

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ
ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ ВАСЫЛЯ СТУСА
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Е. Н. Швед, Ю. Н. Беспалько, М. А. Синельникова

КИНЕТИКА ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Учебное пособие

Винница
ДонНУ имени Василя Стуса
2016

УДК 544.4(075.8)

ББК Г54я73

Составители:

*Е. Н. Швед, д-р. хим. наук, доц.,
Ю. Н. Беспалько, канд. хим. наук, доц.,
М. А. Синельникова, старш. преп.*

Ответственный за выпуск:

И. В. Шпанько, д-р хим. наук, проф.

Рецензенты:

*Г. М. Розанцев, д-р хим. наук, проф.
А. Н. Шендрик, д-р хим. наук, проф.*

*Утверждено на заседании ученого совета
химического факультета ДонНУ
(протокол № 9 от 15.04.2016 г.)*

ШЗ4 Кинетика органических реакций: учебное пособие / сост.:
Е. Н. Швед, Ю. Н. Беспалько, М. А. Синельникова. – Винница:
ДонНУ имени Василя Стуса, 2016. – 87 с.

В учебном пособии приведена программа курса «Кинетика органических реакций», рассмотрены основополагающие разделы химической кинетики, а именно кинетика реакций простых порядков, методы определения порядков реакции, методы измерения скорости реакции. Учебный материал по каждому разделу включает лекции, примеры решения задач, варианты заданий для самостоятельной работы.

Пособие предназначено для студентов вузов, школьников, которые углубленно изучают отдельные разделы физической химии, а также будет полезным для преподавателей, аспирантов, научных работников.

УДК 544.4(075.8)

ББК Г54я73

© Швед Е. Н., 2016

© Беспалько Ю. Н., 2016

© Синельникова М. А., 2016

© ДонНУ, 2016

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1. ПРОГРАММА КУРСА	5
2. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ	8
2.1 Скорость реакции	8
2.2 Основной закон кинетики. Влияние концентрации на скорость реакции	9
2.3 Молекулярность	12
2.4 Кинетическая классификация химических реакций	14
2.5 Кинетические кривые. Типы кинетических кривых	19
3. КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ ПРОСТЫХ ПОРЯДКОВ	25
3.1 Реакции первого порядка	25
3.2 Реакции второго порядка	34
3.3 Реакции n-го порядка	40
4. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ	42
4.1 Соотношение между физическими свойствами и концентрациями	42
4.2 Манометрический метод	46
4.3 Кондуктометрический метод	52
4.4 Спектрометрический метод	55
4.5 Дилатометрический метод	57
5. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРЯДКА РЕАКЦИИ	59
6. ЗАДАЧИ	67
6.1 Методические указания к решению задач	67
6.2 Задания для самостоятельной работы	76
СПИСОК РЕКОМЕНДОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	85

ВВЕДЕНИЕ

Химическая кинетика изучает превращение веществ как процесс, протекающий во времени, а также закономерности, определяющие направление и скорость этого превращения, его механизм. Эта научная дисциплина решает следующие основные задачи:

- изучение закономерностей протекания реакции во времени и установление эмпирической связи между скоростью процесса и условиями его проведения;
- выяснение механизма кинетического процесса, т. е. установление последовательности простых химических реакций, составляющих процесс;
- связь между строением химических соединений и их реакционной способностью, установление зависимостей между кинетическими характеристиками веществ и их свойствами;
- использование методов квантовой химии и статистической физики для расчета констант скорости химических реакций, расчет констант скорости элементарных реакций и количественное описание кинетики сложных реакций.

Именно поэтому изучение кинетики органических реакций является одной из важнейших составляющих дисциплины «Органическая химия», позволяющих составить правильное понимание логической цепочки «строение—реакционная способность—свойства». Предлагаемое учебное пособие обобщает многолетний опыт преподавания химической кинетики на кафедре органической химии Донецкого национального университета. Это второе издание пособия. По сравнению с предыдущим изданием пособие значительно переработано и дополнено. В первую очередь это касается теоретического материала: если в первом издании был изложен только тот материал, который необходим для решения задач, то теперь теоретические разделы приобрели самостоятельный характер.

