

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ВАСИЛЯ СТУСА
НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ ХІМІЇ
КАФЕДРА ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ

**ЗАКОНОМІРНОСТІ ПЕРЕБІГУ ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ:
ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ**

Навчальний посібник

Вінниця
2018

УДК 544.032.4(075.8)

Ш 34

*Рекомендовано до друку Вченою радою
Донецького національного університету імені Василя Стуса
(протокол № 11 від 29.09.2017 р.)*

Укладач

О. М. Швед, д-р хім. наук, доц.

Відповідальний за випуск

І. В. Шпанько, д-р хім. наук, проф.

Рецензенти:

М. Д. Обушак, д-р хім. наук, проф., завідувач кафедри органічної хімії
Львівського національного університету імені Івана Франка

Г. М. Розанцев, д-р хім. наук, проф., завідувач кафедри неорганічної та аналітичної хімії ДонНУ імені Василя Стуса

Ш 34 Закономірності перебігу хімічних процесів: вплив температури /
уклад. О. М. Швед. Вінниця : ДонНУ імені Василя Стуса, 2018. 64 с.

ISBN

У навчальному посібнику наведено програму курсу «Закономірності перебігу хімічних процесів», розглянуто один із базових розділів хімічної кінетики, а саме вплив температурних чинників та розчинника на перебіг реакцій. Матеріал складається з лекцій, прикладів розв'язку задач, варіантів завдань для самостійної роботи.

Посібник призначено для студентів вузів, школярів, що поглиблено вивчають окремі розділи хімії, а також буде корисним для викладачів, аспірантів, наукових співробітників.

УДК 544.032.4(075.8)

ISBN

© Швед О. М., 2018

© ДонНУ імені Василя Стуса, 2018

ЗМІСТ

ВСТУП.....	4
1. ПРОГРАМА КУРСУ.....	5
2. ЗАЛЕЖНІСТЬ ШВИДКОСТІ РЕАКЦІЇ ВІД ТЕМПЕРАТУРИ.....	8
2.1 Правило Вант-Гоффа	8
2.2 Рівняння Арреніуса	10
2.3 Теорія активованого комплексу.....	13
2.4 Теорія активних зіткнень	15
2.5 Порівняння рівнянь Арреніуса, Ейрінга та теорії активних зіткнень.....	16
2.6 Фізична сутність ентропії активації	19
2.7 Фізична сутність енергії активації.....	21
2.8 Форми арреніусівських графіків.....	22
3. ЗАЛЕЖНІСТЬ ШВИДКОСТІ РЕАКЦІЇ ВІД РОЗЧИННИКА	26
3.1 Основні положення	26
3.2 Типи міжмолекулярних взаємодій у розчинах	29
3.3 Фізичні константи розчинників та їх класифікація	30
3.4 Застосування теорій активних зіткнень та активованого комплексу до реакцій у розчинах.....	32
4. ЗАДАЧІ.....	34
4.1 Методичні вказівки до розв'язання задач.....	34
4.2 Завдання для самостійної роботи	35
4.3 Завдання для навчально-наукової роботи.....	39
СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	61

ВСТУП

Закономірності перебігу хімічних реакцій визначаються як кінетичними, так і термодинамічними факторами. Серед кінетичних чинників, що впливають на швидкість реакції, її напрям та механізм, важливу роль відіграє температура реакції та властивості розчинника. Цей посібник спрямований на розв'язок таких основних задач:

- вивчення закономірностей впливу температури на швидкість реакції;
- вивчення теоретичних уявлень щодо впливу температури на закономірності перебігу реакцій;
- встановлення взаємозв'язку між властивостями розчинника та станом реагуючих сполук і їх реакційною здатністю;
- встановлення впливу природи розчинника на специфічні та неспецифічні взаємодії в розчинах;
- використання математичних методів для розрахунку констант швидкості реакцій та їх активаційних параметрів.

Вивчення кінетичних аспектів хімічних реакцій є однією з найважливіших складових таких базових хімічних дисциплін як органічна хімія, неорганічна хімія та дозволяє скласти правильне розуміння взаємозв'язку «будова – реакційна здатність – властивості». Навчальний посібник узагальнює багаторічний досвід викладання певних розділів хімічної кінетики на кафедрі органічної хімії ДонНУ імені Василя Стуса. Теоретичні розділи посібника доповнено практичними завданнями з прикладами їх розв'язку.

1. ПРОГРАМА КУРСУ

Вступ. Типи реагуючих частинок: молекули, атоми, іони, радикали, іон-радикали, комплекси. Проміжні продукти. Перехідні стани.

Основні поняття хімічної кінетики. Швидкість реакції. Замкнена система. Відкрита система. Основний закон кінетики – закон діючих мас. Вплив концентрації реагуючих речовин на швидкість реакції. Кінетичне рівняння швидкості реакції. Константа швидкості реакції. Порядок реакції. Молекулярність. Елементарна реакція.

Кінетичні криві. Рівняння кінетичної кривої.

Кінетична класифікація хімічних реакцій: за ознакою порядку; прості і складні реакції; за принципом перерозподілу електронів і хімічних зв'язків (гомолітичні, окислювально-відновні, гетеролітичні, синхронні реакції); за ознакою фізичного впливу на систему (термічна, фотохімічна, електрохімічна, механічна реакції); за фазовим станом (гомофазна, гетерофазна реакції); за ознакою реагенту (реакції: молекулярна, радикальна, іонна, збуджених молекул, сольватованого електрону); за швидкістю реакції (повільні і швидкі).

Кінетика реакцій простих порядків. Застосування основного закону кінетики до простих односторонніх реакцій. Реакції першого порядку. Диференційне, інтегральне, експоненціальне рівняння. Кінетична крива, інваріантність, середня тривалість життя молекул. Реакції другого порядку. Диференційне, інтегральне рівняння. Кінетична крива, її інваріантність. Реакції третього порядку. Реакції n -порядку.

Методи вимірювання швидкості і визначення порядку реакції. Методи вимірювання швидкості реакцій. Хімічні і фізичні методи. Співвідношення між фізичними властивостями речовини та її концентрацією. Манометричний, кондуктометричний, спектрометричний, дилатометричний методи.

Методи визначення порядку реакції: метод сталості констант, за лінійним виразом концентрації від часу; за залежністю періоду напівперетворення від початкової концентрації; метод Вант-Гоффа; метод Паулла, метод Нойса–Оствальда.

Вплив температури на швидкість реакції. Залежність швидкості реакції від температури. Температурний коефіцієнт. Правило Вант-Гоффа. Рівняння Арреніуса. Теорія активованого комплексу. Рівняння Ейрінга–Поляні. Теорія активних зіткнень. Порівняння рівнянь Арреніуса, Ейрінга–Поляні, теорії активних зіткнень. Фізичне значення ентропії, енергії активації. Форми графіків «швидкість–температура».

Вплив розчинника на швидкість реакції. Залежність швидкості реакції від природи розчинника. Основні положення. Сольватуюча здатність розчинників. Типи молекулярних взаємодій у розчинах: неспецифічна (орієнтаційна, ін-

дукційна, дисперсна) і специфічна взаємодія. Фізичні константи розчинників: діелектрична проникність (рівняння Клаузіуса–Мозотті–Дебая), полярність, електрофільність, нуклеофільність. Класифікація розчинників. Облік впливу розчинника, заснований на розгляді діелектричної проникності. Питома і молярна рефракції. Рівняння Клаузіуса–Мозотті. Молярна поляризованість. Рівняння Кірквуда. Емпіричний підхід, заснований на розгляді нуклеофільно-електофільних властивостей розчинника. Донорні й акцепторні числа. Кореляції між донорними (акцепторними) числами та відповідними параметрами з інших шкал. Кореляційні рівняння, що описують вплив розчинника на швидкість реакції. Рівняння Коппеля–Пальма.

Повільні й швидкі реакції. Класифікація. Теорія швидких реакцій. Методи вивчення швидких реакцій: конкуруючі реакції, метод зупинки реакції за низької температури, струйові, імпульсні, релаксаційні, ЯМР, ЕПР.

Кінетика складних реакцій: оборотні, паралельні, послідовні, каталітичні, фотохімічні, супряжені, ланцюгові. Принципи вивчення складних реакцій. Принцип незалежності окремих стадій складних реакцій. Лімітуюча стадія. Наближені методи хімічної кінетики: метод квазістаціонарних концентрацій, метод квазірівноважних наближень. Кінетичні криві складних реакцій: оборотних, паралельних, послідовних, каталітичних.

Оборотні реакції. Оборотні реакції першого порядку. Оборотні реакції першого і другого порядку. Оборотні реакції другого порядку. Кінетичні криві. Диференційне та інтегральне рівняння. Константа рівноваги. Принцип детальної рівноваги.

Паралельні реакції. Паралельні реакції першого порядку. Паралельні реакції другого порядку. Кінетичні криві. Диференційне та інтегральне рівняння.

Послідовні реакції. Послідовні реакції першого порядку (дві та декілька). Кінетичні криві. Диференційне та інтегральне рівняння. Проміжний продукт. Визначення концентрації і максимального часу накопичення проміжного продукту. Точка перегину. Індукційний період. Перехідна і вікова рівновага.

Каталітичні реакції. Кінетика каталітичних реакцій. Кінетичні криві. Диференційне та інтегральне рівняння. Проміжні продукти Арреніуса і Вант-Гоффа. Кінетика ферментативних реакцій. Рівняння Міхаеліса–Ментен. Константа Міхаеліса. Кінетичні криві. Диференціальне й інтегральне рівняння.

Супряжені реакції. Кінетика супряжених реакцій. Поняття про актор, індуктор і акцептор. Кінетичні криві. Диференційне та інтегральне рівняння. Коефіцієнт індукції.

Фотохімічні реакції. Кінетика фотохімічних реакцій. Кінетичні криві. Закон Бугера–Ламберта–Бера. Диференційне рівняння. Квантовий вихід реакції. Принцип фотохімічної еквівалентності.

Ланцюгові реакції. Кінетика ланцюгових нерозгалужених реакцій. Кінетичні криві. Диференційне та інтегральне рівняння. Лінійний і рекомбінаційний обрив ланцюга. Довжина ланцюга. Кінетика ланцюгових розгалужених реакцій. Загальні уявлення. Кінетичні криві. Диференційне й інтегральне рівняння.

2. ЗАЛЕЖНІСТЬ ШВИДКОСТІ РЕАКЦІЇ ВІД ТЕМПЕРАТУРИ

Швидкість хімічної реакції, як правило, зростає зі збільшенням температури. Для оцінки впливу температури на швидкість реакції використовують емпіричні закономірності (правило Вант-Гоффа, рівняння Арреніуса) та певні теорії (теорія активованого комплексу, теорія активних зіткнень).

2.1. Правило Вант-Гоффа

Емпіричне правило, запропоноване Вант-Гоффом, вказує, що швидкість реакції зростає в 2÷4 рази за умови підвищення температури на кожні 10 °С. Оскільки в рівнянні швидкості (2.1):

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot C_A^p \cdot C_B^q \quad (2.1)$$

член, який відповідає концентрації, практично нечутливий до зміни температури. Варто зазначити, що для реакцій у розчинах вплив температури на швидкість реакції зводиться до впливу на константу швидкості. Температурну залежність характеризують температурним коефіцієнтом γ , який визначається як зростання швидкості реакції або константи швидкості за умови підвищення температури на кожні 10 °С:

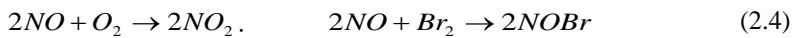
$$\gamma = \frac{k_{(T+10^\circ)}}{k_T} \quad (2.2)$$

Оскільки в реальних дослідженнях температура лише іноді змінюється точно на 10 °С, то співвідношення констант швидкості за двох будь-яких температур через температурний коефіцієнт описується рівнянням:

$$\frac{k_{T+n10}}{k_T} = \gamma^n \quad \text{або} \quad \frac{k_1}{k_2} = \gamma^{\frac{T_1-T_2}{10}}, \quad \text{де} \quad n = \frac{T_{T+n10} - T}{10} \quad (2.3)$$

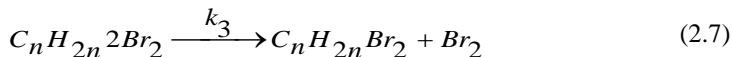
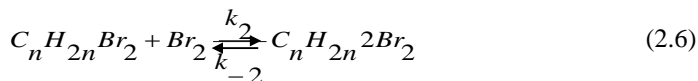
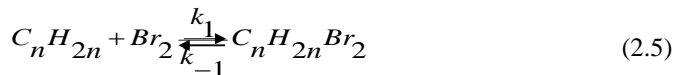
Правило Вант-Гоффа є наближенням та дає напівкількісну характеристику впливу температури. Правило Вант-Гоффа використовується для реакцій у розчинах, що протікають за порівняно низьких температур. Під час підвищення температури γ не залишається постійним, а зменшується і наближається до 1. Зазвичай, швидкість реакції зі збільшенням температури зростає. Однак зустрічаються реакції або умови їх проведення, коли швидкість реакції зростає не з підвищенням, а із зниженням температури. Негативне значення γ спостерігається у таких випадках.

1. Для тримолекулярних газофазних реакцій, що мають низьку енергію активації (< 1 кДж/моль):

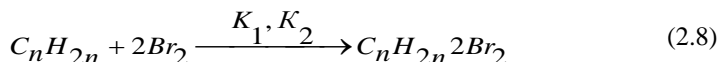


Значення $\gamma < 0$ пояснюється теорією абсолютних швидкостей.

2. Для реакцій, що перебігають з екзотермічним утворенням проміжних комплексів. Наприклад, реакція алкену з бромом протікає через оборотні стадії утворення молекулярних комплексів (2.5) та (2.6):



Концентрація комплексів зростає зі зниженням температури. Сумарне рівняння утворення комплексів описується рівновагою (2.8), концентрацією комплексу $C_n H_{2n} 2Br_2$ та швидкістю його утворення – рівняння (2.9) і (2.10):



$$[C_n H_{2n} 2Br_2] = K_1 K_2 [C_n H_{2n}] [Br_2]^2 \quad (2.9)$$

$$\frac{dx}{dt} = k_3 [C_n H_{2n} 2Br_2] = K_1 K_2 k_3 [C_n H_{2n}] [Br_2]^2 = A \cdot e^{-\frac{Q}{kT}} [C_n H_{2n}] [Br_2]^2, \quad (2.10)$$

де $Q = Q_1 + Q_2$ – теплота утворення комплексів $C_n H_{2n} Br_2$ та $C_n H_{2n} 2Br_2$.

Якщо концентрація комплексу $C_n H_{2n} 2Br_2$ незначна в порівнянні з концентрацією реагенту, то енергія активації перетворення комплексу менша, ніж теплота його утворення: $Q > E_3$, тому в діапазоні температур, де $[C_n H_{2n} 2Br_2] \ll [Br_2]$ спостерігається $E_a < 0$. Так, для бромовання циклогексену $E_a = -62$ кДж/моль за 303–283 К.

3. Для реакцій окислення багатьох вуглеводнів у газовій фазі, що відносяться до ланцюгових вироджено-розгалужених реакцій (це пов'язано зі зміною механізму реакції).

4. Для реакцій у заморожених розчинах. Негативне γ спостерігається тоді, коли прискорення реакції через концентрування реагентів (кристалізація розчинника призводить до зменшення обсягу рідкої фази і, як наслідок, концентрування реагентів у рідкій фазі) превалює над її уповільненням через зменшення константи швидкості. Концентрування досягає такого ступеня, що утворюється евтектична суміш, яка кристалізується, і подальше зниження температури призводить до зниження швидкості реакції. Завдяки цьому залежність dx/dt від T в заморожених розчинах має екстремум (рис. 2.1).

