

Kinetika zložitých reakcií

- pokračovanie

Priebeh zložitejších reakcií je daný rôznymi elementárnymi reakciami, ktoré môžu prebiehať.

Najčastejšie sa sleduje kinetický priebeh:

- reťazových reakcií
- polymerizačných reakcií
- fotochemických reakcií

Ret'azové reakcie

Ret'azové reakcie - zvláštny druh postupných reakcií

- v každom elementárnom kroku vzniká jedna alebo viacej častíc so zvýšenou chemickou reaktivitou, ktoré hneď reagujú ďalej za vzniku ďalších reaktívnych častíc atď.

Voľné radikály (voľné atómy alebo atómové skupiny): ➡

- aktívne častice podmieňujúce rozvoj reakcie
- majú jeden alebo viac nespárených valenčných elektrónov
⇒ vysoká reaktivita

Cyklus - súhrn reakcií vedúcich k regenerácii východiskového radikálu (vznik chlorovodíka)



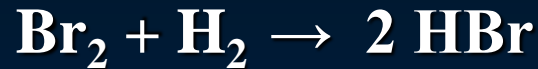
Dĺžka reakčnej reťaze - počet cyklov spôsobených jedným primárne vzniknutým radikálom

Reťazové reakcie:

- sú urýchľované *iniciátormi*, spomaľované *inhibítormi*
- na nadobudnutie normálnej rýchlosti potrebujú určitý čas, tzv. *indukčnú periódu*

Fázy reťazovej reakcie - vznik, rozvoj a ukončenie reťaze

Príklad:



I. Vznik (iniciácia) reťaze:

- vznik primárnych aktívnych častíc ➡
- energeticky najnáročnejší dej



II. Rozvoj (propagácia) reťazí:

- striedanie interakcie radikálu s molekulami

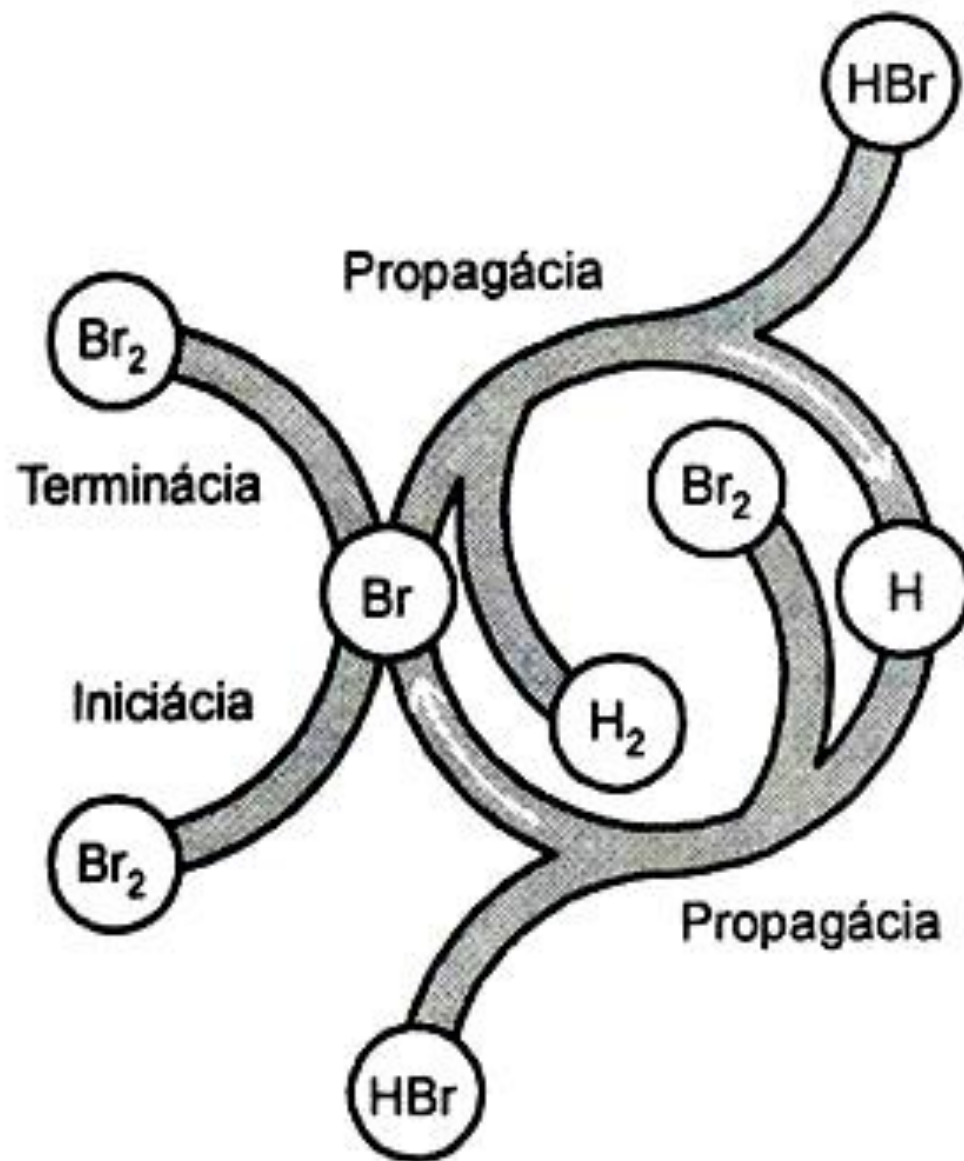


III. Ukončenie (terminácia) reťazí:

- voľný radikál zanikne reakciou - medzi radikálmi, so stenami nádoby, inhibítorom

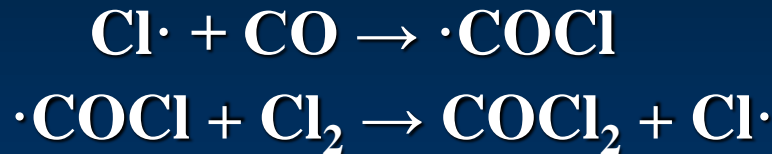


**Schematické
znázornenie
mechanizmu reakcie
medzi vodíkom
a brómom**



Ret'azové reakcie:

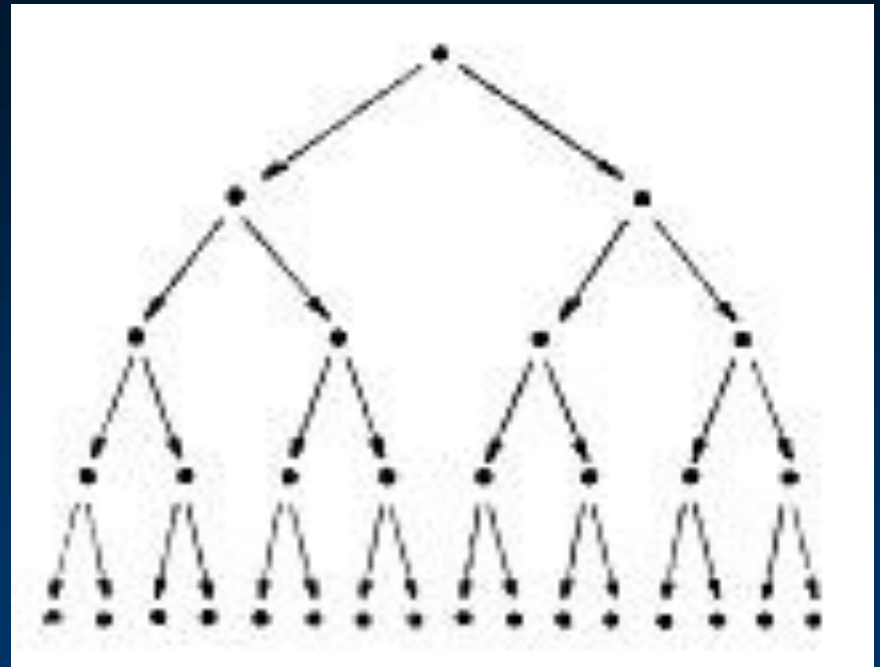
1) **Nerozvetvené** - pri každej interakcii radikálu s molekulou vzniká jeden nový radikál