1. ПРОГРАММА КУРСА

Введение. Типы реагирующих частиц: молекулы, атомы, ионы, радикалы, ион-радикалы, комплексы. Промежуточный продукт. Переходные состояния.

Основные понятия химической кинетики. Скорость реакции. Замкнутая система. Открытая система. Основной закон кинетики. Влияние концентрации на скорость реакции. Кинетическое уравнение скорости реакции. Константа скорости реакции. Порядок реакции. Молекулярность. Элементарная реакция.

Кинетические кривые. Уравнение кинетической кривой.

Кинетическая классификация химических реакций: по признаку порядка; простые и сложные реакции; по принципу перераспределения электронов и химических связей (гомолитические, окислительно-восстановительные, гетеролитические, синхронные реакции); по признаку физического воздействия на систему (термическая, фотохимическая, электрохимическая, механическая реакции); по фазовому состоянию (гомофазная, гетерофазная реакции); по признаку участвующего реагента (реакции: молекулярная, радикальная, ионная, возбужденных молекул, сольватированного электрона); по скорости реакции (медленные и быстрые реакции).

Кинетика реакций простых порядков. Применение основного закона кинетики к простым односторонним реакциям. Реакции первого порядка. Дифференциальное, интегральное, экспоненциальное уравнения. Кинетическая кривая, инвариантность, средняя продолжительность жизни молекул. Реакции второго порядка. Дифференциальное, интегральное уравнения. Кинетическая кривая, её инвариантность. Реакции третьего порядка.

Методы измерения скорости и определения порядка реакции. Методы измерения скорости реакций. Химические и физические методы. Соотношение между физическими свойствами вещества и его концентрацией. Манометрический, кондуктометрический, спектрометрический, дилатометрический методы.

Методы определения порядка реакции: метод постоянства констант, по линейному выражению концентрации от времени; по зависимости периода полупревращения от начальной концентрации; метод Вант-Гоффа; метод Паулла, метод Нойса–Оствальда.

Влияние температуры на скорость реакции. Зависимость скорости реакции от температуры. Температурный коэффициент. Правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса. Теория активированного комплекса. Уравнение

Эйринга–Поляни. Теория столкновений. Сравнение уравнений Аррениуса, Эйринга–Поляни, теории столкновений. Физический смысл энтропии активации и энергии активации. Формы аррениусовских графиков.

Влияние растворителя на скорость реакции. Зависимость скорости реакции от природы растворителя. Основные положения. Сольватирующая способность растворителей. Типы молекулярных взаимодействий в растворах: неспецифическое (ориентационное, индукционное, дисперсное) и специфическое взаимодействие. Физические константы растворителей: диэлектрическая проницаемость (уравнение Клаузиуса–Мозотти–Дебая), полярность, электрофильность, нуклеофильность. Классификация растворителей. Учет влияния среды, основанный на рассмотрении диэлектрической проницаемости. Удельная и молярная рефракции. Уравнение Клаузиуса–Мозотти. Молярная поляризуемость. Зависимость Кирквуда. Эмпирический подход, основанный на рассмотрении нуклеофильно-электрофильных свойств растворителя. Донорные и акцепторные числа. Корреляции между донорными (акцепторными) числами и другими шкалами. Сравнительная шкала донорной и акцепторной способности. Корреляционные уравнения, описывающие влияние среды на скорость реакции. Уравнение Коппеля–Пальма.

Медленные и быстрые реакции. Классификация. Теория быстрых реакций. Методы изучения быстрых реакций: конкурирующие реакции, метод остановки реакции при низких температурах, струевые, импульсные, релаксационные, ЯМР, ЭПР.

Кинетика сложных реакций: обратимые, параллельные, последовательные, каталитические, фотохимические, сопряженные, цепные. Принципы изучения сложных реакций. Принцип независимости отдельных стадий сложных реакций. Лимитирующая стадия. Приближенные методы химической кинетики: метод квазистационарных концентраций, метод квазиравновесных приближений. Кинетические кривые сложных реакций: обратимых, параллельных, последовательных, каталитических.