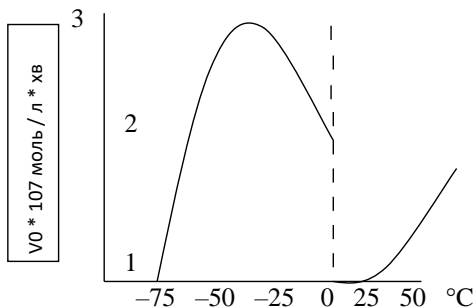


Рис. 2.1 – Залежність V^0 від T
 для реакції 2,2,6,6-тетраметил-4-оксіпіперидин-1-оксиду (А)
 з гідрозобензолом (В) в діоксані в рідких і заморожених розчинах:
 $C_{A_0} = C_{B_0} = 1,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л

2.2 Рівняння Арреніуса

Існує кілька рівнянь, придатних для кількісного опису температурної залежності констант швидкостей елементарних реакцій.

Рівняння Арреніуса спочатку було запропоноване як емпіричне рівняння:

$$\ln k = -\frac{B}{T} + C \quad (2.14)$$

Рівняння (2.14) виконується для великого числа реакцій, що відбуваються як у газах, так і в розчинах. Його можна вивести теоретично, виходячи з термодинамічних та кінетичних закономірностей.

Для реакції 1-го порядку $A \rightarrow B$ швидкість визначається рівнянням:

$$dx/dt = kC_A \quad (2.15)$$

Рівняння Арреніуса інтерпретується в термінах первинної ендотермічної рівноваги між А і активованою часткою A^* , яка потім перетворюється в продукт:



В окремому випадку, коли

$$(k_1 + k_{-1}) \gg k_2 \quad i \quad K_C = \ll 1 \frac{k_1}{k_{-1}}$$

рівняння швидкості має вигляд

$$dx/dt = k_2 [A^*]$$

$$[A^*] = \frac{k_1 [A]}{k_1 + k_2} \approx \frac{k_1}{k_{-1}} [A]$$

$$dx/dt = \frac{k_1}{k_{-1}} k_2 [A] = K_C k_2 [A], \quad (2.17)$$

де K_C – концентраційна константа.

Після підстановки $[A^*]$ в (2.17) отримано рівняння:

$$k = k_2 K_C, \quad (2.18)$$

що в логарифмічному вигляді є рівнянням (2.19), яке після диференціювання

$$\ln k = \ln k_2 + K_C \quad (2.19)$$

за температурою, вважаючи, що k_2 не залежить від температури, перетворюється в рівняння (2.20):

$$\frac{d \ln k}{dT} = 0 + \frac{d \ln K_C}{dT}. \quad (2.20)$$

Застосовуючи ізохору Вант-Гоффа, тобто співвідношення між константою рівноваги і температурою, отримуємо:

$$\frac{k_1}{k_{-2}} = K_C = \frac{A \cdot e^{-\frac{E_{a,1}}{RT}}}{A \cdot e^{-\frac{E_{a,-1}}{RT}}} = e^{-\frac{E_{a,1} - E_{a,-1}}{RT}};$$

$$\ln K = \frac{-E_{a,1} - E_{a,-1}}{RT} \quad (E_{a,1} - E_{a,-1}) = \Delta H^\circ,$$

де ΔH° – теплота утворення A^*

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \leftarrow A \frac{k_1}{k_{-2}} A^* \xrightarrow{k_2} p,$$

тобто $\ln K_C = \frac{E_a^*}{RT}$, де E_a^* – теплота утворення A^*

$$d \ln K_C = \frac{E_a^*}{R} \cdot \frac{dT}{T^2} \quad \frac{d \ln K_C}{dT} = \frac{E_a^*}{RT^2} \quad (2.21)$$

тому з (2.19) $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{d \ln K_C}{dT}$,

$$\text{тоді:} \quad \frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a^*}{RT^2} \quad \text{і} \quad d \ln k = \frac{E_a^*}{RT^2} dT, \quad (2.22)$$

де E_a – кількість енергії, необхідна для утворення A^* з A , яку називають ареніусівською (експериментальною) енергією активації.

Інтегрування (2.22) приводить до рівняння Арреніуса:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (2.23)$$

або в експоненційній формі:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (2.24)$$

де A – константа, яка називається частотним фактором, передекспоненціальним множником або арреніусівським множником. Якщо побудувати залежність k від T в арреніусівських координатах, то отримаємо пряму з від’ємним нахилом, рівним $\frac{E_a}{R}$, що відсікає від вісі відрізок рівний $\ln A$. Однак на практиці A таким шляхом не визначають, оскільки екстраполяція до температури занадто далека для того, щоб отримати таку величину. Тому A обчислюють за відомим значенням E_a і за набором значень k і T , підставляючи їх у рівняння:

$$\begin{aligned} \ln k &= -\frac{E_a}{RT} + \ln A, \\ k_1 &= A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_1}}; \quad k_2 = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_2}} \\ \frac{k_1}{k_2} &= e^{-\frac{E_a}{R}(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2})} \\ E_a &= \frac{\frac{\Delta T}{10} (\ln \gamma) R}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = \frac{(\ln \gamma) RT_1 RT_2}{10} \\ E_a &= \frac{RT_2 \cdot T_1 \ln \frac{k_1}{k_2}}{\Delta T} \\ \frac{k_2}{k_1} &= e^{-\frac{E_a}{R}(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1})}; \quad \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R}(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}) = \frac{E_a \cdot \Delta T}{RT_1 \cdot T_2} \\ E_a &= \frac{RT_1 T_2}{\Delta T} \ln \frac{k_2}{k_1}; \quad \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{\Delta T}{10} \ln \gamma, \\ \text{звідси } E_a &= \frac{RT_1 T_2}{\Delta T} \cdot \frac{\Delta T}{10} \ln \gamma = \frac{RT_1 T_2 \ln \gamma}{10} \end{aligned}$$

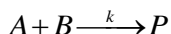
Хоча для пояснення температурної залежності, швидкості реакції розроблено кілька більш досконалих теорій (Laidler KJ Theories of Chemical Reaction Rates, McGraw-Hill, New York etc., 1969; Nicholas J. Chemical Kinetics, Harper and Row, London, 1976), у процесі з’ясування механізмів реакцій першорядний інтерес мають арреніусівський графік і його фізична інтерпретація. Перш за все, важливо з’ясувати, лінійний це графік або нелінійний. Далі, певну інформацію про досліджувану реакцію можуть дати арреніусівські параметри E_a і A . Для з’ясування фізичного змісту цих параметрів розглянемо теорію активованого комплексу і теорію зіткнень.

2.3 Теорія активованого комплексу

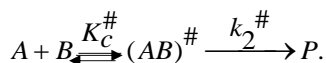
Теорія активованого комплексу є розвитком ідей Арреніуса. Відповідно до цієї теорії, елементарна реакція перебігає безперервно від початкового до кінцевого стану через перехідний стан, утворення якого характеризується максимальною енергією.

Цей перехідний стан називають активованим комплексом ($ПС \equiv АК$). Зміну енергії під час реакції можна представити енергетичною діаграмою, де вісь ординат характеризує енергію системи. Для реакцій у розчинах, що здійснюються за сталого тиску, для характеристики зміни енергії системи використовують ентальпію (ΔH). Різниця молярних ентальпій початкового і кінцевого станів є ентальпією реакції ΔH , а відповідна різниця для початкового і $ПС$ – ентальпією активації ΔH^\ddagger . Абсциса відповідає координаті реакції, що характеризує глибину протікання реакції. Очевидно, координата реакції відповідає шляху відокремленої молекули, а не сукупної поведінки всіх частинок, присутніх у реакційній посудині. Ситуація, коли всі реагуючі частинки одночасно долають енергетичний бар'єр, є несумісною з другим законом термодинаміки. У той же час координата енергії відображає термодинамічні властивості реагуючої системи, тобто середні зміни енергії великих скупчень частинок. Однак проблема змішування мікроскопічної і макроскопічної поведінки речовини досить формальна. Її можна уникнути, розглядаючи «приграничне» число часток, наприклад, 10^{10} , яке, з одного боку, дуже незначне, тому другий закон термодинаміки не порушується, оскільки відхилення від термодинамічної рівноваги більш вірогідні, коли число спостережуваних частинок зменшується. З іншого боку, це число частинок виявляється достатнім для застосування термодинамічних величин.

Передбачається, що $АК$ знаходиться в рівновазі з вихідними реагентами, тому рівняння елементарної реакції 2-го порядку:



можна подати у вигляді:



Тоді за аналогією до рівняння (2.18) ($k = K_c k_2$) константу швидкості реакції можна записати:

$$(k = K_c^\ddagger k_2^\ddagger),$$

де K_c^\ddagger – константа рівноваги утворення $АК$:

$$K_c^\ddagger = \frac{[(AB)^\ddagger]}{[A][B]};$$

$k_2^\#$ – константа швидкості, яку можна розглядати як частоту розпаду AK , завдяки якій утворюється продукт. Ейрінг запропонував вважати:

$$k^\# = \frac{k_B \cdot T}{h},$$

де k_B – стала Больцмана, h – стала Планка.

Константа рівноваги пов'язана зі зміною енергії Гіббса рівнянням:

$$-RT \ln K_C^\# = \Delta G^\#. \quad (2.25)$$

Енергія активації Гіббса ($\Delta G^\#$) пов'язана з ентальпією та ентропією активації рівнянням:

$$\Delta G^\# = \Delta H^\# - T\Delta S^\#. \quad (2.26)$$

Підстановка (2.25) та (2.26) в (2.22) приводить до рівняння Ейрінга–Поляні:

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^\#}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H^\#}{RT}}. \quad (2.27)$$

або в логарифмічній формі:

$$\ln k = \ln(k_B / h) + \ln T + \frac{\Delta S^\#}{R} - \frac{\Delta H^\#}{RT}, \quad (2.28)$$

яку зручно перетворити:

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \left[\ln(k_B / h) + \frac{\Delta S^\#}{R} \right] - \frac{\Delta H^\#}{RT}. \quad (2.29)$$

Для знаходження ентальпії та ентропії активації будують графічну залежність в координатах $\ln(k/T)$ від $(1/T)$ відповідно до рівняння (2.29). Згідно з одержаним графіком знаходять кут нахилу прямої, який дорівнює $-\frac{\Delta H^\#}{R}$. Виходячи зі значення першого доданку з рівняння (2.29) – відрізок на вісі ординат, розраховують $\Delta S^\#$. Слід відзначити, що константа швидкості в рівнянні Ейрінга–Поляні має розмірність с^{-1} . Звідси можна обчислити $\Delta S^\#$ для реакцій першого порядку (розмірність концентрації втрачається під час трансформування (2.23) у (2.24) тому, що $K_C^\#$ вимірюється в $\text{моль}^{-1}\cdot\text{л}$, а величина $e^{-\Delta G^\# / RT}$ безрозмірна). Зазвичай, рівняння Ейрінга можна застосовувати до реакцій будь-якого порядку, але слід мати на увазі, що абсолютні величини $\Delta S^\#$ суттєво залежить від вибору стандартних станів. Тому необхідно обережно порівнювати ентропій активації реакцій, що мають різний порядок. Як показав Мелвін-Хьюз, відповідно до теорії зіткнень ентропія активації бімолекулярної реакції за температури 25 °C на 47,2 Дж/(моль К) більша, ніж $\Delta S^\#$, обчислена за формулою Ейрінга. Проте по-

трібно ще довести, чи пов'язане це з тим спостереженням, що тільки вказана різниця в ΔS^\ddagger була експериментально знайдена для двох реакцій, з яких одна першого, а інша другого порядку. У протилежному випадку залишається припустити, що ці реакції відбуваються за однаковим «внутрішнім механізмом».

2.4 Теорія активних зіткнень

Згідно з теорією активних зіткнень, молекули, що реагують між собою, розглядають як жорсткі кульки, які не мають сил тяжіння один до одного. Вважається, що реакція двох молекул відбувається тільки під час зіткнення, і швидкість реакції залежить від частоти зіткнень Z . Для того, щоб після зіткнення двох молекул могла статися хімічна реакція, необхідно, щоб енергія молекул, які співударяються, дорівнювала (або була більшою) енергії активації реакції E . Відповідно до розподілу енергії Больцмана кількість молекул n^* , що мають необхідну енергію, за відношенням до вихідної кількості молекул n визначається за рівнянням:

$$n^* / n = e^{-\frac{E}{RT}} \quad (2.30)$$

Для того, щоб зіткнення могло привести до хімічних змін, молекули під час удару повинні бути сприятливим чином зорієнтовані в просторі. Відносне число зіткнень, за яких молекули мають відповідну орієнтацію, визначається фактором ймовірності P , що називають також сферичним фактором. Тоді константа швидкості визначається за формулою:

$$k = PZ \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (2.31)$$

у якій число зіткнень Z на 1см^3 в секунду між різними молекулами A і B можна вивести із законів статистичної механіки:

$$Z = \frac{N_A}{1000} \cdot (\Gamma_A \cdot \Gamma_B)^2 \sqrt{\left(\frac{8k_B T}{\mu}\right)}, \quad (2.32)$$

де N_A – число Авогадро;

r_A і r_B – радіуси реагентів;

μ – наведена маса

$$\left(\mu = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B}\right);$$

$$[Z] = \frac{L}{\text{моль} \cdot \text{с}}.$$

Теорія активних зіткнень була розвинена для газоподібних реакцій, проте для великого числа реакцій другого порядку, що перебігають в розчинах, експе-

риментально знайдені константи швидкості близькі до констант, що розраховані відповідно до цієї теорії. Таким чином, ефективне число зіткнень в розчині порівнюється з відповідним числом у газовій фазі. Тобто число зіткнень у присутності молекул розчинника не зменшується. Вважається, що молекули розчинника оточують сольватною оболонкою («кліткою»), яка утримує молекули, що співударяються, деякий час, достатній для повторних зіткнень.

Для мономолекулярної реакції можна також вивести рівняння, яке є аналогічним (2.31). У цьому випадку стеричний фактор недоречний, а частотний фактор вже не може бути нормальною частотою зіткнень – досить важко уявити, як зіткнення може «активувати» молекулу, оскільки молекули, що співударяються, мають велику енергію, але не реагують. Тому для мономолекулярної реакції частотний фактор Z не є частотою зіткнень, яка згідно з (2.32), пропорційна $(k_B T)^{1/2}$, а вважається середньою коливальною частотою, яку, принаймні, в деяких умовах, можна прирівняти з величиною, що визначається співвідношенням $\frac{k_B T}{h}$. Це співвідношення входить в рівняння (2.27), яке виведено в теорії АК, та дозволяє для розрахунку констант швидкості мономолекулярної реакції використовувати рівняння:

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{E}{RT}} \quad (2.33)$$

2.5 Порівняння рівнянь Арреніуса, Ейрінга та теорії активних зіткнень

Рівняння (2.24), (2.27) та (2.31):

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}},$$

$$k = PZ \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right),$$

мають математично еквівалентну форму, тому цікаво провести порівняння відповідних добутоків і спробувати з'ясувати фізичний зміст арреніусівських параметрів A та E_a . Перш за все, розглянемо залежності між різними параметрами, що характеризують енергію активації (E_a , ΔH^\ddagger , E). З цією метою рівняння (2.28) диференціюють за температурою та одержують рівняння:

$$d \ln k = \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H^\ddagger dT}{RT^2} \quad \frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta H^\ddagger}{RT^2}. \quad (2.34)$$

Аналогічно з (2.31) з урахуванням (2.32) одержують рівняння:

$$\frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{1}{2T} + \frac{E}{RT^2}. \quad (2.35)$$

Порівнюючи рівняння (2.34) та (2.35) з аналогічним виразом рівняння Арреніуса $\left(\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}\right)$, отримуємо:

$$E_a = \Delta H^\ddagger + RT = E + 1/2RT. \quad (2.36)$$

Це означає, що експериментальна енергія активації з рівняння Арреніуса E_a пов'язана з іншими величинами, що характеризують енергію активації реакції, а саме ΔH^\ddagger (рівняння (2.27)) та E (рівняння (2.31)).