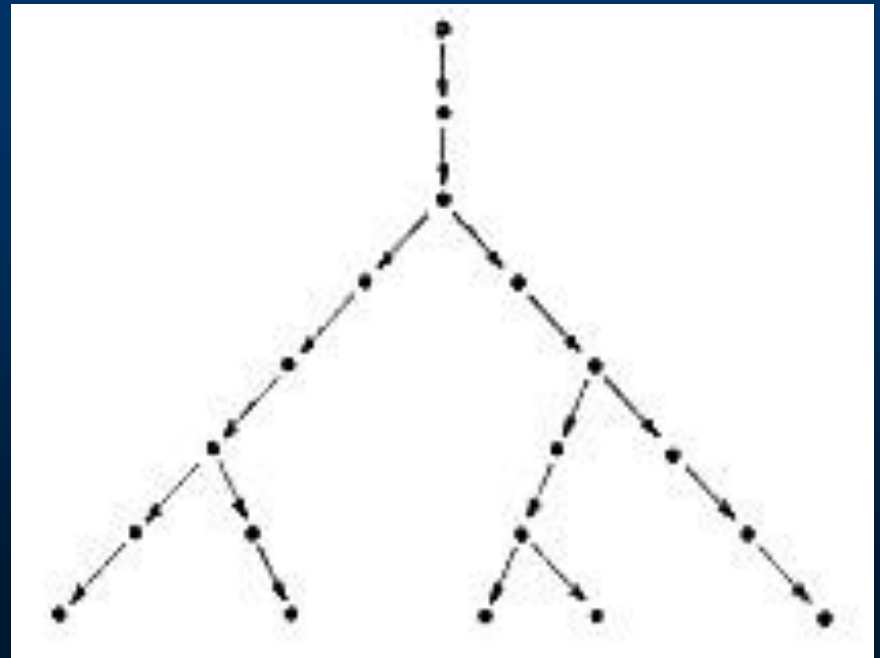
2) **Rozvetvené** - pri jednom elementárnom deji vzniknú najmenej dve aktívne častice

- a) zriedkavo rozvetvené - vetvenie prebieha len v niektorom cykle
- b) nepretržite rozvetvené - v každom cykle vznikajú najmenej dva nové radikály, z ktorých každý môže začať osobitnú ret'az – umožňujú mimoriadne vysokú reakčnú rýchlosť \Rightarrow často prebiehajú **explozívne**
- c) degenerované vetvenie - prebiehajú za vzniku medziproduktu, ktorý sa môže ďalej rozpadat' na radikály

**a) Schéma nepretržite
vetvenej reťazovej
reakcie**



**b) Schéma zriedkavo
(degenerovane) vetvenej
reťazovej reakcie**



Polymerizačné reakcie

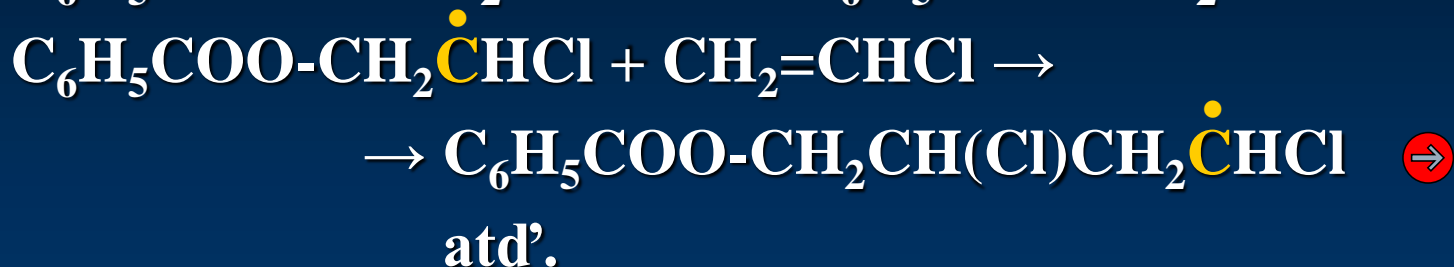
Osobitným prípadom reťazových reakcií sú *polymerizačné reakcie* - pri ktorých vznikajú makromolekulové látky

- v jednotlivých cykloch sa voľný radikál neregeneruje, ale vzniká radikál s vyššou molekulovou hmotnosťou
- napr. radikálova polymerizácia vinylchloridu

