

Національний технічний університет  
«Харківський політехнічний інститут»



Навчально-науковий інститут  
Хімічних технологій та інженерії



## Фізична хімія

### Лекція 3 *Складні хімічні реакції*

Харків 2024

# ЗМІСТ

1. *Складні реакції: визначення і класифікація*
2. *Послідовні реакції*
3. *Паралельні реакції*
4. *Спряжені реакції*
5. *Ланцюгові реакції*
6. *Фотохімічні реакції*
7. *Коливальні реакції*

# Складні реакції

- **Складними називають хімічні реакції**, що перебігають більш, ніж в одну стадію.
- Розглянемо складну реакцію, кінетика і механізм якої добре вивчені:  $2\text{HI} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- Дана реакція є реакцією другого порядку; її кінетичне рівняння:  $v = k\text{c}(\text{HI})\text{c}(\text{H}_2\text{O}_2)$
- Вивчення механізму реакції довело, що вона перебігає в дві стадії:
  - 1 –  $\text{HI} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HIO} + \text{H}_2\text{O}$
  - 2 –  $\text{HIO} + \text{HI} \rightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- Швидкість першої стадії  $v_1$  значно вища за швидкість другої  $v_2$ , а загальна швидкість реакції визначається швидкістю найповільнішої стадії, яку називають **швидкістьвизначальною** або **лімітуючою**.

# Складні реакції

- Висновок про те, є реакція елементарною чи складною, можна зробити на підставі результатів вивчення її кінетики.