Обратимые реакции. Обратимые реакции первого порядка. Обратимые реакции первого и второго порядка. Обратимые реакции второго порядка. Кинетическая схема. Дифференциальное и интегральное уравнение. Константа равновесия. Принцип детального равновесия.

Параллельные реакции. Параллельные реакции первого порядка. Параллельные реакции второго порядка. Кинетическая схема. Дифференциальное и интегральное уравнение.

Последовательные реакции. Последовательные реакции первого порядка (две и несколько). Кинетическая схема. Дифференциальное и интегральное уравнение. Промежуточный продукт. Определение концентрации и максимального времени накопления промежуточного продукта. Точка перегиба. Индукционный период. Переходное и вековое равновесие.

Каталитические реакции. Кинетика каталитических реакций. Кинетическая схема. Дифференциальное и интегральное уравнение. Промежуточные продукты Аррениуса и Вант-Гоффа. Кинетика ферментативных реакций. Уравнение Михаэлиса–Ментен. Константа Михаэлиса. Кинетическая схема. Дифференциальное и интегральное уравнения.

Сопряженные реакции. Кинетика сопряженных реакций. Понятие об акторе, индукторе и акцепторе. Кинетическая схема. Дифференциальное и интегральное уравнения. Коэффициент индукции.

Фотохимические реакции. Кинетика фотохимических реакций. Кинетическая схема. Закон Бугера–Ламберта–Бера. Дифференциальное уравнение. Квантовый выход реакции. Принцип фотохимической эквивалентности.

Цепные реакции. Кинетика цепных неразветвленных реакций. Кинетическая схема. Дифференциальное и интегральное уравнения. Линейный и рекомбинационный обрыв цепи. Длина цепи. Кинетика цепных разветвленных реакций. Общие представления. Кинетическая схема. Дифференциальное и интегральное уравнение.

2. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

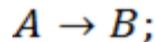
2.1 Скорость реакции

Скорость реакции в газообразных смесях и жидких растворах определяется изменением количества какого-либо вещества в единице объема за единицу времени.

Изменение количества данного вещества в системе в единицу времени можно выразить производной dN/dt , где N – число моль вещества, а t – время. Обозначим через V объем системы, тогда мгновенная (истинная) скорость (в отличие от «средней скорости») выразится соотношением:

$$W = \pm \frac{1}{V} \cdot \frac{dN}{dt}. \quad (2.1)$$

Это выражение используют со знаком «+», если скорость реакции определяется по образующемуся в реакции веществу, со знаком «-», если по расходуемому веществу.



$$W = + \frac{1}{V} \cdot \frac{dN_B}{dt} \quad \text{или} \quad W = - \frac{1}{V} \cdot \frac{dN_A}{dt}. \quad (2.2)$$

Таким образом, скорость реакции всегда положительная величина. Выражение (2.1) является строгим определением скорости, пригодным в общем случае и для системы переменного объема. Однако часто пользуются более простым уравнением, пригодным для реакции в системе постоянного объема. Так как отношение $\frac{N}{V} = C$, т. е. равно молярной концентрации (C) вещества, то при постоянном объеме:

$$W = \pm \left(\frac{dC}{dt}\right)V. \quad (2.3)$$

В этом более простом определении **скорость реакции** (при постоянном объеме) представляет собой изменение молярной концентрации вещества в единицу времени.

Уравнение (2.3) пригодно для реакций в растворах, а для реакций с участием газов применимо при условии их протекания в замкнутых реакционных сосудах.

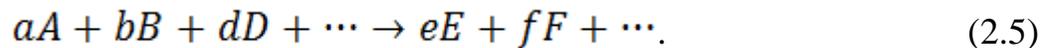
Замкнутая система (в кинетике) – система, в которой протекает химическая реакция и нет обмена реагентами и продуктами с окружающей средой, но сохраняется теплообмен (в термодинамике замкнутая система не обменивается с окружающей средой ни веществом, ни энергией).