Замінімо величину ΔH^\ddagger в рівнянні (2.27) на E_a з урахуванням рівняння (2.36):

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot e. \quad (2.37)$$

Порівняння формул (2.24) та (2.37) дозволяє зіставити передекспоненціальні множники в цих рівняннях та показати, що величина A пов'язана з ентропією активації:

$$A = \frac{ek_B \cdot T}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \quad (2.38)$$

Порівняння формул (2.31) та (2.36) дозволяє зіставити передекспоненціальні множники в рівняннях (2.24) та (2.31) та показати, що величина A пов'язана не лише з ентропією активації, але й зі стеричним та частотним множниками рівняння:

$$A = \frac{ek_B T}{h} \cdot e^{\Delta S^\ddagger/R} = PZ e^{1/2}. \quad (2.39)$$

Практично найважливішими є залежності між ΔH^\ddagger і E_a та між ΔS^\ddagger і A . Однак рівняння (2.36) і (2.37) справедливі тільки для реакції першого порядку. Для реакції другого порядку:

$$\Delta H^\ddagger = E_a - 2RT, \quad (2.40)$$

$$A = \frac{e^2 k_B T}{h} \cdot e^{\Delta S^\ddagger/R}. \quad (2.41)$$

Рівняння (2.37) і (2.39) можна перетворити до вигляду, більш зручного для проведення розрахунку:

$$\Delta S^\ddagger = R \left(\ln A - n - \ln \frac{k_B T}{h} \right), \quad (2.42)$$

де n – молекулярність реакції.

Тоді для реакції першого порядку:

$$\Delta S^\# = R \left(\ln A - \ln T - \ln \frac{k_B}{h} - 1 \right) = R (\ln A - \ln T - 24.76). \quad (2.43)$$

Для реакції другого порядку:

$$\Delta S^\# = R \left(\ln A - \ln T - \ln \frac{k_B}{h} - 2 \right) = R (\ln A - \ln T - 25.76). \quad (2.44)$$

Слід зазначити, що рівняння (2.36) і (2.42) досить задовільні як наближення для характеристики реакцій у конденсованій фазі.

Аналіз рівнянь (2.27) і (2.31) з точки зору вибору координати для отримання оптимального лінійного співвідношення між константами швидкості і температурою показує, що можливі різні залежності A від температури. Відповідно до теорії активованого комплексу, A має лінійно змінюватися з температурою, тоді як згідно теорії активних зіткнень передбачається лінійна залежність між A і \sqrt{T} . Однак на практиці часто використовується настільки малий температурний інтервал, що обидва цих графіка виявляються еквівалентними. Наприклад, в інтервалі від 300 К до 350 К величина Z змінюється від Z до $Z\sqrt{350/300}$, тобто всього на 8 %. Тому для простоти інтерпретації даних експерименту віддають перевагу графіку Арреніуса. Тоді $\Delta S^\#$ можна обчислити таким чином. За нахилом арреніусівського графіку визначають E_a , за рівнянням (2.36) встановлюють $\Delta H^\#$. Наприклад, за 300 К значення E_a на 2,5 кДж більше, ніж $\Delta H^\#$. Далі, користуючись набором значень константи швидкості і температур за рівнянням Ейрінга (2.27), обчислюють $\Delta S^\#$.

Для обчислення E_a немає необхідності знати абсолютні значення констант швидкості, а можна використовувати величини, їм пропорційні, тобто псевдоконстанти швидкості, початкові швидкості та т. п. Цікавою є методика, що використовує набір кінетичних кривих, які отримано за умови різних температур із застосуванням методу трансформації. Для цього проводиться трансформація кривих на обрану стандартну криву та визначається коефіцієнт трансформації. Якщо коефіцієнт трансформації не залежить від концепції, тобто криві можна поєднати шляхом лінійної трансформації, то будують графік залежності $\ln \eta$ від $1/T$. Такий графік повинен бути лінійним з негативним кутлом нахилу, що дорівнює $\frac{E_a}{R}$.

Для визначення параметрів A або $\Delta S^\#$ необхідно використовувати абсолютні константи швидкості.

2.6 Фізична сутність ентропії активації

Аналіз рівняння (2.39) показує, що ентропія активації пов'язана зі стеричним фактором. Це впливає також із закону Больцмана

$$S = K_B \ln W, \quad (2.45)$$

де W – термодинамічна ймовірність стану.

Якщо закон Больцмана записати для переходу від початкового стану (i) до активованого (#), то отримаємо рівняння:

$$\Delta S^\# = k_B \ln(W_\# / W_i) = \left(\frac{R}{N_A} \right) \ln(W_\# / W_i) = R \ln \sqrt[N_A]{\frac{W_\#}{W_i}}, \quad (2.46)$$

де $W^\#$ і W_i – термодинамічні ймовірності активованого і початкового станів, відповідно.

З рівняння (2.46) переходимо до величини P , яка характеризує ймовірність того, що під час зіткнення частинки мають таку стеричну орієнтацію, яка необхідна для протікання реакції:

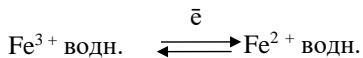
$$e^{\Delta S^\# / R} = N_A \sqrt[N_A]{\frac{W_\#}{W_i}} = P. \quad (2.47)$$

Згідно з рівнянням (2.47) стеричний фактор, що дорівнює 1, повинен відповідати нульовій ентропії активації. Це спостерігається в разі елементарної реакції першого порядку, де молекулярна орієнтація не має значення. Чим більше молекул беруть участь в утворенні АК, тим більшу роль має відігравати їх просторова орієнтація. Згідно з рівнянням (2.47) величина $P < 1$, що реалізується у разі негативної ентропії активації. Позитивні величини $\Delta S^\#$, що знайдено експериментально, не можна пояснити з точки зору стеричного фактору, оскільки останній не може бути більшим за одиницю. Тому поняття ентропії активації ($\Delta S^\#$), що може бути як позитивною, так і негативною величиною, має певні переваги перед менш точним поняттям фактору ймовірності P . Головна перевага пов'язана з тим, що теорія активованого комплексу допускає внутрішній рух молекулярних частинок. Тому величина $\Delta S^\#$ є різницею функцій розподілу АК і реагуючих частинок та мірою зміни ступенів свободи внутрішнього руху під час переходу від початкового стану до активованого комплексу. Збільшення і втрата ступенів свободи відображаються відповідно в позитивних та негативних величинах $\Delta S^\#$. Так, для елементарної реакції першого порядку $\Delta S^\#$ має бути позитивною або невеликою негативною величиною, якщо система приходить до кінцевого стану через циклічний АК. Чим складніше конфігурація АК, тим більш негативною стає $\Delta S^\#$. Однак у розчині може бути настільки складна ситуація, що цей прогноз не буде реалізований. Це пов'язано з тим, що в розчині і реагенти, і активований комплекс не можна розглядати як ізольовані частинки, бо в тій

чи іншій мірі вони є сольватованими. На загальній величині $\Delta S^\#$ позначається відмінність в ступені сольватації, тобто в ступені взаємодії з розчинником, під час переходу від початкового стану до АК. Саме тому величину $\Delta S^\#$ можна розглядати як суму зовнішнього (за рахунок сольватації) і внутрішнього (за рахунок самої реакції) вкладів:

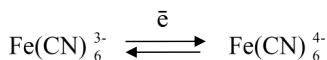
$$\Delta S^\# = \Delta S^\#_{\text{ист.реакции}} + \Delta S^\#_{\text{сольватаци}} \quad (2.48)$$

Чим сильніше пов'язані між собою молекули розчинника, тим більше вони взаємно орієнтовані, тим менше вони мають число ступенів свободи. Втрата поступальних і обертальних ступенів свободи у зв'язаних молекулах розчинника призводить до зниження ентропії активації. Така інтерпретація підтверджується зміною парціальної молярної ентропії, що спостерігається за умови оборотного перенесення електрону в розчині, яка отримана шляхом вимірювання потенціалу комірки як функції температури. Знайдено, що зміни ентропії електродної реакції між двома позитивно зарядженими частинками позитивні, наприклад:



$$\Delta S^0 = + 196 \text{ Дж}/(\text{К}\cdot\text{моль}),$$

У разі перенесення електрона між негативно зарядженими частинками зміна ентропії негативна, наприклад:



$$\Delta S^0 = - 180 \text{ Дж}/(\text{К}\cdot\text{моль}).$$

Обидва виміри проведено в воді. Можна вважати, що ці дані відображають збільшення впорядкованості розчинника навколо частинок із великим зарядом.

Присутність АК, що сильніше сольватований у порівнянні з вихідними речовинами, призводить до зміщення $\Delta S^\#$ в бік більш негативних значень і навпаки. Тому зміна ентропії за рахунок відмінності в ступені сольватації може більш ніж компенсувати ентропію активації самої реакції. Наприклад, стадія дисоціації, що включає високополярний і тому добре сольватований АК, може мати негативну $\Delta S^\#$. З іншого боку, бімолекулярна реакція йона з високим зарядом і великої нейтральної молекули може мати навіть позитивну $\Delta S^\#$. Це можна пояснити розосередженням заряду, внаслідок чого активований комплекс виявляється набагато менш сольватованим, ніж вихідний іон.

Очевидно, що експериментальні значення $\Delta S^\#$ не дозволяють зробити певні висновки про молекулярність досліджуваної стадії реакції. Однак разом з іншими даними, значення $\Delta S^\#$ дає виключно корисні відомості про природу АК.

2.7 Фізична сутність енергії активації

Порівняно з ΔS^\ddagger чисельне значення E_a не настільки інформативне. Це пояснюється тим, що по суті ще невідомо, від чого в дійсності залежить величина E_a . Перш за все, припускають її кореляцію з енергією зв'язку: чим сильніше зв'язок або зв'язки, що підлягають розриву, тим вище E_a . Така залежність дійсно була знайдена для деяких екзотермічних газофазних реакцій, на основі яких у 1941 р. було сформульовані правила Хіршфельдера. Так, величина E_a для простих реакцій заміщення другого порядку ($A + BC \rightarrow AB + C$) становить 5,5 % енергії зв'язку, який розривається.

Для реакцій обміну ($AB + CD \rightarrow AC + BD$) E_a становить 28 % сумарної енергії двох зв'язків, які розриваються.

Деякі емпіричні кореляції між E_a і ентальпією реакції (ΔH) встановлено для екзотермічної реакції в гомолітичних рядах:

$$E_a = \alpha \Delta H + c, \quad (2.49)$$

де α і c – емпіричні константи (Семенов, 1958 р.).

Рівняння (2.49) виконується для реакцій, екзотермічність яких лінійно пов'язана з енергією зв'язків, що розриваються. Це означає, що утворені зв'язки лише в незначній мірі відрізняються за енергією від зв'язків, які розірвались.

Для реакцій:



$$E_a = 48 - 0,25Q$$



$$E_a = 48 + 0,75Q$$

Залишається ще відкритим очевидне запитання про фізичну суть величини α в рівнянні (2.49): чому саме той чи інший відсоток енергії зв'язків, що розриваються, необхідний для активації.

Виходячи з правила Вант-Гоффа, згідно з яким швидкість реакції подвоюється або потроюється за рахунок підвищення температури на 10°C , можна стверджувати, що для E_a типовими величинами є $50 \div 80$ кДж/моль. Так, в інтервалі температур $298 \div 308$ К за умови $\gamma = 2$:

$$E_a = \frac{8,314 \cdot 298 \cdot 308}{10} \ln 2 = 52 \text{ кДж/моль}$$

за умови $\gamma = 4$:

$$E_a = \frac{8,314 \cdot 298 \cdot 308}{10} \ln 4 = 106 \text{ кДж/моль.}$$

В інтервалі температур $398 \div 408$ К за умови $\gamma = 2$: $E_a = 94$ кДж/моль;
за умови $\gamma = 4$: $E_a = 188$ кДж/моль.

Проте це правило емпіричне, тому має певні обмеження. Дійсно, вказаний інтервал E_a є типовим для реакцій із періодом напівперетворення від декількох хвилин до декількох годин за кімнатної температури. Тільки такі реакції і можна було дослідити за часів Вант-Гоффа. Реакції, які завершуються за кілька секунд або навіть за менший час, характеризуються $E_a = 0 \div 50$ кДж/моль, при цьому швидкість не встигає навіть подвоюватися за рахунок збільшення температури на 10°C . Слід зауважити, що чисельне значення E_a еквівалентне (у фізичному розумінні) множнику, на який змінюється швидкість реакції за рахунок зміни температури, наприклад, температурного коефіцієнту:

$$\gamma^n = \frac{k_1}{k_2} = \frac{A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_1}}}{A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_2}}} \quad (2.50)$$

$$\gamma^n = e^{E_a \left(\frac{1}{RT_2} - \frac{1}{RT_1} \right)} \quad (2.51)$$

$$\ln \gamma^n = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (2.52)$$

$$T_2 T_1 \ln \gamma^n = \frac{E_a}{R} (T_1 - T_2) \quad (2.53)$$

Отже, E_a низька для таких випадків:

1) Коли реакція включає швидку екзотермічну передрівновагу, E_a може бути дуже низькою або мати навіть від'ємне значення. Тоді вимірювана величина E_a являє собою різницю $E_a - \Delta H^\circ$.

2) Коли процеси контролюються дифузією.

Високі значення E_a характерні у випадках, коли в лімітуючій стадії реакції утворюються інтермедіати з високою реакційною здатністю, такі як радикали.

2.8 Форми арреніусівських графіків

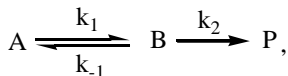
Виходячи з рівняння Арреніуса (2.24), графічна залежність в координатах $\ln k$ від $1/T$ (арреніусівські) повинна бути лінійною в широкому діапазоні температур. Проте згідно з рівнянням Ейрінга (2.27) аналогічна залежність не може бути лінійною. Розглянемо фізичну сутність відхилення від лінійності графічної залежності в координатах $\ln k$ від $1/T$. Слід підкреслити, що з теоретичної точки зору навіть для елементарної реакції кут нахилу прямої $\ln k$ від $1/T$ залежить від температури. Наприклад, перетворення рівняння, виведеного для константи швидкості з статистичної теорії хімічної кінетики, в рівняння типу Арреніуса

показує, що обидва доданка: і передекспоненціальний множник, і E_a , включають середнє значення температури досліджу. Однак, відхилення від лінійності графічної залежності в координатах $\ln k$ від $1/T$ можна визначити експериментально, якщо вимірювання швидкості проводити в температурному інтервалі ~ 100 К. Такий великий інтервал, як правило, важко реалізується в експерименті, особливо для реакції в розчинах. Іноді за точними вимірами температурної залежності E_a вдається визначити число коливальних ступенів свободи, яке, як припускають, пов'язане з числом зв'язків, довжина яких змінюється в розглянутій елементарній стадії.

Отже, можна зробити висновок, що в невеликих інтервалах температур, що зазвичай використовуються для виміру швидкостей, зміни E_a і A , які пов'язані з температурою, настільки незначні, що для елементарної реакції залежність в координатах $\ln k$ від $1/T$ має вигляд майже прямої лінії. Лінійні співвідношення часто виявляються уявними через різний масштаб координат. Іноді невеликі відхилення від лінійної залежності в координатах $\ln k$ від $1/T$ можуть бути замасковані розкидом експериментальних точок. Нелінійний характер цієї залежності може також вказувати на те, що вимірювана константа швидкості (спостережувана) відноситься до більш, ніж однієї стадії реакції, тобто є складною величиною. Однак зворотнє твердження не завжди є справедливим, бо в межах певного невеликого температурного інтервалу будь-який графік у координатах $\ln k$ від $1/T$ практично лінійний. Тому лінійний графік у координатах $\ln k$ від $1/T$ необов'язково вказує на елементарну реакцію. Цілком очевидно, що залежність швидкості реакції від температури дає тим більше інформації, чим більшим є температурний інтервал в експерименті. Якщо нелінійний характер залежності $\ln k$ від $1/T$ пов'язаний зі складною кінетичною схемою реакції, то достатнім для виявлення криволінійної залежності є інтервал температур 30–40 °С.

З'ясуємо, як той чи інший вид арреніусівського графіка пов'язаний з ефективними константами швидкості (або початковими швидкостями і т. п.) певних типів реакцій. З цією метою розглянемо два основних типи реакцій – послідовні і паралельні.