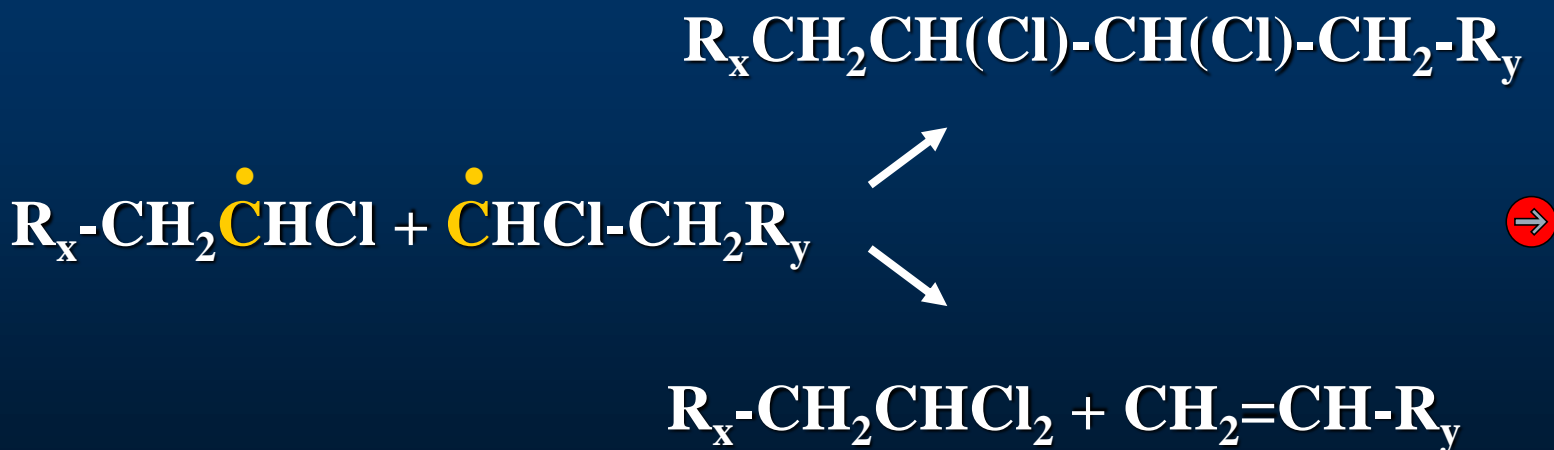
I. Iniciácia – benzoylperoxid sa rozpadne na radikály



II. Propagácia – reakcia s vinylchloridom



III. Terminácia



Polymerizačné reakcie - reťazové - krokové

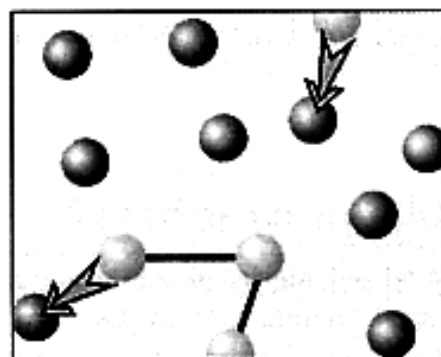
V *reťazovej polymerizácii* - aktivovaný monomér M atakuje ďalší monomér, pripája sa k nemu, potom táto častica atakuje ďalší monomér, ...

V *krokovej polymerizácii* - ľubovoľné dva monoméry sa môžu spojiť v ľubovoľnom čase, pričom rast nie je obmedzený na reťazce, ktoré sa už formujú

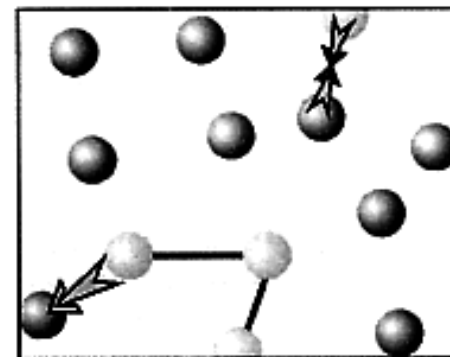
Spájanie monomérov pri polymerizačnej reakcii:

1 – reťazovej

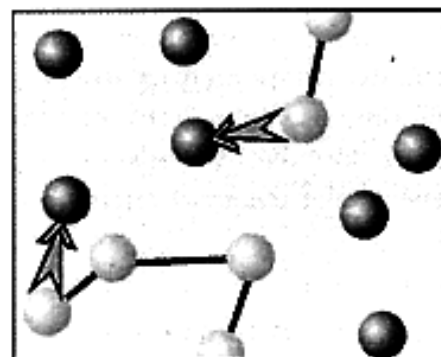
2 – krokovej



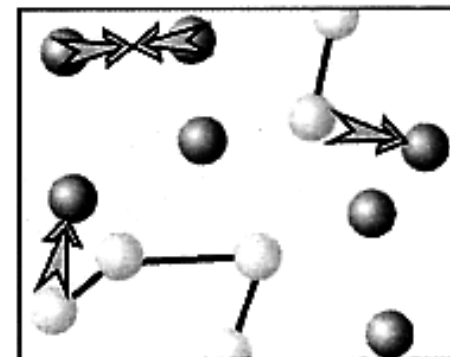
(a)



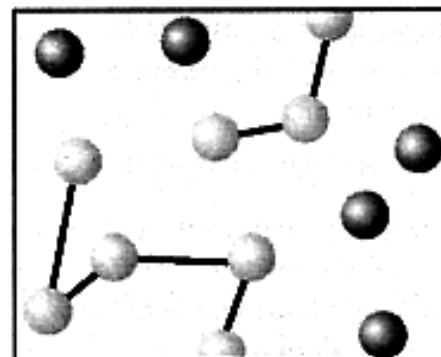
(a)



(b)

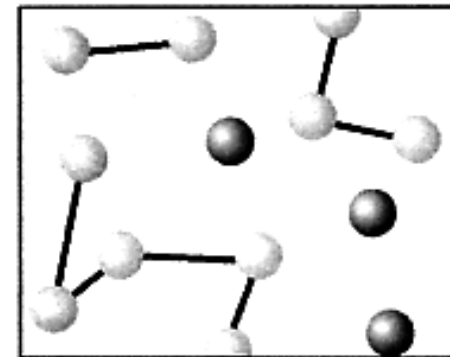


(b)



(c)

1



(c)

2

Fotochemické procesy

Fotochemické reakcie – chemické reakcie vyvolané alebo urýchľované svetelným žiarením alebo sprevádzané vysielaním svetla, istý druh reťazových reakcií

Fotochémia - sa zaoberá procesmi, pri ktorých sa mení svetelná energia na chemickú a naopak

Fotochemická reakcia má 2 stupne:

- *primárny* dej - bezprostredne vyvolaný pohlteným svetlom ➡
- *sekundárne* deje - už bez účasti svetla

Atómy látky A prejdú po pohltení fotónu do stavu s vyššou energiou = ***vzbudený (excitovaný) stav*** = prechod elektrónov na vyššie energetické hladiny (ionizácia atómu)

primárny dej



V nasledujúcom **sekundárnom procese** sa môže A^* svojej nadbytočnej energie zbaviť:

- ***chemickou reakciou*** s inou časticou - fotochemická reakcia
- ***vyžiarením energie*** - fluorescencia
- ***rozptýlením zrážkami*** s inými atómami alebo molekulami

Platia – **FOTOCHEMICKÉ ZÁKONY**

Základné typy fotochemických reakcií:

- **fotochemická izomerizácia**, napr. premena *cis-trans*



- **fotochemická syntéza**, napr. tvorba ozónu vplyvom UV žiarenia

primárny stupeň



sekundárne reakcie



celkove



- **fotchemický rozklad (fotolýza)**, napr. rozpad jodovodíka



- **fotchemické reťazové reakcie**, napr. syntéza HCl



- **fotchemická iónová reakcia**, napr. pri osvetlení kryštalických halogenidov



Fotosenzibilizované reakcie – sú vyvolané pridaním tzv. ***senzibilizátorov***, ktoré v danej oblasti vlnových dĺžok svetlo pohlcujú a potom pohltenu energiu odovzdávajú reagujúcim časticiam

Asimilácia uhlíka rastlinami



- senzibilizátorom je chlorofyl

Chemiluminiscencia – chemické reakcie sú sprevádzané vysielaním svetla (oxidácia P na vzduchu)

Fotografický proces – na osvetlených miestach sa vyredukuje Ag

KONIEC