Открытая система (в кинетике) – система, в которой протекает химическая реакция с введением в реактор реагентов и выведением продуктов и реагентов, т. е. в условиях материального обмена с внешней средой.

С учетом постоянства объема выражение (2.3) можно упростить:

$$W = \pm \frac{dC}{dt}. \quad (2.4)$$

Необходимо отметить, что если в системе протекает реакция с участием нескольких веществ, то для однозначного определения скорости достаточно следить за изменением концентрации какого-либо одного вещества (C_i – текущая концентрация):



Из соотношения стехиометрических коэффициентов можно найти изменения концентраций других участников реакции. Так, скорость реакции по А:

$$W = - \frac{dC_A}{dt} \quad (2.6)$$

связана со скоростями реакции по другим веществам соотношением:

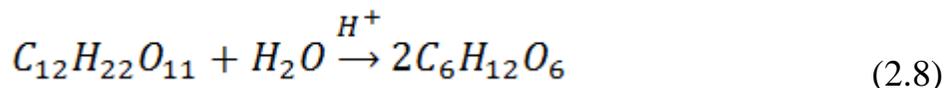
$$W = - \frac{dC_A}{dt} = - \frac{a \cdot dC_B}{b \cdot dt} = - \frac{a}{d} \cdot \frac{dC_d}{dt} = \dots = \frac{a}{e} \cdot \frac{dC_E}{dt} = \frac{a}{f} \cdot \frac{dC_F}{dt} = \dots \quad (2.7)$$

2.2 Основной закон кинетики.

Влияние концентрации на скорость реакции

Если температура системы поддерживается постоянной, то скорость реакции определяется концентрациями реагирующих веществ. Математическую формулу, связывающую скорость реакции с концентрациями реагирующих веществ, называют *уравнением скорости реакции* или *кинетическим уравнением скорости реакции*.

В общем случае вид кинетического уравнения нельзя предсказать, исходя из стехиометрического уравнения реакции. Так, инверсию тростникового сахара

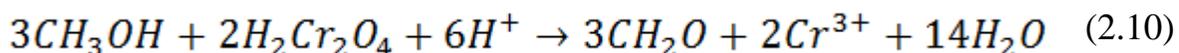


можно описать кинетическим уравнением скорости реакции:

$$-\frac{dC_{\text{сах}}}{dt} = k \cdot C_{\text{сах}} \cdot C_{H_2O} \cdot C_{H^+}, \quad (2.9)$$

где вид кинетического уравнения скорости реакции совпадает со стехиометрическим уравнением.

Окисление же метанола:



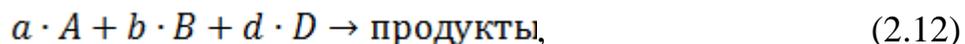
описывается кинетическим уравнением:

$$-\frac{dC_{\text{мет}}}{dt} = k \cdot C_{CH_3OH} \cdot C_{CrO_4^{2-}} \cdot C_{H^+}, \quad (2.11)$$

где вид кинетического уравнения скорости реакции не совпадает со стехиометрическим. Такие различия объясняются сложностью механизма реакций.

Закон действующих масс: зависимость скорости реакции от концентрации называется *основным законом кинетики* (Гульдберг, Вааге, 1879 г.): скорость реакции в каждый момент времени пропорциональна произведению текущих, возведенных в некоторые степени, концентраций реагирующих веществ.

Если записать эмпирическое уравнение реакции как:



то математическую формулу основного закона можно представить в виде:

$$W = -\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A^p \cdot C_B^q \cdot C_D^r \cdot \dots, \quad (2.13)$$

где k – *константа скорости реакции*, которая не зависит от концентраций реагирующих веществ, но зависит от природы этих веществ и от температуры. Физический смысл k находят, полагая, что если $C_A = C_B = C_D = \dots = 1$, то $W = k$, то есть k численно равно скорости

реакции при концентрациях реагирующих веществ, равных 1 моль/л. В связи с этим k называется также *удельной скоростью реакции*.

