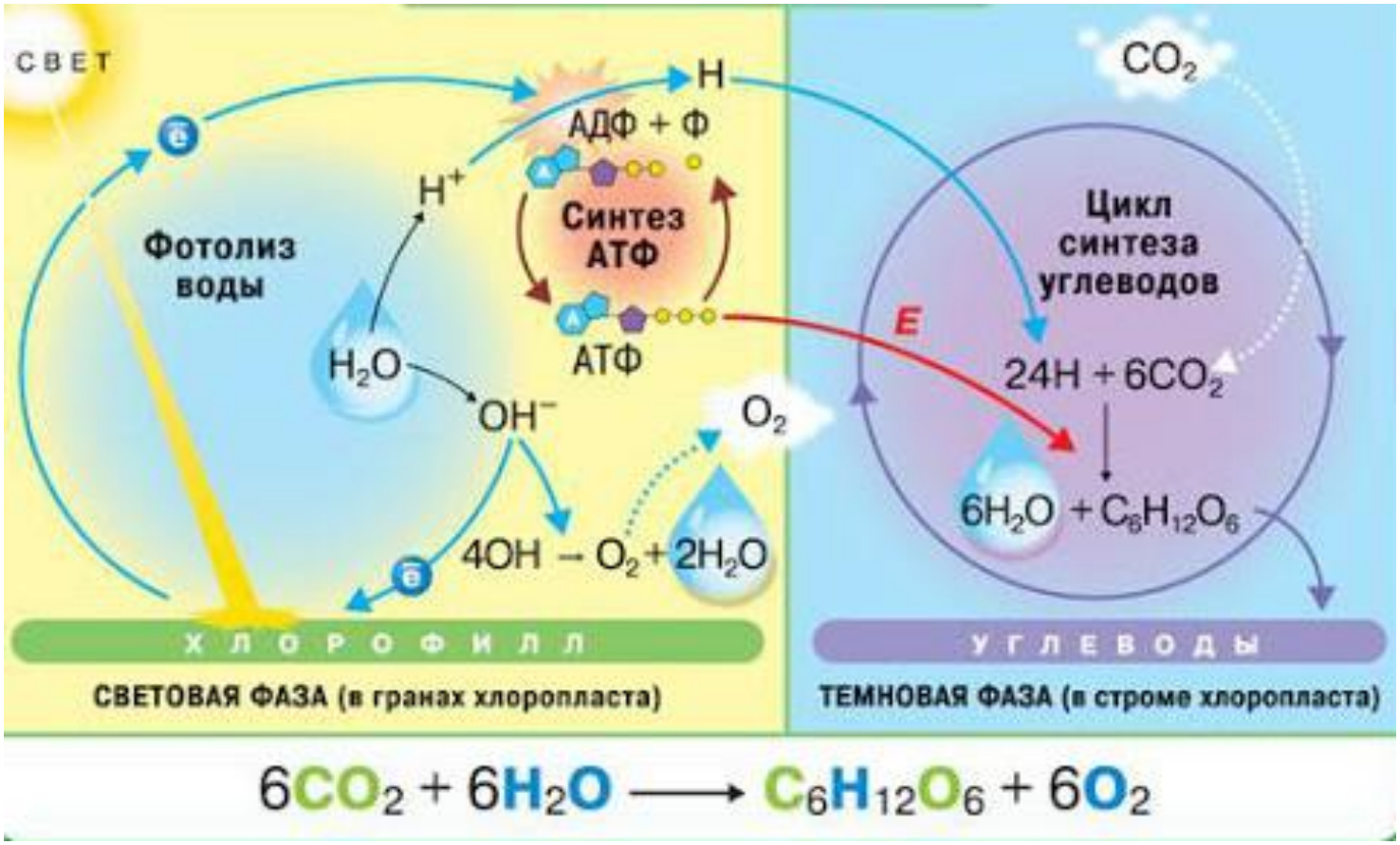
$CH_3I + h\nu \rightarrow CH3 + I$

$CH_3\text{-}N{\equiv}N\text{-}CH_3 + h\nu \rightarrow 2CH_3 + N_2$



ТИПЫ ФОТОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Фотосинтез – процесс образования органических соединений из диоксида углерода и воды с использованием энергии света.

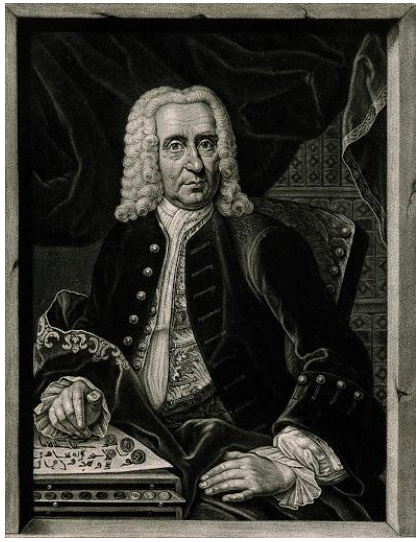


ТИПЫ ФОТОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Фотохромизм – явление обратимого изменения пространственного и электронного строения молекул под действием света, сопровождающееся изменением окраски вещества.

ФОТОГРАФИЯ (1727)

Фотография – способ получения видимого изображения объектов с помощью света.



Иоганн Генрих Шульце

В качестве светочувствительного вещества используют галогениды серебра, равномерно распределенные в виде микрокристаллов (зерен) в водном растворе защитного коллоида (обычно желатины), нанесенного на подложку.

$$AgBr + h\nu \rightarrow Ag + Br$$

Агретизация атомов серебра формирует скрытое изображение. Непродиссоциированные молекулы AgBr удаляются гипосульфитом натрия при фиксировании изображения.