Ефективна константа швидкості послідовної реакції може включати константу рівноваги:



для якої

$$k_{\text{ефф}} = \frac{k_2 k_1}{(k_{-1} + k_2)} \quad (2.54)$$

Є два граничних випадки (ΔH° – теплота рівноваги першої стадії):

$$1) k_{-1} \ll k_2 \quad \text{тоді} \quad k_{\text{ефф}} = k_1 = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2.55)$$

$$2) k_2 \ll k_{-1} \quad \text{тоді} \quad k_{\text{ефф}} = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} = A \cdot e^{-\frac{E_a \pm \Delta H}{RT}} \quad (2.56)$$

Через температурну залежність константа рівноваги в певному інтервалі T випадок 1) переходить у випадок 2), і арреніусівський графік стає нелінійним, тобто за рахунок зміни температури лімітуюча стадія змінюється (рис. 2.2).

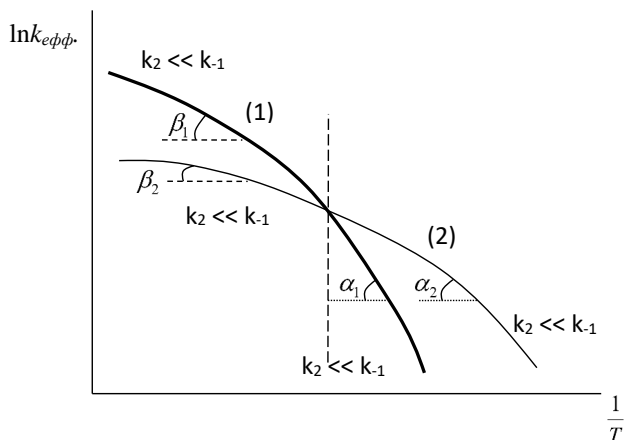
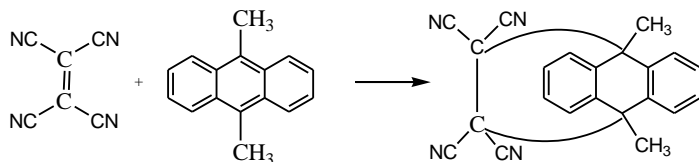


Рис. 2.2 – Графічна залежність $\ln k_{\text{ефф}}$ від $1/T$, де:

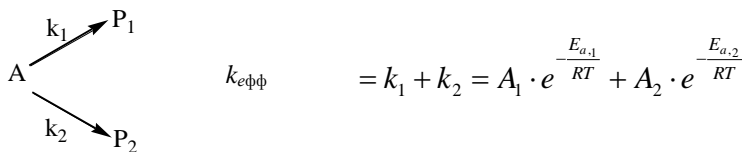
$$k_{\text{ефф}} = \frac{k_2 k_1}{k_{-1} + k_2} \quad \text{та} \quad \text{tg } \alpha_2 = \text{tg } \beta_1$$

Крива (2) може навіть проходити через максимум, якщо $|E_a| < |\Delta H^\circ|$. Експериментальним прикладом системи, яка характеризується від'ємною сумарною енергією активації завдяки швидкій екзотермічній передрівновазі, є реакція Дільса–Альдера між тетраціанетиленом і 9,10-диметилантраценом.



Дослідження цієї реакції показує наскільки корисно вивчати вплив температури на швидкість реакції. У даному випадку неможливо кінетично визначити, чи дійсно реакція відбувається через утворення інтермедіату. Відповідь на це питання дає вивчення впливу температури на швидкість реакції.

Розглянемо схему двох паралельних реакцій першого порядку, які помітно відрізняються за енергією активації.



Внесок двох процесів у сумарну енергію активації реакції залежить від температури. Підвищення температури сприяє процесу з більш високою E_a . У такому випадку арреніусівський графік має вигляд, зображений на рис. 2.3

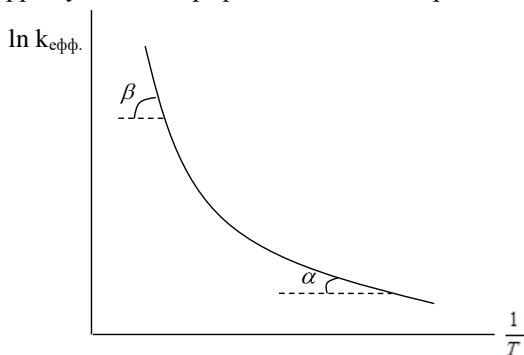


Рис. 2.3 – Графічна залежність $\ln k_{\text{ефф}}$ від $1/T$ для двох паралельних реакцій першого порядку

Якщо $E_{a,1} < E_{a,2}$, то

$$\text{tg } \alpha = -\frac{E_{a,1}}{R} \quad \text{і} \quad \text{tg } \beta = -\frac{E_{a,2}}{R}$$

Узагальнюючи результати розглянутих випадків, слід визначити, що нелінійні арреніусівські графіки поділяються на дві категорії: опуклі (або спадаючі) криві (рис. 2.2), що відповідають змінам у лімітуючій стадії послідовності реакції; увігнуті (або зростаючі) (рис. 2.3) криві, що відповідають паралельним реакціям, у яких енергії активації окремих стадій помітно відрізняються. Іноді такі криві можна розбити на дві частини, кожна з яких наближається до лінійної залежності, і, таким чином, отримати приблизні значення енергії активації для окремих стадій. Якщо різниця E_a не настільки значна, щоб криву можна було розбити на дві прямі лінії, то окремі активаційні параметри можна розрахувати за допомогою більш складного методу. Іноді до останньої групи кривих відносяться інші випадки, наприклад, наявність тунельного ефекту (тобто не подолання бар'єру, а проникнення через енергетичний бар'єр, особливо електронів). Для таких процесів арреніусівські криві завжди увігнуті.

3. ЗАЛЕЖНІСТЬ ШВИДКОСТІ РЕАКЦІЇ ВІД РОЗЧИННИКА

3.1 Основні положення

Найбільш чутливими до змін умов проведення реакцій є термодинамічні параметри реакції. Так, зміна ΔH^\ddagger на 6 кДж/моль або ΔS^\ddagger на 21 Дж/(моль·К) за 20 °С відповідає зміні констант швидкості на 1 порядок. Розглянемо вплив розчинника на швидкість реакції з точки зору зміни енергії Гіббса (G) (рис. 3.1).

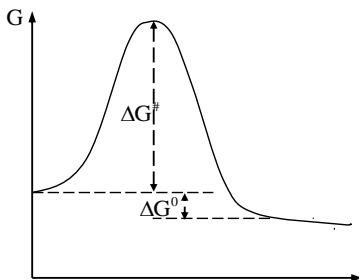
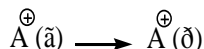


Рис. 3.1 – Енергетична діаграма реакції, що відбувається через утворення активованого комплексу

При перенесенні атома, молекули, йона чи радикала з газової фази в розчин можуть спостерігатися такі випадки:

1. Енергія Гіббса йона сильно зменшується за рахунок переходу з газоподібного стану в розчин, тобто йон стабілізується ($\Delta G^0 < 0$):



2. Для кожного розчинника характерний певний ступінь зменшення G, тобто перенесення іонів у розчинник супроводжується зміною ΔG^0 . Зміна ΔG^0 зростає зі збільшенням поверхневого заряду йона. Тобто, чим більше розмір і більше заряд йона, тим сильніше він сольватований.

3. Зміна ΔG^0 відбувається при перенесенні в розчинник незаряджених полярних частинок, хоча в цьому випадку величина ΔG^0 менша. Наприклад, енергія Гіббса перенесення трет.-бутилхлориду значно менша, ніж Cl^- . Чим більша полярність молекули, тим вищий ступінь її сольватації.

4. Відносно зниження ΔG^0 розчинених речовин при перенесенні з газової фази в певний розчинник зазвичай зменшується в ряду:

Іони > полярні молекули > неполярні молекули

Слід зазначити, що іон необов'язково більш здатний до сольватації, ніж нейтральна молекула, оскільки поверхневий заряд йона може бути меншим, ніж поверхневий заряд електрондонорного або електрондефіцитного центру диполя. Так, поверхневий заряд $\text{I}^- \ll \text{O}$ в незарядженому аміді гексаметилфосфорної кислоти.

Користуючись цими чотирма положеннями, можна досліджувати залежність швидкості реакції від розчинника з точки зору зміни ΔG^\ddagger , що зумовлюється різним ступенем сольватації активованого комплексу і вихідних реагентів. Як правило, елементарні реакції (зазвичай розглядаються лімітуючі стадії складних реакцій), в яких заряд або делокалізується, або локалізується, відбуваються швидше в середовищі з більшою сольватуючою здатністю, і навпаки. Оскільки за своєю природою АК займає проміжне положення між початковим і кінцевим станами, швидкість реакції може збільшуватися при перенесенні в розчинник з більшою сольватуючою здатністю, якщо:

1) нейтральні молекули утворюють високополярний АК, наприклад, за рахунок гетеролізу ковалентних зв'язків;

2) два йона з зарядами одного знаку рухаються разом, тоді збільшення швидкості реакції відбувається завдяки концентрації заряду. Наприклад, двохзарядний іон, як правило, більш чутливий до перенесення розчинником, ніж два однозарядних йона.

Швидкість зменшується за рахунок переходу в середовище з більшою сольватоючою здатністю, якщо:

1) дві полярні молекули утворюють активований комплекс зі значно меншим сумарним зарядом;

2) іон реагує з нейтральною молекулою. Зниження швидкості зумовлюється «розмазуванням» заряду, тобто зменшенням поверхневого заряду;

3) два йона протилежного знаку рухаються разом (сумарний ефект – зменшення заряду).

Так, реакція Меншуткіна:

$C_2H_5I + (C_2H_5)_3N \rightarrow (C_2H_5)_4NI$ за температури 100 °C має кінетичні параметри, що наведено в табл. 3.1.

Таблиця 3.1 – Кінетичні параметри реакції етильйодиду з триетиламіном за температури 100 °C в різних розчинниках

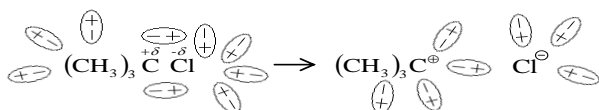
Розчинник	л/моль *с		E_a , ккал/моль
	$k \cdot 10^5$	A	
Гексан	0,5	$1,0 \cdot 10^4$	16,0
Циклогексан	1,0	$1,0 \cdot 10^5$	17,0
Толуол	25,3	$1,0 \cdot 10^4$	13,0
Бензол	39,8	$2,0 \cdot 10^3$	11,4
Дифенілметан	64,0	$4,0 \cdot 10^3$	11,8
Дифеніловий ефір	117	$8,0 \cdot 10^3$	11,7
Бромбензол	160	$4,0 \cdot 10^4$	12,5
Йодбензол	265	$2,5 \cdot 10^4$	11,9
Бензонітрил	1125	$1,0 \cdot 10^5$	11,9
Нітробензол	1383	$8,3 \cdot 10^4$	11,6

Вплив розчинника на швидкість реакції очевидна. За рахунок розчинення сполуки змінюється не тільки її стан, а й стан розчинника: старі взаємодії порушуються і виникають нові – між молекулами речовини, що розчиняється, і розчинником. У результаті такої взаємодії змінюється переважно електронний стан молекул розчинника, які знаходяться в безпосередній близькості від введених у розчин частинок (молекул, іонів, іонних пар та ін.) в першій сольватній оболонці. У безпосередній близькості від розчиненої частинки може перебувати максимум така кількість молекул розчинника, яке відповідає щільній упаковці, що залежить від розмірів розчиненої речовини і розчинника.

За рахунок переходу молекули в розчин її енергія Гіббса збільшується завдяки теплоті її взаємодії з молекулами розчинника, роботи, необхідної для створення порожнини в розчиннику з порушенням його структури, і зменшення ΔS (ентропії) системи. Чим більша теплота (ΔH) взаємодії розчиненої речовини з розчинником, тим більша, за інших рівних умов, розчинність речовини у цьому розчиннику.

$$\Delta G^\# = \Delta G_{\text{реакції}} + \Delta G_{\text{сольватації}} \quad \Delta S > 0$$

Внаслідок молекулярного руху система, що складається з молекул розчинника і сольватованих молекул розчиненої речовини, знаходиться в стані динамічної рівноваги, тобто між ними відбувається постійний обмін і індивідуальні сольвати мають порівняно невеликий час життя, залежний від їх міцності і від температури. У деяких випадках між розчинником і розчиненою речовиною взаємодії виникають настільки сильні, що вони полегшують гетеролітичний розпад молекули на іони, наприклад:



Сумарно енергія таких взаємодій лише незначно відрізняються від енергії ковалентного зв'язку (при цьому зростає ΔS системи).

Під час розщеплення молекули на йони останні спочатку знаходяться в єдиній сольватній оболонці – у «клітці» з молекул розчинника. Дві частинки, що раніше знаходилися в розчині окремо, можуть виявитися в одній клітці також в результаті дифузії. У такій клітці протікає хімічна реакція між речовинами в розчині. Час перебування частинок в клітці 10^{-8} – 10^{-11} с. Якщо за цей час реакція не здійснюється, то частинки встигають вийти з клітки в об'єм розчинника.

3.2 Типи міжмолекулярних взаємодій у розчинах

Міжмолекулярні взаємодії (МВ) в розчинах можуть бути різних типів та приводять до утворення комплексів різного ступеня міцності.

Розрізняють дві групи міжмолекулярних сил:

1) сили, що зумовлені електростатичною взаємодією (неспецифічною), приводять до утворення маломіцних асоціатів за рахунок вандерваальсових сил; нестійких донорно-акцепторних комплексів; комплексів за рахунок водневого зв'язку;

2) сили, що обумовлені хімічною (специфічною) взаємодією приводять до утворення достатньо міцних асоціатів за рахунок донорно-акцепторної взаємодії, водневого зв'язку.

Неспецифічна взаємодія здійснюється завдяки орієнтаційним, індукційним і дисперсійним силам.

Орієнтаційні сили виникають за наявності у молекул розчиненої речовини та розчинника дипольних моментів:

$$F_{\text{дип.-дип.}} = \frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3kTr^6}, \quad (3.1)$$

де μ_1 і μ_2 – дипольні моменти розчиненої речовини і розчинника;

k – const Больцмана;

T – температура в К;

r – відстань між диполями різних молекул.

Такі розчинники називаються біполярними. У результаті взаємодії диполів відбувається орієнтація молекули розчинника навколо молекули розчиненої речовини. Сюди ж відноситься йон-дипольна взаємодія.

Індукційні сили виникають внаслідок індукції в неполярній або слабополярній молекулі наведеного дипольного моменту, якщо на близькій відстані є молекули з великим дипольним моментом μ . Значення наведеного дипольного моменту μ_a залежить від поляризованості молекули a і від дипольного моменту молекули, яка поляризується μ :

$$F_{\text{дип.-інд.дип.}} = \frac{2\alpha\mu^2}{r^6}. \quad (3.2)$$

Дисперсійні сили виникають завдяки появі миттєвих дипольних моментів у будь-яких молекулах внаслідок безперервного руху електронів. Ці миттєві дипольні моменти поляризують сусідні молекули. У результаті між ними виникає взаємодія, яка тим більша, чим більша поляризованість молекул:

$$F_{\text{дисп.}} = -\frac{3\alpha^2 I}{4r^6}, \quad (3.3)$$

де I – іонізаційний потенціал атома або молекули.

Всі ці рівняння виведені для сполук, що знаходяться в газовій фазі.

Таким чином, як дисперсійні, так і індукційні сили залежать від поляризованості молекули. Вони значні у сполук, що містять π -зв'язки, особливо, якщо останні входять до складу кон'югованих кратних зв'язків, які характеризуються великими значеннями молекулярної екзальтації. Крім того, вони виявляються у сполуках, що містять атоми з неподіленими електронними парами і чим більше електронних оболонок у цих атомів, тим сильніший вияв.