Сумма показателей степеней концентраций всех реагентов, которые входят в кинетическое уравнение для скорости реакции, называют *общим порядком реакции*:

$$n = p + q + r + \dots,$$

то есть, если
$$W = k \sum C_i^{n_i}, \quad (2.14)$$

то
$$n = \sum n_i. \quad (2.15)$$

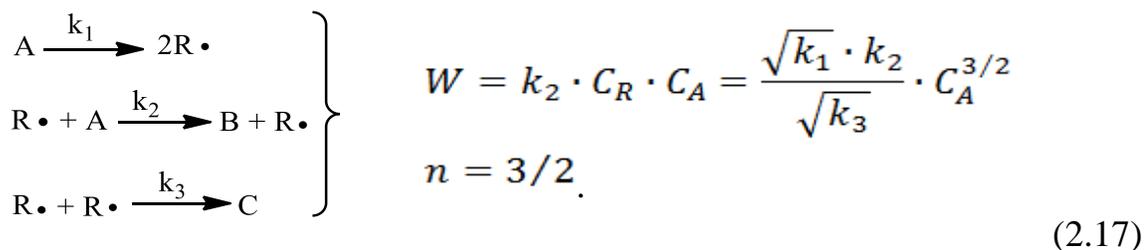
Порядок реакции по данному реагенту (частный порядок) равен показателю степени, в которой концентрация реагента входит в кинетическое уравнение скорости реакции. Так, общий порядок реакции инверсии сахара равен 3, а окисления метанола также 3. Порядок реакции по сахару равен 1, по метанолу 1.

Порядок реакции обычно имеет положительное, целочисленное значение, но бывает дробным и даже отрицательным. Порядок простой реакции равен числу частиц, участвующих в элементарном акте, он всегда положителен и целочислен:

$$W = k[CH_3Cl] \cdot [OH^-]; \quad n=2. \quad (2.16)$$

Если сложная реакция представляет собой ряд последовательных стадий, из которых первая определяет скорость всего процесса, то порядок суммарной реакции обычно равен порядку этой определяющей скорости стадии. В общем случае порядок сложной реакции может быть целочисленным, дробным, переменным и отрицательным (для автокаталитических и цепных автоиницированных процессов).

Для цепной реакции распада, протекающей по схеме:



Для реакции, протекающей по двум параллельным направлениям:



$$W_A = k_1 C_A + 2k_2 C_A^2$$

и в зависимости от C_A , n меняется от 1 до 2.

Следует отметить, что закон действия масс выполняется при определенных условиях:

1. Химическая реакция протекает только за счет энергии теплового движения молекул. Если реакцию вызывают свет, электрический ток или проникающее излучение, то закон действия масс видоизменяется, скорость превращения зависит не только от C_A , C_B и т. п., но и от характера подводимой энергии и ее количества.

2. Протекание реакции не нарушает равновесное (максвелл-больцмановское) распределение энергии по степеням свободы реагирующих частиц. Это условие выполняется в тех случаях, когда скорость передачи энергии (поступательной, вращательной, колебательной) от частицы к частице много больше скорости химического превращения. Нарушения этого условия отражаются на кинетике реакции. Например, мономолекулярная реакция протекает по закону бимолекулярной реакции, если процесс лимитируется передачей энергии.

3. Реагенты равномерно распределены по объему реактора.

4. Изменение концентраций реагентов не меняет свойства среды и физического состояния частиц реагентов. Это условие часто нарушается для жидкофазных реакций с участием ионов и полярных молекул. Изменение концентрации реагента, диссоциирующего на ионы, может изменить ионную силу и рН раствора, что отразится на скорости реакции.