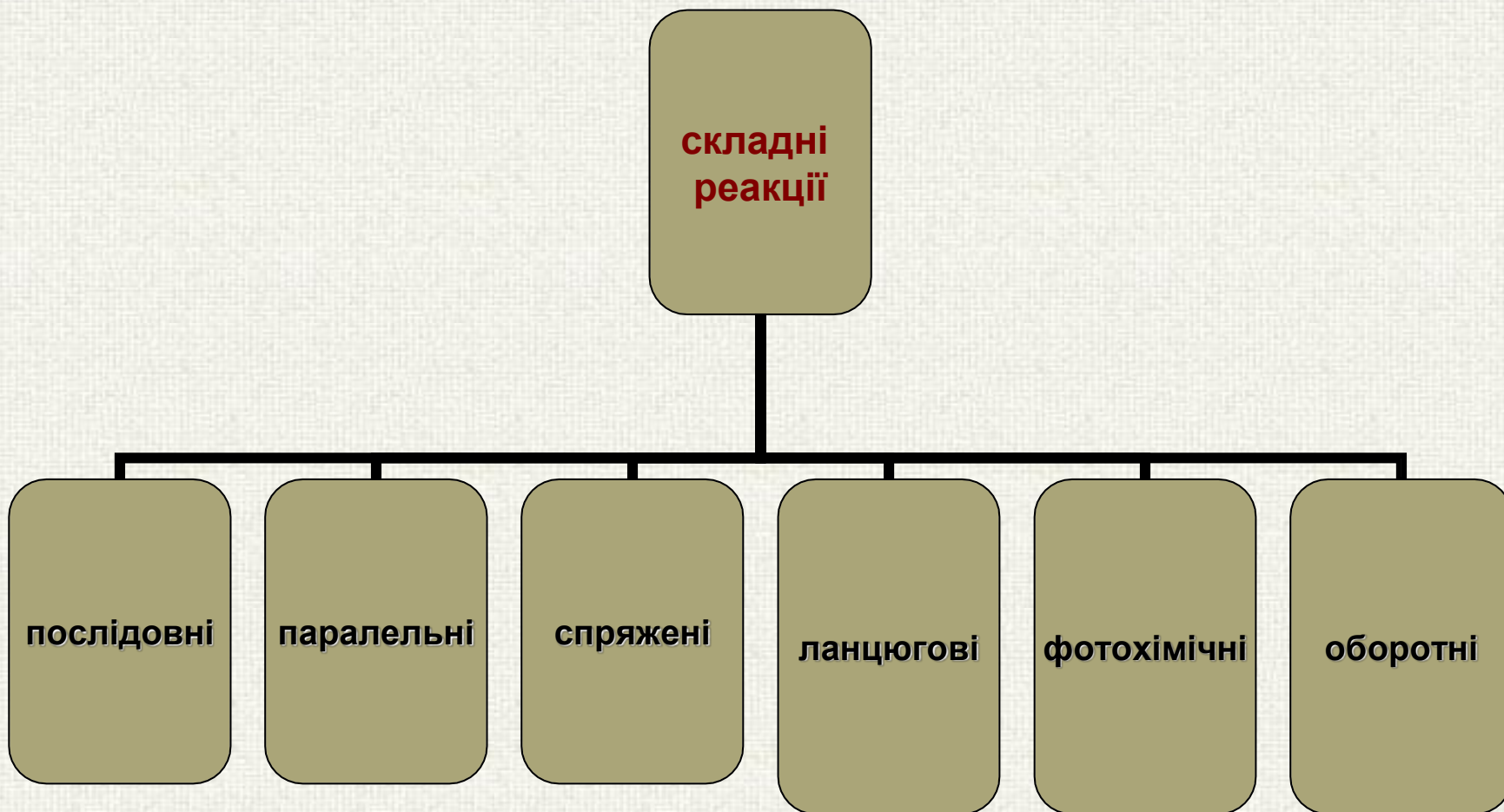
***Реакція буде складною, якщо:***

- експериментально встановлені парціальні порядки реакції не співпадають з коефіцієнтами при вихідних речовинах (реактантах) у стехіометричному рівнянні реакції;

***При цьому:***

- парціальні порядки складної реакції можуть бути дробовими або від'ємними;
- в кінетичне рівняння складної реакції можуть входити концентрації не тільки вихідних речовин, а й продуктів реакції.

# Класифікація складних реакцій



# 1. Послідовні реакції

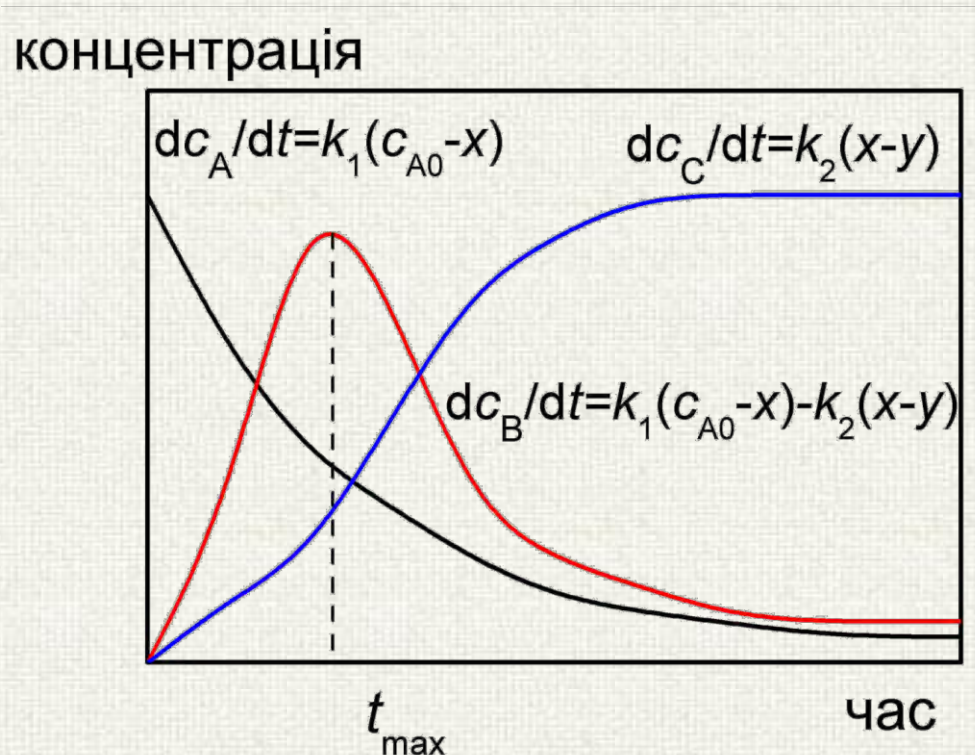
- **Послідовними** називають складні реакції, які перебігають таким чином, що сполуки, утворювані в результаті однієї стадії (тобто продукти цієї стадії), є вихідними речовинами для іншої стадії.
- Схематично послідовну реакцію можна надати наступним чином:



- При  $k_1 \gg k_2$  вся вихідна речовина може перетворитись у проміжний продукт В, до того як почнеться друга реакція. Швидкість всієї реакції визначається другою стадією.
- При  $k_1 \ll k_2$  концентрація проміжного продукту мала, оскільки він не встигає накопичуватись; ця стадія зумовлює швидкість реакції вцілому. Таким чином, швидкість визначається найповільнішою із стадій (**принцип лімітуючої стадії**).

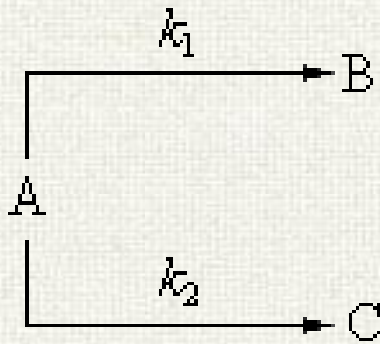
# Послідовні реакції

- Змінення концентрацій А, В і С для послідовної реакції  $A \rightarrow B \rightarrow C$ ;
- $x$  – концентрація А, що перетворилась у В,
- $y$  – концентрація утвореної речовини С
- Залежність концентрації реагентів цієї двохстадійної реакції :



## 2. Паралельні реакції

- **Паралельні** – хімічні реакції, в яких реагенти здатні утворювати різні продукти реакції або одна речовина одночасно реагує з декількома речовинами:



Швидкості перетворення за кожним з паралельних шляхів становлять:

$$-\frac{dx_1}{dt} = k_1(c_{A0} - x) \quad \text{та} \quad -\frac{dx_2}{dt} = k_2(c_{A0} - x)$$

- де  $x_1$  і  $x_2$  – концентрації A, перетвореного на B і C відповідно,  $x = x_1 + x_2$ .
- Співвідношення швидкостей цих процесів при будь-якому  $t$  є сталим (**принцип незалежості перебігу хімічних реакцій**):

$$\frac{dx_1 / dt}{dx_2 / dt} = \frac{k_1}{k_2}$$



### 3. Спряжені реакції

- **Спряжені** – складні реакції, що перебігають наступним чином:
  - 1)  $A + B \rightarrow C$
  - 2)  $A + D \rightarrow E,$
- причому одна з реакцій може відбуватись самотійно, а друга - можлива тільки при наявності першої. Речовину А, загальну для обох реакцій, називають **актор**, речовину В – **індуктор**, речовину D, яка реагує з А тільки за наявності першої реакції – **акцептор**.

*PS. Реакції в електрохімічних системах є спряженими:  
анодні і катодні – не можуть існувати окремо*

# Механізм спряжених реакцій

- Бензол у водному розчині не окиснюється пероксидом гідрогену, але при додаванні солей Fe(II) відбувається перетворення його у фенол і дифеніл.

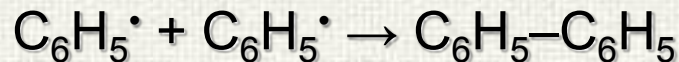
- Механізм реакції. На першій стадії утворюються вільні радикали:



які реагують з іонами  $\text{Fe}^{2+}$  і бензолом:



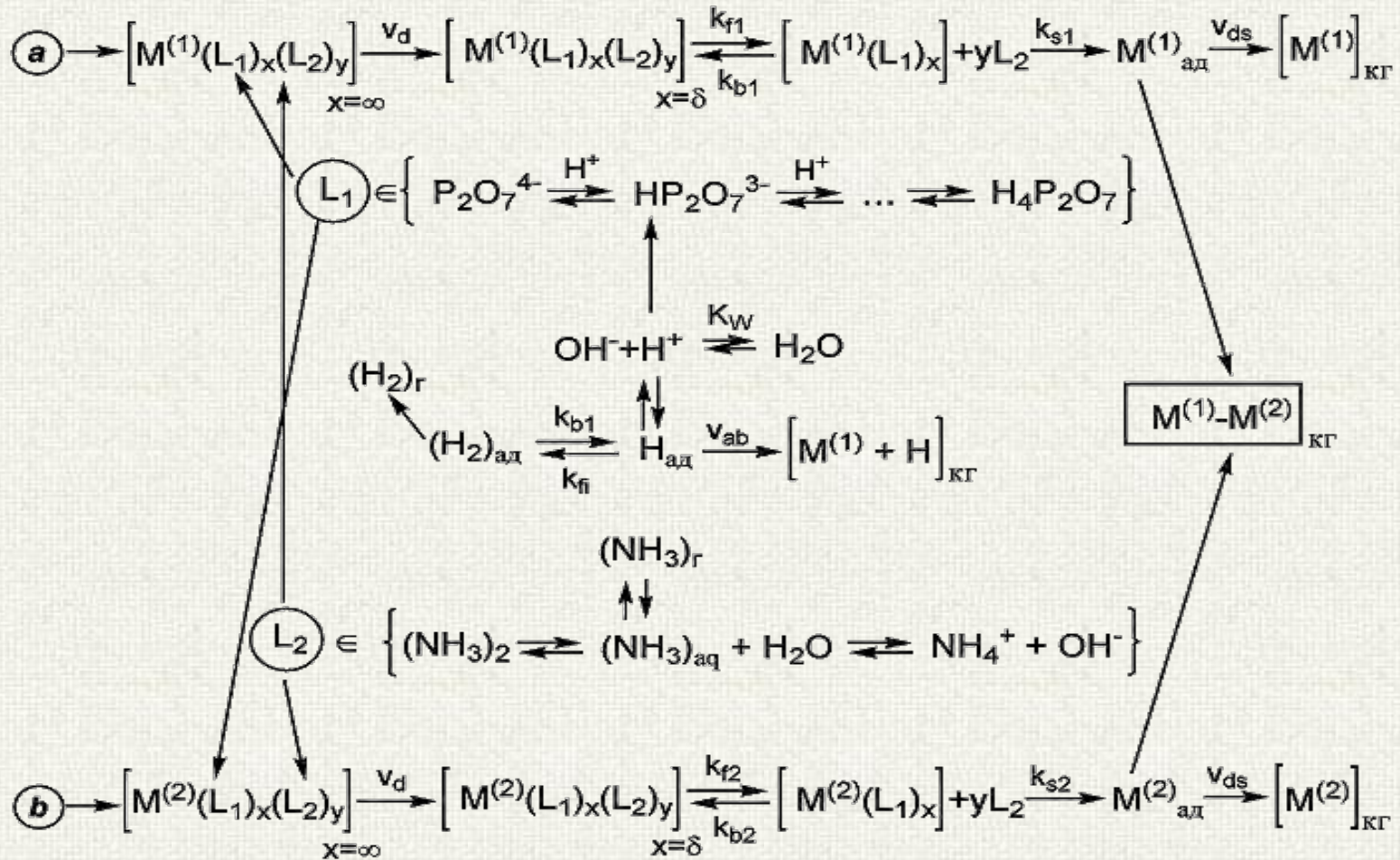
- Відбувається також рекомбінація радикалів:



- Отже обидві реакції перебігають за участю проміжного вільного радикала  $\text{OH}^\bullet$ .

# Складні електрохімічні реакції: сплавотворення.

Схема утворення бінарного сплаву – іонні рівноваги в розчині, дифузійні стадії, хімічні, електрохімічні та фазові перетворення



## 4. Ланцюгові реакції

- До **ланцюгових** відносять реакції, що включають взаємопов'язані стадії, в яких утворені в окремих стадіях частинки генерують наступні стадії. Зазвичай такі реакції перебігають за участю вільних радикалів з підтриманням сталої кількості (**нерозгалужена** ланцюгова реакція) або навіть їх зростанням (**розгалужена** ланцюгова реакція)
- В ланцюгових реакціях **виділяють три стадії**: **зародження** (ініціювання) ланцюга, його **розвинення** та **обрив** (рекомбінація). Зародження відбувається під дією світла, радіаційного, термічного або іншого (впливу) збурення.