На частку дисперсійних сил припадає основна частина міжмолекулярних взаємодій навіть у багатьох рідинах, що утворені полярними молекулами. Наприклад, за температури 40 °С $E_{\text{когезії}}$ ($\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$) ($E_{\text{когезії}}$ – макроскопічна характеристика сил МВ молекул одного роду) складається на 8 % з орієнтаційних сил, 14 % індукційних сил та 78 % дисперсійних сил.

Однак, у малополяризованих молекул із великими μ (H_2O , HF) диполь-дипольна взаємодія > дисперсійної взаємодії.

Специфічна взаємодія здійснюється завдяки силам, які зумовлені хімічними взаємодіями між молекулами розчиненої речовини і розчинника. У результаті такої взаємодії утворюються комплекси різного ступеня міцності: донорно-акцепторні з перенесенням заряду або які включають Н-зв'язок. Такого типу взаємодії розчинника з речовиною називаються специфічною сольватацією, яка зумовлена кислотно-основною взаємодією.

Як специфічні, так і електростатичні взаємодії проявляються не тільки між молекулами розчиненої сполуки і розчинника, але і між молекулами розчинника.

Розчинники, в яких є функціональні групи, що здатні викликати специфічні взаємодії, є сильно асоційованими рідинами, часто з певною структурою.

3.3 Фізичні константи розчинників та їх класифікація

Специфічні і неспецифічні взаємодії в розчинах зумовлюють, зокрема, розчинність сполук, на підставі якої, з іншого боку, роблять висновки про наявність таких взаємодій. Взаємодії між розчинником і розчиненою речовиною призводять до сольватації останньої і таким чином змінюють її активність.

Неспецифічні взаємодії мають місце за наявності у розчинника дипольного моменту μ (полярність – Y).

Дуже важливою властивістю розчинника є його здатність до поляризації під впливом зовнішнього впливу – поляризованості (P). Оскільки P може бути з метою порівняння наближено оцінена за показником заломлення (n_D) і молекулярною рефракцією (M), ці характеристики розчинника слід враховувати під час обговорення його стану та участі в процесах.

Важлива характеристика розчинника – його діелектрична проникність ϵ , яка характеризує макроскопічні властивості розчинника і відображає здатність його полегшувати поділ позитивних і від’ємних іонів у розчині. Діелектричною проникністю ϵ називають множник, на який збільшується ємність конденсатора, якщо між його пластинами помістити непровідну рідину або будь-який інший діелектрик. Під впливом електричного поля діелектрик поляризується, тобто на ньому з’являється індуктований дипольний момент μ . Співвідношення між μ сполуки, його здатність до поляризації (P) і ϵ виведені Клаузіусом–Мозотті–Дебаєм:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} * \frac{3}{4\pi} * \frac{M}{d} = N\alpha + N \frac{\mu^2}{3kT}, \quad (3.4)$$

де M – молекулярна маса; d – густина розчинника; α – поляризованість; N – число Авогадро.

Прикладами специфічних взаємодій, як уже зазначалося, є хімічні взаємодії між молекулами розчиненої речовини і розчинника. Ці взаємодії відносяться до типу кислотно-основних і відбуваються за загальними закономірностями, які характерні для них.

Загальна кислотність розчинника називається електрофільністю E і характеризує його здатність приєднувати нуклеофільну частинку. Електрофільність залежить від кислотності, стеричної доступності і поляризованості кислотного центру розчинника.

Загальна основність розчинника називається нуклеофільністю B , що залежить від основності, стеричної доступності і поляризованості основного центру молекули розчинника.

Класифікація розчинників

Відповідно до типів міжмолекулярних взаємодій розчинники поділяють на три групи.

I. Розчинники апротонні, що нездатні до утворення міцних комплексів у розчині, неполярні або малополярні і з малою ϵ . (гексан, циклогексан).

II. Розчинники протонні, що містять в достатній мірі протонований атом Гідрогену і здатні внаслідок цього утворювати водневі зв’язки з розчиненою речовиною (жорстка взаємодія). Інтенсивність взаємодій розчинників цієї групи тим більша, чим менше їх pK_a . (H_2O , ROH , $RCOOH$).

III. Апротонні – дипольярні розчинники (протоноактивні) з великими μ і ϵ , що здатні до утворення міцних донорно-акцепторних комплексів (нітробензол, бензонітрил, тетрагідрофуран).

До III групи відносять зазвичай всі розчинники навіть з невеликими значеннями μ і ϵ , якщо вони здатні утворювати комплекси в розчинах, тобто останній фактор є визначальним для віднесення апротонного розчинника до I або III груп.

3.4 Застосування теорій активних зіткнень та активованого комплексу до реакцій у розчинах

Виходячи з теорії активних зіткнень, що запропонована для молекулярних газових реакцій, константа швидкості реакції (2.31) залежить від декількох чинників, у тому числі частотного фактора Z :

$$k = P \cdot Z_{\phi} \cdot e^{-\frac{E}{RT}}, \text{ де}$$

$$Z_{\phi} = \frac{N}{1000} \cdot (r_A + r_B)^2 \sqrt{\frac{8k_B T}{\mu}} \text{ (л/моль} \cdot \text{с)}$$

За цією формулою Мелвін–Хьюз обчислили значення Z_{ϕ} для великого числа реакцій другого порядку в розчинах і порівняли їх зі знайденими експериментальним шляхом передекспоненціальними множниками (табл. 3.2) з рівняння Арреніуса (2.24).

Таблиця 3.2 – Активаційні параметри реакцій другого порядку в розчинах

Реакція	Розчинник	$A \cdot 10^{-11}$, л/моль·с	$Z_0 \cdot 10^{-11}$, л/моль·с	E_a , ккал/моль	$\frac{k_{\text{роз}}}{k_{\text{екс}}}$
$\text{CH}_3\text{ONa} + 1,2,4\text{-Cl-C}_6\text{H}_3$	CH_3OH	1,91	2,42	17,5	1,3
$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1,49	2,23	20,6	1,5
$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} + \text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{I}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0,15	2,17	19,9	14,5
$\text{I-CH}_2\text{-COO}^- + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$	H_2O	0,4	1,85	21,0	4,6
$\text{I-CH}_2\text{-COO}^- + \text{Cl}^-$	H_2O	7,9	2,66	22,9	0,3
$\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl} + \text{OH}^-$	H_2O	25,5	2,78	19,9	0,1

Реакція типу:



досліджена ще в XIX ст. Конрадом, Гехтом, Горюкнером, Арреніусом. Для цих реакцій $\frac{k_{\text{роз}}}{k_{\text{екс}}} \approx 20 \div 1$, що підтверджує придатність простої формули теорії зіткнень (2.31) для реакцій у розчинах. Навіть реакції за участю йонів також укладаються в цю схему. Хоча, в загальному випадку, відповідно до теорії Бренстеда, Бредінга, Крістіансена, для йонних реакцій необхідно враховувати вплив іонної сили.

Якщо співвідношення розрахованих та експериментальних констант $\frac{k_{\text{роз}}}{k_{\text{екс}}} = 20\text{--}22$, то в цьому випадку (2.31) необхідно ввести стеричний множник (P), виникнення якого можна пов'язати з дезактивацією реагуючих молекул внаслідок зіткнень з молекулами розчинника або зі стабілізуючою дією розчинника шляхом утворення будь-яких комплексів.

Якщо співвідношення $\frac{k_{\text{роз}}}{k_{\text{екс}}} = 0,07$, можна припускати наявність каталізу молекулами розчинника.

Аналіз даних табл. 3.5 показує, що значення Z_{ϕ} для різних реакцій мало відрізняються одне від одного. Це пояснюється тим, що ефект, викликаний більш швидким рухом легких молекул, елімінується їх малим діаметром. З іншого боку, важкі молекули, що більш повільно рухаються мають більший діаметр. У результаті виходить усереднена теоретична величина передекспоненціального множника: $Z_{\phi} = 2,8 \cdot 10^{11}$ л/моль · с.

Щоб застосувати теорію абсолютних швидкостей реакцій (теорію активованого комплексу) до розгляду кінетики реакцій у розчинах, необхідно врахувати міжмолекулярні взаємодії вихідних частинок і активованого комплексу з молекулами навколишнього середовища за рівнянням:

$$k = \chi \frac{RT}{h} e^{-\frac{\Delta G_0^{\#}}{RT}}. \quad (3.4)$$

У цьому рівнянні $\Delta G_0^{\#}$ є різниця термодинамічних потенціалів АК і початкових частинок за концентрацій 1 моль/л. У реальних розчинах, виходячи з хімічної термодинаміки:

$$G = \bar{G}_0 + RT \ln c + RT \ln f, \quad (3.5)$$

де \bar{G}_0 – термодинамічний потенціал за умови активності, що дорівнює 1; f – коефіцієнт активності.

Величина \bar{G}_0 не залежить від складу розчину, тобто є термодинамічною константою. Величини ΔG_0 , з яких складається $\Delta G_0^{\#}$, пов'язані з \bar{G}_0 співвідношенням:

$$G_0 = \bar{G}_0 + RT \ln f.$$

Позначаючи $\overline{\Delta G_0^{\#}} = \bar{G}_0^{\#} - \bar{G}_{0(A)} - \bar{G}_{0(B)} - \dots$

(А, В – вихідні частинки), рівняння (3.5) приводимо до виразу:

$$k = \chi \frac{RT}{h} e^{-\frac{\overline{\Delta G_0^{\#}}}{RT}} \cdot \frac{f_A f_B \dots}{f^{\#}} = k_0 \frac{f_A f_B \dots}{f^{\#}}, \quad (3.6)$$

де k_0 – константа швидкості в середовищі, для якої коефіцієнти активності початкових частинок і АК прийняті за 1.

Співвідношення (3.6), відоме як рівняння Бренстеда–Бьеррума, що майже вирішує питання про вплив розчинника на швидкість елементарної хімічної реакції, зводячи завдання до визначення коефіцієнта активності, вихідних речовин і АК. Однак, існує ряд методів, що дозволяють виміряти f вихідних речовин, величину $f^{\#}$ не вдається виміряти експериментально з незалежних даних. Тому співвідношення (3.6) знаходить обмежене застосування під час аналізу питання щодо впливу середовища на швидкість елементарної реакції. Рівняння (3.6) застосовується лише в тих випадках, коли можна висловити будь-які теоретичні судження, кількісні або якісні, про величину $f^{\#}$.

4. ЗАДАЧІ

4.1 Методичні вказівки до розв'язання задач Вплив температури на швидкість реакції

Задача 1

У присутності CN^- -іонів бензальдегід претворюється в бензоїн. Визначте енергію активації цього перетворення, якщо відомі такі дані:

t °C	40	49,9	60
k , л/моль·хв	0,026	0,048	0,089

Розрахуйте ентальпію і ентропію активації, передекспоненціальний множник і температурний коефіцієнт. Якою буде константа швидкості за температури 85 °C?

Розв'язок:

Знаходимо енергію активації за формулою:

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{8,314} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1},$$

звідки

$$E_a = \frac{8,314 \cdot T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \cdot \lg \frac{k_2}{k_1}.$$

Для $t = 40$ і $t = 49,9$ °C

$$E_a = \frac{8,314 \cdot 313,2 \cdot 323,1}{9,9} \cdot \lg \frac{0,048}{0,026} = 58729 \text{ Дж/моль}.$$

Для $t = 60$ і $t = 49,9$ °C

$$E_a = \frac{8,314 \cdot 323,1 \cdot 333,2}{10,1} \cdot \lg \frac{0,089}{0,048} = 54591 \text{ Дж/моль}.$$

Для $t = 40$ і $t = 60$ °C

$$E_a = \frac{8,314 \cdot 313,2 \cdot 333,2}{20} \cdot \lg \frac{0,089}{0,026} = 59983 \text{ Дж/моль}.$$

Отже,

$$E_{a, \text{ср}} = \frac{58729 + 54591 + 59983}{3} = 57768 \text{ Дж/моль}.$$

$A = k \cdot e^{E_a/RT}$; $A_1 = 1,14 \cdot 10^8$; $A_2 = 1,06 \cdot 10^8$; $A_3 = 1,03 \cdot 10^8$;
 $A_{\text{ср}} = 1,08 \cdot 10^8$ (л/моль·хв).

Із зіставлення рівнянь Арреніуса, Ейрінга–Поляні та теорії активних зіткнень знаходимо:

$$\Delta H_T^\# = E_a - nRT \text{ и } \Delta S_T^\# = R \left(\ln A - \ln T - \ln \frac{k_B}{h} - n \right),$$

де n – молекулярність реакції,

звідси:

$$\Delta H_{313}^{\#} = 57768 - 2 \cdot 8,314 \cdot 313 = 52563 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} = 52,6 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}},$$
$$\Delta S_{313}^{\#} = 8,314 \left(18,5 - 5,75 - \ln \frac{1,381 \cdot 10^{-23}}{6,626 \cdot 10^{-34}} - 2 \right) = -108,2 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

Температурний коефіцієнт реакції розраховуємо за рівнянням Вант-Гоффа:

$$\frac{k_2}{k_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}; \ln \frac{0,048}{0,026} = \frac{49,9 - 40}{10} \ln \gamma; \gamma_1 = 1,86; \gamma_2 = 1,84; \gamma_{\text{ср}} = 1,85.$$

За рівнянням Арреніуса розраховуємо k_{85} :

$$k_{85} = 1,08 \cdot 10^8 \cdot e^{-57768 / 8,314 \cdot 358} = 0,402 \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{хв}}.$$

Задача 2

Існує думка, що швидкість звичайної хімічної реакції подвоюється зі збільшенням температури на 10 градусів. Визначте енергію активації (E_a) реакції, для якої це твердження виконується за температури приблизно 300 К.

Розв'язок:

Із рівняння Арреніуса:

$$2 = \frac{k_{305}}{k_{295}} = \frac{e^{-E_a/305R}}{e^{-E_a/295R}};$$

$$\ln 2 = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{305} - \frac{1}{295} \right) = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{-10}{305 \cdot 295} \right) = \frac{10E_a}{8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 305 \cdot 295};$$

$$E_a = 51,85 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

Таким чином, енергія активації реакції дорівнює 51,85 кДж/моль.

4.2 Завдання для самостійної роботи

Варіант 1.1

1. Для реакції термічного розкладання етану отримані такі дані:

$t, ^\circ\text{C}$	550	560	570	580	590
$k \cdot 10^{-5}, \text{с}^{-1}$	2,5	4,7	8,2	12,3	23,1

Розрахуйте енергію активації, ентальпію і ентропію активації, передекспоненціальний множник. За експериментальними даними розрахуйте константу швидкості за температури 600 °С.

2. Передекспоненціальний множник реакції другого порядку дорівнює 1995 за температури 250 °С. Розрахуйте ентропію активації.

Варіант 1.2

1. Для реакції термічного розкладання етану отримані такі дані:

$t, ^\circ\text{C}$	590	600	610	620	630
$k \cdot 10^{-5}, \text{c}^{-1}$	23,1	35,3	57,6	92,4	141,5

Розрахуйте енергію активації, ентальпію і ентропію активації, передекспоненціальний множник. За експериментальними даними розрахуйте константу швидкості за температури 650 °С.

2. Дві реакції однакового порядку мають однакові передекспоненціальні множники, але їх енергії активації розрізняються на 10 ккал/моль. Розрахуйте відношення їх констант швидкості за температури 300 °С.

Варіант 1.3

1. Для реакції *m*-бензоїлізоціанату з *n*-бутанолом отримані такі дані:

$t, ^\circ\text{C}$	0	7	15	25
$k \cdot 10^5, \text{л/моль} \cdot \text{с}$	4,04	7,72	12,9	25,0

Розрахуйте енергію активації, ентальпію і ентропію активації і передекспоненціальний множник. За експериментальними даними розрахуйте константу швидкості за температури 30 °С та температурний коефіцієнт.

2. Розрахуйте ентропію активації, якщо lgA (передекспоненціальний множник) дорівнює 2,2 за температури 15 °С.