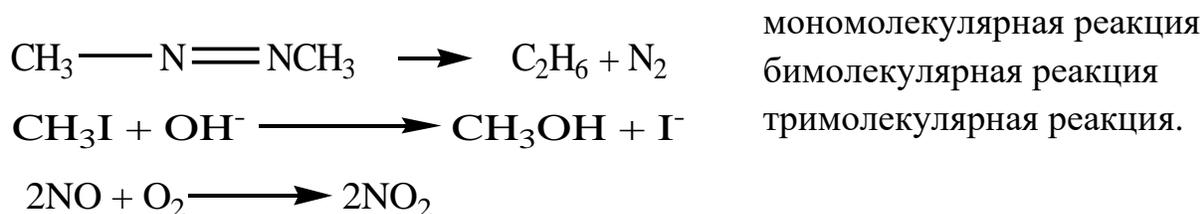
2.3 Молекулярность

Скорость процесса определяется тем, по какому пути он проходит. Путь этот, как правило, сложен и может быть представлен в виде нескольких простых реакций.

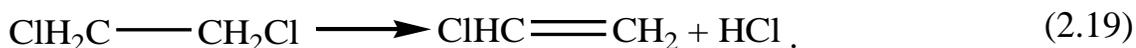
Химические реакции, состоящие из одной стадии, то есть осуществляющиеся путем прямого перехода реагирующих частиц в продукты реакции, называются элементарными реакциями. Каждая элементарная реакция складывается из большого числа одинаковых повторяющихся превращений исходных частиц – *элементарных актов химического превращения*.

Число частиц (молекул, ионов, свободных радикалов), подвергающихся превращению в одном элементарном акте простой химической реакции, определяет *молекулярность химической реакции*. Молекулярность является понятием теоретическим, которое вводится после детального изучения кинетики, когда есть основания для суждения о механизме реакции. Численное значение молекулярности, приписываемое данной реакции, может измениться с появлением более точных экспериментальных данных. Некоторая трудность разделения чисто эмпирической величины «порядка» и понятия «молекулярность» состоит в том, что реакции моно-, би-, и тримолекулярные являются в то же время соответственно реакциями 1-го, 2-го и 3-го порядков, обратное же заключение может оказаться ошибочным.

Теоретическое понятие молекулярности можно применять только в случае простых элементарных реакций, то есть когда имеется достаточно оснований считать реакцию, протекающей в один элементарный акт. Например:



Однако большинство реакций, с которыми приходится иметь дело химику, не являются простыми, хотя иногда таковыми и кажутся. Например, термическое разложение дихлорэтана представляется простой реакцией:



Первоначальное изучение кинетики реакции указывает на первый порядок, то есть кинетическое уравнение имеет вид:

$$-\frac{dC}{dt} = k_1 C \quad , \quad (2.20)$$

C – концентрация дихлорэтана

Однако назвать эту реакцию мономолекулярной нельзя, так как более детальное изучение кинетики заставляет предположить сложный механизм, включающий образование атомов и радикалов:



Очевидно, говорить о молекулярности реакции разложения дихлорэтана в целом нельзя. Можно говорить лишь об ее опытно первом кинетическом порядке.

2.4 Кинетическая классификация химических реакций

Вследствие огромного разнообразия химических реакций едва ли возможна их единая классификация. Деление реакций на группы возможно с различных точек зрения.

1. При изучении кинетики реакции обычно классифицируют по признаку *кинетического порядка*:

$$1) \quad n = 0, \text{ нулевой порядок } - \frac{dC}{dt} = k_0; \quad (2.26)$$

$$2) \quad n = 1, \text{ 1-й порядок } - \frac{dC}{dt} = k_I C; \quad (2.27)$$

$$3) \quad n = 2, \text{ 2-й порядок } - \frac{dC}{dt} = k_{II} C^2 \text{ или } - \frac{dC}{dt} = k_{II} C_1 C_2; \quad (2.28)$$

$$4) \quad n = 3, \text{ 3-й порядок } - \frac{dC}{dt} = k_{III} C^3, \text{ или } - \frac{dC}{dt} = k_{III} C_1^2 C_2,$$

$$\text{или } - \frac{dC}{dt} = k_{III} C_1 C_2^2, \text{ или } - \frac{dC}{dt} = k_{III} C_1 C_2 C_3. \quad (2.29)$$

Реакции с общим кинетическим порядком выше, чем три, практически не встречаются.