Варіант 1.4

1. Для реакції моноацлювання бензидину бензоїлхлоридом отримані такі дані:

$t, ^\circ\text{C}$	6	15	25
$k, \text{л/моль} \cdot \text{с}$	0,125	0,156	0,198

Розрахуйте енергію активації, ентропію і ентальпію активації і передекспоненціальний множник. За експериментальними даними розрахуйте константу швидкості за температури 40 °С та температурний коефіцієнт.

2. Дві реакції однакового порядку мають рівні енергії активації, але їх ентропії активації розрізняються на 10 одиниць. Розрахуйте відношення їх констант швидкості за температури 300 °С.

Варіант 1.5

1. Для реакції між піридином і етиловим ефіром бромцтової кислоти отримані такі дані:

$t, ^\circ\text{C}$	25	40	55
$k \cdot 10^4, \text{л/моль} \cdot \text{с}$	6,74	18,0	44,9

Обчисліть енергію активації, ентропію і ентальпію активації і передекспоненціальний множник. За експериментальними даними знайдіть константу швидкості реакції за температури 100°C та температурний коефіцієнт.

2. Передекспоненціальні множники для двох мономолекулярних газофазних реакцій дорівнюють $2,5 \cdot 10^{13}$ і $1,0 \cdot 10^{17} \text{ с}^{-1}$ за температури 200°C . Розрахуйте в кожному випадку ентропію активації.

Варіант 1.6

1. Для реакції аніліну з етилбромацетатом отримані дані:

$t, ^\circ\text{C}$	25	40	55
$k \cdot 10^5, \text{л/моль} \cdot \text{с}$	4,28	11,8	27,9

Обчисліть енергію активації, ентропію і ентальпію активації і передекспоненціальний множник. За експериментальними даними знайдіть константу швидкості реакції за температури 100°C та температурний коефіцієнт.

2. Передекспоненціальний множник реакції дорівнює $158,5 \text{ л/моль} \cdot \text{с}$ за температури 6°C . Обчисліть ентропію активації.

Варіант 1.7

1. Для реакції 2,4-динітробензолсульфохлориду з диетиламіном отримані такі дані:

$t, ^\circ\text{C}$	15	25	35	45
$k, \text{л/моль} \cdot \text{с}$	0,0103	0,0182	0,0234	0,0367

Обчисліть енергію активації, ентропію і ентальпію активації, передекспоненціальний множник. Розрахуйте константу швидкості реакції за температури 60°C та температурний коефіцієнт.

2. Передекспоненціальний множник реакції дорівнює $2 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$ за температури 100°C . Обчисліть ентропію активації.

Варіант 1.8

1. Для реакції 3-броманіліну з ефіром бромцтової кислоти отримані такі дані:

$t, ^\circ\text{C}$	25	40	55	90
$k \cdot 10^5, \text{л/моль} \cdot \text{с}$	1,32	3,54	8,89	?

Розрахуйте енергію активації, ентальпію і ентропію активації, передекспоненціальний множник і температурний коефіцієнт. Яка буде константа швидкості за температури 90 °С?

2. Реакція пройшла на 50 % за температури 20 °С за 40 хв, а за температури 50 °С за 5 хв. Оцініть енергію активації і температурний коефіцієнт.

Варіант 1.9

1. Для реакції 4-метиланіліну з ефіром бромцтової кислоти отримані такі дані:

$t, ^\circ\text{C}$	25	40	55	100
$k \cdot 10^5, \text{ л/моль} \cdot \text{с}$	6,97	18,8	47,8	?

Розрахуйте енергію активації, ентальпію і ентропію активації, передекспоненціальний множник і температурний коефіцієнт. Якою буде константа швидкості за температури 100 °С?

2. Дві реакції однакового порядку мають рівні енергії активації, але їх ентропії активації відрізняються на 20 одиниць. Розрахуйте відношення констант швидкостей цих реакцій за температури 250 °С.

Варіант 1.10

1. У результаті експериментальних визначень швидкості взаємодії метану і водяної пари отримані такі дані:

$t, ^\circ\text{C}$	700	750	800	948	1000	1050
$k, \text{ л/моль} \cdot \text{с}$	$1,40 \cdot 10^{-5}$	$2,80 \cdot 10^{-5}$	$1,40 \cdot 10^{-4}$	$1,20 \cdot 10^{-2}$	$1,80 \cdot 10^{-2}$	$2,40 \cdot 10^{-2}$

Визначте енергію активації, ентропію і ентальпію активації, передекспоненціальний множник реакції. Якою буде константа швидкості за температури 900 °С?

2. Дві реакції однакового порядку мають рівні енергії активації, але їх ентропії активації розрізняються на 12 одиниць. Розрахуйте відношення їх констант швидкостей за температури 300 К.

Варіант 1.11

1. Для реакції фенолу з епіхлоргідрином отримані такі дані:

$t, ^\circ\text{C}$	80	90	100
$k \cdot 10^6, \text{ л/моль} \cdot \text{с}$	2,05	4,10	8,47

Визначте енергію активації, ентропію і ентальпію активації, передекспоненціальний множник реакції. Розрахуйте константу швидкості реакції за температури 110 °С і температурний коефіцієнт.

2. Передекспоненціальний множник реакції дорівнює $5,62 \cdot 10^4$ л/моль·с. Обчисліть ентропію активації за температури 100 °С.

Варіант 1.12

1. Для реакції 3-метилфенолу з епіхлоргідрином отримані такі дані:

$t, ^\circ\text{C}$	80	90	100
$k \cdot 10^6, \text{ л/моль} \cdot \text{с}$	3,70	7,78	15,8

Визначте енергію активації, ентропію і ентальпію активації, передекспоненціальний множник. Розрахуйте константу швидкості реакції за температури 70 °С і температурний коефіцієнт.

2. Дві реакції однакового порядку мають рівні енергії активації, але їх ентропії активації розрізняються на 30 одиниць. Розрахуйте відношення констант швидкості за температури 200 °С.

Варіант 1.13

1. Для реакції 3-метилбензойної кислоти з епіхлоргідрином отримані такі дані:

$t, ^\circ\text{C}$	30	40	50	60	70	80
$k \cdot 10^6, \text{ с}^{-1}$	0,236	0,577	1,44	3,12	7,63	20,2

Розрахуйте енергію активації, ентропію і ентальпію активації, передекспоненціальний множник і температурний коефіцієнт. Якою буде константа швидкості за температури 90 °С?

2. Дві реакції однакового порядку мають однакові передекспоненціальні множники, але їх енергії активації розрізняються на 18 ккал/моль. Розрахуйте відношення їх констант швидкості за температури 250 °С.

4.3 Завдання для навчально-наукової роботи

Виходячи з експериментальних даних табл. 4.1–4.40, розрахуйте константи швидкості, які спостерігаються (k_0), некаталітичні (k_n), каталітичні (k_k) та активаційні параметри (E_a , A , ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger , ΔG^\ddagger) реакції:

1) триметилоцтової кислоти з хлорметилоксираном у присутності тетраетиламоній броміду (табл. 4.1, 4.2);

2) триметилоцтової кислоти з хлорметилоксираном у присутності N,N-диметиланіліну (табл. 4.3);

3) нонанової кислоти з хлорметилоксираном у присутності тетраетиламоній броміду (табл. 4.4);

4) нонанової кислоти з хлорметилоксираном у присутності N,N-диметиланіліну (табл. 4.5);

5) ізомасляної кислоти з ЕХГ у присутності тетраетиламоній броміду (табл. 4.6);

6) ізомасляної кислоти з ЕХГ у присутності N,N-диметиланіліну (табл. 4.7);

- 7) масляної кислоти з ЕХГ у присутності тетраетиламоній броміду (табл. 4.8);
- 8) пропіонової кислоти з ЕХГ у присутності тетраетиламоній броміду (табл. 4.9);
- 9) пропіонової кислоти з ЕХГ у присутності N,N-диметиланіліну (табл. 4.10);
- 10) фенілоцтової кислоти з хлорметилоксираном у присутності тетраетиламоній броміду (табл. 4.11);
- 11) фенілоцтової кислоти з ЕХГ у присутності N,N-диметиланіліну (табл. 4.12);
- 12) етоксіоцтової кислоти з хлорметилоксираном у присутності тетраетиламоній броміду (табл. 4.13);
- 13) етоксіоцтової кислоти з ЕХГ у присутності N,N-диметиланіліну (табл. 4.14);
- 14) феноксіоцтової кислоти з хлорметилоксираном у присутності тетраетиламоній броміду (табл. 4.15);
- 15) феноксіоцтової кислоти з хлорметилоксираном у присутності N,N-диметиланіліну (табл. 4.16);
- 16) хлороцтової кислоти з ЕХГ у присутності тетраетиламоній броміду (табл. 4.17);
- 17) ціаноцтової кислоти з ЕХГ у присутності тетраетиламоній броміду (табл. 4.18);
- 18) ціаноцтової кислоти з ЕХГ у присутності N,N-диметиланіліну (табл. 4.19);
- 19) оцтової кислоти з хлорметилоксираном у присутності тетраетиламоній хлориду (табл. 4.20);
- 20) оцтової кислоти з хлорметилоксираном у присутності тетраетиламоній броміду (табл. 4.21, 4.22);
- 21) оцтової кислоти з хлорметилоксираном у присутності тетраетиламоній йодиду (табл. 4.23, 4.24);
- 22) оцтової кислоти з хлорметилоксираном у присутності тетра-*n*-бутиламоній йодиду (табл. 4.25);
- 23) оцтової кислоти з ЕХГ у присутності триетиламіну (табл. 4.26, 4.27);
- 24) оцтової кислоти з ЕХГ у присутності три-*n*-бутиламіну (табл. 4.28);
- 25) оцтової кислоти з ЕХГ у присутності *p*-метилпіридину (табл. 4.29, 4.30);
- 26) оцтової кислоти з ЕХГ у присутності 4-CH₃O-Ph-N(CH₃)₂ (табл. 4.31, 4.32);
- 27) оцтової кислоти з ЕХГ у присутності піридину (табл. 4.33, 4.34);
- 28) оцтової кислоти з ЕХГ у присутності N,N-диметиланіліну (табл. 4.35, 4.36);
- 29) оцтової кислоти з ЕХГ у присутності 4-Br-Ph-N(CH₃)₂ (табл. 4.37, 4.38);
- 30) оцтової кислоти з ЕХГ у присутності 3-NO₂-Ph-N(CH₃)₂ (табл. 4.39, 4.40).

Таблиця 4.1 – Кінетика реакції триметилоцтової кислоти ($a = 0,170$ моль/л) з хлорметилоксира ном ($s = 12,52$ моль/л) у присутності тетраетиламоній броміду (b , моль/л) за температури $60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Час, с	Вихід, %	Час, с	Вихід, %
b = 0,005 моль/л		b = 0,00375 моль/л	
300	10,4	480	12,6
600	24,0	960	26,6
900	34,6	1 440	36,6
1 200	47,1	1 920	51,3
1 500	57,0	2 460	64,4
1 800	66,9	3 000	76,2
b = 0,0025 моль/л		b = 0,00125 моль/л	
720	12,1	900	7,95
1 440	27,4	1 800	15,3
2 160	40,5	2 700	22,7
2 880	52,6	3 600	33,2
3 600	64,7	4 500	41,7
4 320	73,5	5 400	50,1
		6 600	60,5

Таблиця 4.2 – Кінетика реакції триметилоцтової кислоти ($a = 0,170$ моль/л) з хлорметилоксираном ($s = 12,52$ моль/л) у присутності тетраетиламоній броміду ($b = 0,005$ моль/л)

Час, с	Вихід, %	Час, с	Вихід, %
30 °C		40 °C	
6 240	11,12	2 400	12,4
13 620	33,9	4 800	31,7
19 500	47,0	7 200	44,4
24 000	55,7	9 600	58,3
30 000	69,4	12 000	72,5
36 000	78,7	14 400	84,8
50 °C		60 °C	
900	12,8	300	10,4
1 800	31,7	600	24,0
2 700	46,7	900	34,6
3 600	60,4	1 200	47,1
4 500	74,8	1 500	56,9
5 400	85,7	1 800	66,9

Таблиця 4.3 – Кінетика реакції триметилоцтової кислоти ($a = 0,233$ моль/л) з хлорметилоксираном ($s = 12,38$ моль/л) у присутності N,N-диметиланіліну (b , моль/л) за температури $60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Час, с	Вихід, %	Час, с	Вихід, %
b = 0,005 моль/л		b = 0,00375 моль/л	
5 400	22,8	3 600	14,5
7 800	36,1	9 000	34,7
10 200	50,2	11 700	48,9
12 600	58,8	15 300	62,2
15 000	73,0	17 460	73,0
17 280	84,1	19 500	78,5
b = 0,0025 моль/л		b = 0,00125 моль/л	
3 600	10,7	4 800	14,6
7 200	22,3	9 000	26,2
10 800	36,9	13 200	37,3
14 400	48,5	16 800	46,8
18 000	64,4	20 700	54,5
21 600	74,7	24 600	65,2

Таблиця 4.4 – Кінетика реакції нонанової кислоти ($a = 0,192$ моль/л) з хлорметилоксираном ($s = 12,28$ моль/л) у присутності тетраетиламоній броміду (b , моль/л) за температури $60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Час, с	Вихід, %	Час, с	Вихід, %
b = 0,005 моль/л		b = 0,00375 моль/л	
2 400	15,5	1 200	12,6
3 600	33,2	2 400	18,8
4 800	54,1	3 600	32,5
5 100	59,9	4 800	45,5
6 000	70,8	6 000	56,7
7 200	85,9	7 200	65,7
		9 000	80,9
b = 0,0025 моль/л		b = 0,00125 моль/л	
1 800	13,7	2 700	1,06
3 600	22,7	5 220	11,5
5 400	34,6	8 100	19,8
7 200	47,3	10 800	31,0
9 000	57,0	13 620	36,8
10 800	67,1	16 200	44,8
12 600	78,3	18 900	55,6

Таблиця 4.5 – Кінетика реакції нонанової кислоти ($a = 0,198$ моль/л) з хлор-метилоксираном ($s = 12,36$ моль/л) у присутності N,N-диметиланіліну (b , моль/л) за температури $60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Час, с	Вихід, %	Час, с	Вихід, %
b = 0,005 моль/л		b = 0,00375 моль/л	
4 800	14,6	4 800	8,54
10 200	26,5	11 160	21,4
16 800	49,7	16 200	36,7
19 800	58,3	21 600	52,1
24 000	74,9	27 000	68,2
27 600	88,9	31 200	78,7
31 800	98,2	34 020	86,3
b = 0,0025 моль/л		b = 0,00125 моль/л	
7 800	10,9	7 320	7,87
14 400	24,6	14 520	17,1
2 100	39,7	21 600	30,3
28 800	56,8	25 200	39,4
36 180	74,4	30 720	48,4
39 600	83,6	49 680	84,1
43 200	84,9	54 660	91,3

Таблиця 4.6 – Кінетика реакції ізомасляної кислоти ($a = 0,195$ моль/л) з ЕХГ ($s = 12,52$ моль/л) у присутності тетраетиламоній броміду ($b = 0,005$ моль/л)

Час, с	Вихід, %	Час, с	Вихід, %
30 °C		40 °C	
26,5	9,33	4 800	12,3
38,2	23,5	9 600	23,8
35 100	37,8	14 400	38,7
47 566	48,0	19 200	50,2
61 260	62,4	24 000	62,5
72 900	68,5	28 800	75,1
50 °C		60 °C	
1 920	12,3	780	12,1
3 840		1 560	25,1
5 760		2 340	36,7
7 680	52,3	3 120	49,8
9 600	63,1	3 900	61,9
11 520	73,3	4 680	72,0

Таблиця 4.7 – Кінетика реакції ізомасляної кислоти ($a = 0,181$ моль/л) з ЕХГ ($s = 12,50$ моль/л) у присутності N,N-диметиланіліну (b , моль/л) за температури $60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Час, с	Вихід, %	Час, с	Вихід, %
$b = 0,005$ моль/л		$b = 0,00375$ моль/л	
3 360	14,6	4 440	15,8
6 300	27,8	7 620	27,9
9 600	42,6	10 920	39,6
12 600	56,2	14 700	54,1
15 900	70,4	18 600	67,5
19 320	86,2	23 400	85,1
$b = 0,0025$ моль/л		$b = 0,00125$ моль/л	
3 660	10,5	4 800	11,6
8 280	24,8	8 880	20,4
12 480	37,0	13 080	30,9
18 060	53,0	18 600	43,1
22 860	67,4	24 000	55,3
28 320	83,4	28 500	65,8

Таблиця 4.8 – Кінетика реакції масляної кислоти ($a = 0,205$ моль/л) з ЕХГ ($s = 12,47$ моль/л) у присутності тетраетиламоній броміду ($b = 0,005$ моль/л)

Час, с	Вихід, %	Час, с	Вихід, %
$30\text{ }^{\circ}\text{C}$		$40\text{ }^{\circ}\text{C}$	
27 000	18,8	7 200	13,7
34 200	22,5	14 400	27,9
54 000	34,5	21 600	41,7
70 380	46,5	28 800	53,8
86 400	57,6	36 000	68,3
104 400	66,1	43 200	78,8
$50\text{ }^{\circ}\text{C}$		$60\text{ }^{\circ}\text{C}$	
3600	17,3	1 205	14,9
7 200	33,8	2 400	29,2
10 800	51,9	3 600	43,5
15 780	73,1	4 800	56,4
18 000	84,1	6 000	65,9
21 600	95,6	7 200	80,2

Таблиця 4.9 – Кінетика реакції пропіонової кислоти ($a = 0,196$ моль/л) з ЕХГ ($s = 12,45$ моль/л) у присутності каталізатора тетраетиламоній броміду ($b = 0,005$ моль/л)

Час, с	Вихід, %	Час, с	Вихід, %
30 °C		40 °C	
18 000	12,1	9 000	14,9
25 200	16,9	18 240	30,7
51 540	34,5	27 000	45,1
76 740	48,6	36 000	60,3
126 000	79,9	47 100	78,7
		54 000	88,8
50 °C		60 °C	
2 520	11,8	1 800	19,8
4 800	22,1	2 700	28,7
7 200	33,3	3 600	36,5
10 560	48,6	4 500	46,3
13 020	59,5	6 300	64,4
14 400	66,4	7 200	73,0

Таблиця 4.10 – Кінетика реакції пропіонової кислоти ($a = 0,219$ моль/л) з ЕХГ ($s = 12,47$ моль/л) у присутності N,N-диметиланіліну (b , моль/л) за температури 60 °C

Час, с	Вихід, %	Час, с	Вихід, %
$b = 0,005$ моль/л		$b = 0,00375$ моль/л	
4 260	15,1	4 800	10,9
8 400	25,6	9 600	21,9
12 600	37,4	14 400	35,2
16 800	53,0	19 260	47,5
21 000	68,0	24 060	63,5
25 200	83,1	28 800	77,6
$b = 0,0025$ моль/л		$b = 0,00125$ моль/л	
5 400	10,9	6 000	9,58
9 060	16,5	12 000	15,5
16 200	28,8	18 540	24,7
25 200	48,0	32 880	44,8
29 700	58,9	40 560	55,3
34 200	66,7	46 800	62,3

Таблиця 4.11 – Кінетика реакції фенілоцтової кислоти ($a = 0,185$ моль/л) з хлорметилоксираном ($s = 12,52$ моль/л) у присутності тетраетиламоній броміду ($b = 0,005$ моль/л)

Час, с	Вихід, %	Час, с	Вихід, %
30 °С		40 °С	
25 380	16,1	9 000	16,9
51 960	32,7	21 000	37,7
79 200	49,1	30 600	52,8
100 800	62,0	36 360	62,4
127 800	77,9	44 100	76,6
151 200	92,1		
50 °С		60 °С	
3 780	17,1	1 200	13,1
5 400	23,8	2 400	24,8
7 200	32,4	3 600	35,8
9 120	40,9	4 800	47,4
10 980	49,1	6 000	59,4
13 500	59,5	7 260	70,4

Таблиця 4.12 – Кінетика реакції фенілоцтової кислоти ($a = 0,194$ моль/л) з ЕХГ ($s = 12,52$ моль/л) у присутності N,N-диметиланіліну ($b = 0,005$ моль/л) за температури 60 °С

Час, с	Вихід, %
3 600	13,2
7 200	25,1
10 800	38,5
14 400	52,9
18 000	69,6
21 600	83,2

Таблиця 4.13 – Кінетика реакції етоксіоцтової кислоти ($a = 0,199$ моль/л) з хлорметилоксираном ($s = 12,48$ моль/л) у присутності тетраетиламоній броміду ($b = 0,005$ моль/л)

Час, с	Вихід, %	Час, с	Вихід, %
30 °C		40 °C	
17 400	10,1	6 780	9,95
34 800	20,4	13 800	22,7
52 200	31,3	18 000	28,4
69 600	42,1	24 060	38,2
87 000	51,9	30 600	47,9
104 400	61,1	37 800	60,1
50 °C		60 °C	
2 700	10,5	1 500	18,1
5 400	20,7	3 000	35,0
8 100	33,3	4 200	48,6
10 860	43,5	5 400	65,2
13 560	53,7	6 600	79,9
16 200	63,7	7 800	92,1

Таблиця 4.14 – Кінетика реакції етоксіоцтової кислоти ($a = 0,187$ моль/л) з ЕХГ ($s = 12,52$ моль/л) у присутності N,N-диметиланіліну (b , моль/л) за температури 60 °C

Час, с	Вихід, %	Час, с	Вихід, %
$b = 0,005$ моль/л		$b = 0,00375$ моль/л	
3 600	15,0	4 800	15,0
7 200	28,3	9 600	31,6
10 800	43,3	14 400	44,9
14 400	58,3	19 200	61,5
18 000	72,7	24 000	78,6
21 600	87,7	27 000	86,6
$b = 0,0025$ моль/л		$b = 0,00125$ моль/л	
3 600	9,09	7 200	9,61
9 000	21,4	10 800	17,1
12 600	32,6	16 200	25,7
18 000	47,1	19 800	32,6
25 200	66,9	25 320	42,8
28 500	73,3	32 400	54,0
		36 660	62,0

Таблиця 4.15 – Кінетика реакції феноксиоцтової кислоти ($a = 0,190$ моль/л) з хлорметилоксираном ($s = 12,36$ моль/л) у присутності тетраетиламоній броміду ($b = 0,005$ моль/л)

Час, с	Вихід, %	Час, с	Вихід, %
30 °С		40 °С	
18 600	9,88	9 000	14,3
32 400	18,7	18 000	26,9
55 980	32,5	27 660	41,6
86 400	49,8	34 200	51,9
115 200	64,5	50 400	73,3
50 °С		60 °С	
2 700	11,6	1 200	10,5
5 400	21,6	2 400	21,4
9 000	34,2	3 660	31,8
12 600	46,9	4 800	42,2
16 200	60,4	6 000	51,7
		7 200	60,3
		8 400	69,2

Таблиця 4.16 – Кінетика реакції феноксиоцтової кислоти ($a = 0,201$ моль/л) з хлорметилоксираном ($s = 12,41$ моль/л) у присутності N,N-диметиланіліну (b , моль/л) за температури 60 °С

Час, с	Вихід, %	Час, с	Вихід, %
$b = 0,005$ моль/л		$b = 0,00375$ моль/л	
3 600	18,4	3 660	15,9
7 380	37,3	6 600	28,8
11 820	58,2	11 940	50,7
13 620	67,6	13 920	57,7
16 800	83,1	16 680	65,6
18 000	89,1	21 960	89,0
$b = 0,0025$ моль/л		$b = 0,00125$ моль/л	
4 200	13,9	9 600	19,9
8 400	26,8	14 400	28,8
12 600	38,8	19 200	36,3
16 800	51,7	24 000	44,3
21 000	62,2	28 800	51,2
24 300	71,6	36 000	65,6

Таблиця 4.17 – Кінетика реакції хлороцтової кислоти ($a = 0,170$ моль/л) з ЕХГ ($s = 12,38$ моль/л) у присутності тетраетиламоній броміду ($b = 0,005$ моль/л)

Час, с	Вихід, %	Час, с	Вихід, %
30 °C		40 °C	
25 500	16,1	7 200	13,2
52 800	33,3	14 400	25,8
93 600	60,5	21 600	35,1
111 900	70,6	28 800	48,6
144 000	90,7	36 000	62,4
50 °C		60 °C	
3 720	15,6	1 200	11,8
7 260	29,6	2 400	23,0
10 800	43,7	3 600	33,3
14 400	56,8	4800	47,5
18 000	75,7	6 000	58,6
		7 200	67,4

Таблиця 4.18 – Кінетика реакції ціаноцтової кислоти ($a = 0,176$ моль/л) з ЕХГ ($s = 12,51$ моль/л) у присутності тетраетиламоній броміду ($b = 0,005$ моль/л)

Час, с	Вихід, %	Час, с	Вихід, %
30 °C		40 °C	
33 600	25,1	7 560	13,6
50 400	37,0	14 400	30,6
67 920	50,4	21 600	47,7
83 400	62,0	28 800	65,4
100 800	74,8	36 000	76,5
110 400	81,5	44 760	91,4
50 °C		60 °C	
2 700	17,3	1 200	14,6
5 520	27,6	2 400	32,3
8 700	49,7	3 600	48,7
12 180	68,5	4 800	65,4
13 500	77,3	6 060	80,2
16 200	89,3	7 200	93,6

Таблиця 4.19 – Кінетика реакції цианоцтової кислоти ($a = 0,205$ моль/л) з ЕХГ ($s = 12,56$ моль/л) у присутності N,N-диметиланіліну (b , моль/л) за температури $60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Час, с	Вихід, %	Час, с	Вихід, %
$b = 0,005$ моль/л		$b = 0,00375$ моль/л	
1 200	14,6	1 800	10,2
2 400	32,3	3 600	21,2
3 600	48,7	5 400	35,0
4 800	65,4	7 200	45,9
6 060	80,2	9 000	56,3
7 200	93,6	10 800	67,7
		12 600	76,6
$b = 0,0025$ моль/л		$b = 0,00125$ моль/л	
2 610	9,40	3 600	11,9
5 400	24,1	7 380	22,7
7 980	36,0	10 860	31,7
10 800	49,0	15 120	41,4
13 500	58,4	18 300	49,9
16 200	72,1	21 600	54,9
18 900	79,4	25 200	63,6

Таблиця 4.20 – Кінетика реакції оцтової кислоти ($a = 0,197$ моль/л) з хлор-метилоксираном ($s = 12,51\text{--}12,59$ моль/л) у присутності тетраетиламоній хлориду ($b = 0,005$ моль/л)

Час, с	Вихід, %	Час, с	Вихід, %
$30\text{ }^{\circ}\text{C}$		$40\text{ }^{\circ}\text{C}$	
28 800	7,33	16 200	15,7
58 080	18,0	33 120	32,0
84 000	25,3	46 800	41,3
118 320	34,0	54 540	48,0
144 000	42,7	66 000	55,7
201 600	64,3	75 600	65,3
237 600	74,0		
$50\text{ }^{\circ}\text{C}$		$60\text{ }^{\circ}\text{C}$	
7 560	16,6	3 000	15,4
14 880	30,4	6 000	33,0
23 160	47,1	9 000	48,6
29 100	56,9	12 000	63,1
37 500	75,2	14 400	74,5

Таблиця 4.21 – Кінетика реакції оцтової кислоти ($a = 0,198$ моль/л) з хлор-метилоксираном ($s = 12,55$ моль/л) у присутності тетраетиламоній броміду ($b = 0,005$ моль/л)

Час, с	Вихід, %	Час, с	Вихід, %
30 °C		40 °C	
27 000	12,8	14 400	17,9
57 600	26,8	21 600	25,8
86 600	39,5	36 000	42,4
118 800	54,8	50 400	59,6
152 160	68,7	59 400	69,5
50 °C		60 °C	
3 600	11,8	3 000	23,6
7 200	23,6	4 500	35,4
10 920	36,7	6 000	45,9
15 660	50,3	7 500	57,3
22 080	70,9	9 000	66,9

Таблиця 4.22 – Кінетика реакції оцтової кислоти ($a = 0,198$ моль/л) з хлор-метилоксираном ($s = 12,55$ – $12,63$ моль/л) у присутності тетраетиламоній броміду (b , моль/л) за температури 60 °C

Час, с	Вихід, %	Час, с	Вихід, %
$b = 0,005$ моль/л		$b = 0,00375$ моль/л	
3 000	23,6	2 700	16,6
4 500	35,4	5 400	29,8
6 000	45,9	8 400	44,4
7 500	57,3	11 400	61,2
9 000	66,9	14 700	75,2
$b = 0,0025$ моль/л		$b = 0,00125$ моль/л	
4 200	15,3	4 800	7,59
8 400	31,5	10 800	18,4
12 600	44,7	16 200	28,2
16 800	59,3	23 400	39,3
21 000	74,2	30 600	48,7
		50 400	80,5

Таблиця 4.23 – Кінетика реакції оцтової кислоти ($a = 0,201$ моль/л) з хлор-метилоксираном ($s = 12,57$ моль/л) у присутності тетраетиламоній йодиду ($b = 0,005$ моль/л)

Час, с	Вихід, %	Час, с	Вихід, %
30 °С		40 °С	
28 800	12,9	10 800	14,1
57 660	26,3	21 600	26,9
86 400	37,4	32 400	39,8
108 000	47,4	43 200	51,3
144 000	62,8	54 000	62,8
		64 800	75,6
50 °С		60 °С	
4 200	13,1	2 400	17,9
8 400	24,9	4 800	34,0
12 600	37,8	7 200	51,4
16 800	48,9	9 600	69,5
19 800	57,7	12 000	84,9
22 800	65,8		

Таблиця 4.24 – Кінетика реакції оцтової кислоти ($a = 0,201$ моль/л) з хлор-метилоксираном ($s = 12,57$ моль/л) у присутності тетраетиламоній йодиду (b , моль/л) за температури 60 °С

Час, с	Вихід, %	Час, с	Вихід, %
$b = 0,005$ моль/л		$b = 0,00375$ моль/л	
2 400	17,9	3 000	16,6
4 800	34,0	6 000	32,3
7 200	51,4	9 000	48,1
9 600	69,5	12 000	63,5
12 000	84,9	15 000	80,4
$b = 0,0025$ моль/л		$b = 0,00125$ моль/л	
3 600	13,7	5 700	12,4
7 200	27,2	11 400	23,5
10 800	39,4	17 100	36,1
14 400	52,9	22 800	46,5
18 000	66,2	28 500	58,1
21 600	79,3	34 200	70,2

Таблиця 4.25 – Кінетика реакції оцтової кислоти ($a = 0,197$ моль/л) з хлор-метилоксираном ($s = 12,59$ моль/л) у присутності тетра-*n*-бутиламоній йодиду ($b = 0,005$ моль/л)

Час, с	Вихід, %	Час, с	Вихід, %
30 °C		40 °C	
87 300	36,2	9 000	13,3
118 800	51,0	18 060	24,0
144 000	62,8	34 560	43,9
174 600	75,5	36 000	46,4
		43 140	53,6
		52 200	63,8
50 °C		60 °C	
8 400	24,0	4 810	36,2
12 600	36,2	6 600	49,0
18 180	57,7	9 720	73,0
21 600	68,4	12 000	91,8

Таблиця 4.26 – Кінетика реакції оцтової кислоти ($a = 0,203$ моль/л) з ЕХГ ($s = 12,48$ моль/л) у присутності триетиламіну ($b = 0,005$ моль/л)

Час, с	Вихід, %	Час, с	Вихід, %
30 °C		40 °C	
28 800	8,97	14 400	16,4
64 800	19,7	28 800	30,8
97 440	29,8	44 850	44,4
129 600	39,2	57 600	54,2
165 660	50,9	73 800	65,2
201 660	60,3	87 240	81,5
50 °C		60 °C	
4 800	13,5	1 800	12,5
9 600	25,2	3 600	24,3
14 400	37,3	5 400	32,4
19 260	47,7	8 100	47,3
24 180	59,0	9 910	58,1
28 800	69,8	11 700	70,1

Таблиця 4.27 – Кінетика реакції оцтової кислоти ($a = 0,203$ моль/л) з ЕХГ ($s = 12,48$ моль/л) у присутності триетиламіну (b , моль/л) за температури $60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Час, с	Вихід, %	Час, с	Вихід, %
b = 0,005 моль/л		b = 0,00375 моль/л	
1 800	12,5	2 820	14,7
3 600	24,3	5 400	26,7
5 400	32,4	8 100	39,3
8 100	47,3	10 800	49,7
9 910	58,1	13 800	67,0
11 700	70,1	16 500	76,3
b = 0,0025 моль/л		b = 0,00125 моль/л	
3 600	8,67	12 600	15,5
7 200	18,0	18 900	22,9
10 920	27,7	25 200	33,0
15 180	39,3	31 500	41,8
18 480	47,0	37 500	49,9
23 250	60,0	46 800	62,0

Таблиця 4.28 – Кінетика реакції оцтової кислоти ($a = 0,185$ моль/л) з ЕХГ ($s = 12,60$ моль/л) у присутності три-*n*-бутиламіну ($b = 0,005$ моль/л)

Час, с	Вихід, %	Час, с	Вихід, %
30 $^{\circ}\text{C}$		40 $^{\circ}\text{C}$	
50 640	6,19	25 200	15,3
72 000	10,4	43 380	26,2
108 000	16,4	87 000	48,0
180 000	25,9	106 020	59,6
220 980	32,2	134 280	77,5
324 000	49,4		
396 000	60,3		
50 $^{\circ}\text{C}$		60 $^{\circ}\text{C}$	
10 800	18,1	3 600	16,0
22 320	37,1	7 860	32,5
44 040	70,4	10 800	44,8
33 360	57,1	14 400	61,0
56 700	90,3	18 240	74,3
		21 600	88,8

Таблиця 4.29 – Кінетика реакції оцтової кислоти ($a = 0,197$ моль/л) з ЕХГ ($s = 12,61$ моль/л) у присутності 4- $\text{CH}_3\text{-Pu}$ (b , моль/л) ($b = 0,005$ моль/л)

Час, с	Вихід, %	Час, с	Вихід, %
30 °С		40 °С	
43 380	10,9	16 800	12,2
72 000	20,3	32 400	21,9
144 720	38,6	48 600	32,3
180 600	47,1	64 800	42,9
225 000	57,6	81 060	53,6
244 800	64,1	99 780	64,7
50 °С		60 °С	
6600	10,5	3 000	14,2
13 260	23,3	5 700	25,6
19 800	34,7	8 520	36,7
26 520	44,7	11 100	45,1
31 200	52,1	13 800	56,8
37 800	62,3	16 200	64,8

Таблиця 4.30 – Кінетика реакції оцтової кислоти ($a = 0,197\text{-}0,203$ моль/л) з ЕХГ ($s = 12,48$ моль/л) у присутності 4- $\text{CH}_3\text{-Pu}$ (b , моль/л) за температури 60 °С

Час, с	Вихід, %	Час, с	Вихід, %
$b = 0,005$ моль/л		$b = 0,00375$ моль/л	
3 000	14,2	3 900	13,3
5 700	25,6	7 800	25,8
8 520	36,7	11 100	35,8
11 100	45,1	14 400	45,1
13 800	56,8	19 500	60,3
16 200	64,8	22 140	68,5
$b = 0,0025$ моль/л		$b = 0,00125$ моль/л	
6 060	14,7	6 900	10,3
11 100	25,8	12 600	20,0
16 200	36,4	25 200	37,3
21 600	47,3	32 400	45,8
25 200	54,5	40 500	56,9
28 800	60,9	50 400	69,9

Таблиця 4.31 – Кінетика реакції оцтової кислоти ($a = 0,197$ моль/л) з ЕХГ ($s = 12,58$ моль/л) у присутності $4\text{-CH}_3\text{O-Ph-N(CH}_3)_2$ ($b = 0,005$ моль/л)

Час, с	Вихід, %	Час, с	Вихід, %
30 °С		40 °С	
46 800	12,4	16 800	11,7
86 400	22,6	33 600	22,3
137 400	34,3	50 400	34,3
172 800	43,4	67 200	45,2
219 600	53,4	84 000	53,4
259 200	62,1	103 500	65,2
50 °С		60 °С	
5 400	7,87	4 200	14,2
13 800	21,3	7 860	28,0
20 760	32,7	11 400	41,0
27 600	43,1	15 000	54,8
33 000	49,1	17 400	62,8
43 320	64,5	20 400	73,1

Таблиця 4.32 – Кінетика реакції оцтової кислоти ($a = 0,197\text{--}0,200$ моль/л) з ЕХГ ($s = 12,61$ моль/л) у присутності $4\text{-CH}_3\text{O-Ph-N(CH}_3)_2$ (b , моль/л) за температури 60 °С

Час, с	Вихід, %	Час, с	Вихід, %
$b = 0,005$ моль/л		$b = 0,00375$ моль/л	
4 200	14,2	4 800	10,8
7 860	28,0	9 600	24,6
11 400	41,0	14 400	39,7
15 000	54,8	18 000	48,5
17 400	62,8	21 600	59,3
20 400	73,1	25 200	67,4
$b = 0,0025$ моль/л		$b = 0,00125$ моль/л	
6 000	9,77	6 900	7,08
12 000	23,6	15 600	17,5
18 000	33,0	24 900	28,6
24 000	45,1	31 200	34,4
31 800	61,6	39 000	42,8
37 200	71,6	46 800	52,5
		54 000	61,0

Таблиця 4.33 – Кінетика реакції оцтової кислоти ($a = 0,192$ моль/л) з ЕХГ ($s = 12,62$ моль/л) у присутності Pu ($b = 0,005$ моль/л)

Час, с	Вихід, %	Час, с	Вихід, %
30 °С		40 °С	
32 400	7,03	10 800	7,80
66 780	18,8	21 840	14,4
97 380	26,2	43 200	28,4
163 500	41,4	54 240	36,7
195 000	50,0	70 200	45,0
234 000	60,6	84 600	55,2
		99 000	64,9
50 °С		60 °С	
4 500	7,19	2 400	8,00
9 000	15,2	4 800	19,0
16 320	28,3	7 200	26,0
18 000	31,3	9 600	34,3
22 800	38,4	12 000	44,0
27 300	46,1	14 400	53,0
36 000	60,5	16 800	61,3

Таблиця 4.34 – Кінетика реакції оцтової кислоти ($a = 0,192-0,199$ моль/л) з ЕХГ ($s = 12,57$ моль/л) у присутності Pu (b , моль/л) за температури 60 °С

Час, с	Вихід, %	Час, с	Вихід, %
$b = 0,005$ моль/л		$b = 0,00375$ моль/л	
2 400	8,00	3 900	10,6
4 800	19,0	7 800	23,2
7 200	26,0	11 700	33,0
9 600	34,3	15 660	45,4
12 000	44,0	19 500	56,6
14 400	53,0	23 400	68,4
16 800	61,3		
$b = 0,0025$ моль/л		$b = 0,00125$ моль/л	
6 300	13,0	7 320	12,6
12 000	28,0	14 400	22,4
18 000	40,0	21 600	30,7
24 000	52,7	28 800	37,4
30 000	63,3	36 600	47,6
36 000	74,9	43 200	54,8
		50 400	63,3

Таблиця 4.35 – Кінетика реакції оцтової кислоти ($a = 0,200$ моль/л) з ЕХГ ($s = 12,57$ моль/л) у присутності N,N-диметиланіліну ($b = 0,005$ моль/л)

Час, с	Вихід, %	Час, с	Вихід, %
30 °С		40 °С	
38 340	8,66	19 860	10,2
95 220	19,3	39 720	18,3
172 800	36,3	60 720	30,1
207 240	44,1	79 200	38,6
252 000	55,6	102 600	53,0
309 600	67,3	118 800	62,8
50 °С		60 °С	
7 800	8,86	4 260	11,5
16 320	19,3	8 400	19,2
23 940	27,5	16 800	42,7
33 060	39,9	21 000	52,0
43 200	53,6	25 620	65,9
48 600	61,5		

Таблиця 4.36 – Кінетика реакції оцтової кислоти ($a = 0,200$ – $0,210$ моль/л) з ЕХГ ($s = 12,57$ моль/л) у присутності N,N-диметиланіліну (b , моль/л) за температури 60 °С

Час, с	Вихід, %	Час, с	Вихід, %
$b = 0,005$ моль/л		$b = 0,00375$ моль/л	
4 260	11,5	4 800	11,2
8 400	19,2	10 200	20,5
16 800	42,7	14 400	28,5
21 000	52,0	19 260	39,6
25 620	65,9	24 120	52,3
		28 980	62,6
$b = 0,0025$ моль/л		$b = 0,00125$ моль/л	
7 200	13,8	9 000	10,9
16 380	26,3	18 000	20,8
21 600	35,3	27 180	33,7
29 100	50,5	36 360	41,9
36 300	63,3	45 000	56,2
43 200	75,5	54 000	64,7

Таблиця 4.37 – Кінетика реакції оцтової кислоти ($a = 0,210$ моль/л) з ЕХГ ($s = 12,59$ моль/л) у присутності 4-Br-Ph-N(CH₃)₂ ($b = 0,005$ моль/л)

Час, с	Вихід, %	Час, с	Вихід, %
30 °С		40 °С	
46 800	5,60	72 000	20,5
93 600	11,5	90 000	27,0
162 000	19,5	38 100	12,1
259 200	31,0	144 600	48,6
334 800	43,1	195 900	61,6
460 800	60,4	225 000	72,1
50 °С		60 °С	
14 460	11,2	7 200	12,1
28 800	19,2	15 240	18,9
45 000	30,4	20 400	28,5
57 600	42,7	34 260	50,2
75 600	52,6	37 800	53,9
86 400	61,6	49 020	72,5
100 800	72,1		

Таблиця 4.38 – Кінетика реакції оцтової кислоти ($a = 0,210-0,220$ моль/л) з ЕХГ ($s = 12,59$ моль/л) у присутності 4-Br-Ph-N(CH₃)₂ (b , моль/л) за температури 60 °С

Час, с	Вихід, %	Час, с	Вихід, %
$b = 0,005$ моль/л		$b = 0,00375$ моль/л	
7 200	12,1	12 600	15,7
15 240	18,9	25 200	30,4
20 400	28,5	30 600	33,7
34 260	50,2	37 800	45,4
37 800	53,9	44 400	49,9
49 020	72,5	50 400	61,0
$b = 0,0025$ моль/л		$b = 0,00125$ моль/л	
16 200	16,3	12 600	8,50
32 400	28,6	25 800	18,1
39 600	35,5	48 180	34,3
48 600	43,9	68 400	51,4
56 700	49,6	75 600	55,9
64 860	60,7	90 000	64,3

Таблиця 4.39 – Кінетика реакції оцтової кислоти ($a = 0,210$ моль/л) з ЕХГ ($s = 12,54$ моль/л) у присутності 3-NO₂-Ph-N(CH₃)₂ ($b = 0,005$ моль/л)

Час, с	Вихід, %	Час, с	Вихід, %
40 °C		50 °C	
97 200	6,97	43 200	11,1
212 400	24,6	72 000	12,9
280 860	36,5	108 000	24,3
367 200	44,1	144 000	29,9
453 600	54,7	181 200	41,9
540 000	67,3	234 000	54,1
60 °C		70 °C	
21 600	8,23	15 600	10,7
39 600	11,4	31 200	22,1
57 600	23,0	46 800	43,1
93 600	37,8	62 400	52,9
115 200	50,0	72 000	65,4
144 360	66,6	81 060	81,2
80 °C			
18 000	27,1		
26 160	40,9		
32 400	54,4		
46 800	75,3		

Таблиця 4.40 – Кінетика реакції оцтової кислоти ($a = 0,210$ моль/л) з ЕХГ ($s = 12,54$ моль/л) у присутності 3-NO₂-Ph-N(CH₃)₂ (b , моль/л) за температури 60 °C

Час, с	Вихід, %	Час, с	Вихід, %
$b = 0,005$ моль/л		$b = 0,00375$ моль/л	
21 600	8,23	39 600	11,2
39 600	11,4	79 200	23,1
57 600	23,0	119 400	36,5
93 600	37,8	158 400	48,2
115 200	50,0	182 700	56,9
144 360	66,6	222 300	67,9
$b = 0,0025$ моль/л		$b = 0,00125$ моль/л	
44 700	9,80	61 200	8,23
100 800	23,3	151 200	23,0
138 000	34,3	244 800	40,9
199 800	52,5	289 800	45,0
231 000	59,8	369 600	61,7
281 400	69,0	432 000	68,3

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Пурмаль А. П. А, Б, В... химической кинетики. М. : Академкнига, 2004. 280 с.
2. Романовский Б. В. Основы химической кинетики. М. : Экзамен; 2006. 415 с.
3. Кинетика химических реакций / И. А. Семиохин [и др.]. М. : Изд-во МГУ, 1995. 352 с.
4. Основы физической химии / В. В. Еремин [и др.]. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. Т. 1. 320 с.
5. Основы физической химии / В. В. Еремин [и др.]. М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. Т. 2. 263 с.
6. Еремин Е. Н. Основы химической кинетики. М. : ВШ, 1976. 424 с.
7. Мельников М. Я. Практическая химическая кинетика. М. : Изд-во МГУ, 2006. 592 с.
8. Исаакс Н. Практикум по физической органической химии. М. : Мир, 1972. 292 с.
9. Эмануэль Н. М. Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М. : Высшая школа, 1984. 463 с.
10. Кнорре Д. Г., Крылова Л. Ф., Музыкантов В. С, Физическая химия. М. : Высшая школа, 1990. 416 с.
11. Днепровский А. С., Темникова Т. И. Теоретические основы органической химии. Л. : Химия, 1991. 558 с.
12. Физико-химические методы анализа / А. К. Бабко [и др.]. М. : Высшая школа, 1968. 170 с.
13. Стромберг А. Г., Семченко Д. П. Физическая химия. М., 2001. 527 с.
14. Денисов Е. Т. Кинетика гомогенных химических реакций. М. : Высшая школа, 1988. 392 с.
15. Дженкс Л. Уравнение Гаммета. М. : Мир, 1977. 240 с.
16. Гаммет Л. Основы физической органической химии. М. : Мир, 1972. 457 с.
17. Жданов Ю. А., Минкин В. И. Корреляционный анализ в органической химии. Ростов н/Д. : Изд-во Ростовского университета, 1966. 14 с.
18. Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций. Л. : Химия, 1977. 360 с.
19. Баталин Г. И. Сборник примеров и задач по физической химии. К. : КГУ, 1960. С. 314–367.
20. Лабовиц Л., Арнс Дж. Задачи по физической химии с решениями. М. : Мир, 1972. С. 127–151, 367–395.
21. Математическая статистика / В. Б. Горяинов [и др.]. М. : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2001. 424 с.
22. Швед Е. Н., Синельникова М. А., Беспалько Ю. Н. Кинетика органических реакций. Кинетика сложных реакций. Лабораторный практикум (для студентов специальности «Химия»). Донецк : ДонНУ, 2011. 71 с.

ДЛЯ ПОДАТК

ДЛЯ ПОДАТК

Навчальне видання

Швед Олена Миколаївна

ЗАКОНОМІРНОСТІ ПЕРЕБІГУ ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ: ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ

Навчальний посібник

Редактор Л. О. Серікова
Технічний редактор О. К. Гомон

Підписано до друку 02.10.2018 р.
Формат 60×84/16. Папір офсетний.
Друк – цифровий. Умовн. друк. арк. 3,72
Тираж 40 прим. Зам. № 57

Донецький національний університет імені Василя Стуса
21021, м. Вінниця, вул. 600-річчя, 21.
Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи
до Державного реєстру
серія ДК № 5945 від 15.01.2018 р.