Иногда условия протекания реакции таковы, что концентрация одного или нескольких веществ остаются постоянными. Тогда соответствующие концентрационные множители можно включить в константу и кажущийся порядок

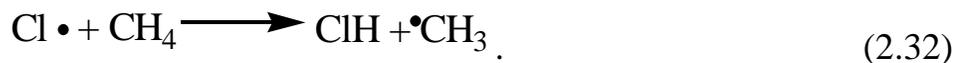
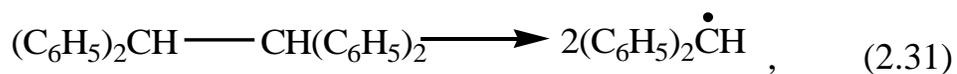
реакции уменьшается. В таких случаях говорят о реакции *псевдо-го порядка*, где n – сумма показателей степеней при изменяющихся концентрациях. Характерными примерами могут служить каталитические реакции, когда концентрация катализатора постоянна, реакции в буферных растворах, поддерживающих примерное постоянство концентрации H^+ , и случаи, когда одно реагирующее вещество содержится в большом избытке. Так, рассмотренная реакция инверсии сахарозы имеет кинетическое уравнение скорости реакции:

$$-\frac{dC_{\text{сах}}}{dt} = kC_{\text{сах}}C_{H_2O}C_{H^+}, \quad (2.30)$$

которое соответствует 3-ему порядку реакции. Однако $[H^+]$ не изменяется в ходе реакции, а $[H_2O]$ в водном растворе велика по сравнению с концентрациями других веществ. Изменяется только концентрация сахара, т. е. реакция оказывается псевдопервого порядка.

2. Простые и сложные химические реакции.

Простая (элементарная) реакция состоит из однотипных элементарных актов, например:

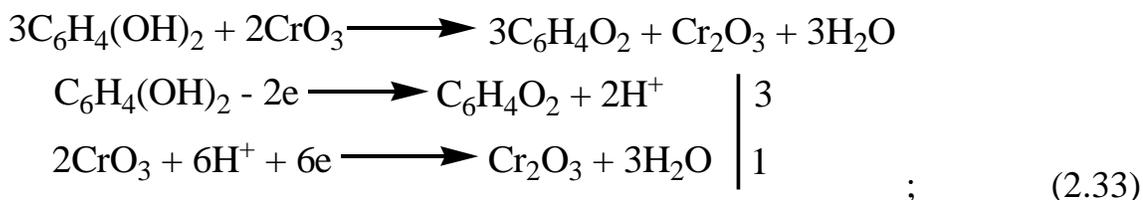


В простой химической реакции, как уже отмечалось, реагенты непосредственно превращаются в продукты без образования промежуточных частиц. Простая реакция протекает без участия катализатора и не тормозится ингибиторами. Для простой реакции, как правило, существует лишь одно переходное состояние (ПС).

Сложная (многостадийная) реакция состоит из нескольких простых реакций – элементарных стадий, связанных друг с другом через реагенты или продукты.

3. В зависимости от того, как происходит *перераспределение электронов и химических связей* в реакции, их можно разделить на окислительно-восстановительные, гомолитические, гетеролитические и синхронные.

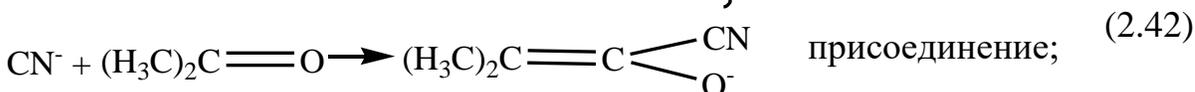
- 1) Окислительно-восстановительные реакции – реакции, в которых один реагент (восстановитель) теряет, а другой (окислитель) приобретает электроны, например:



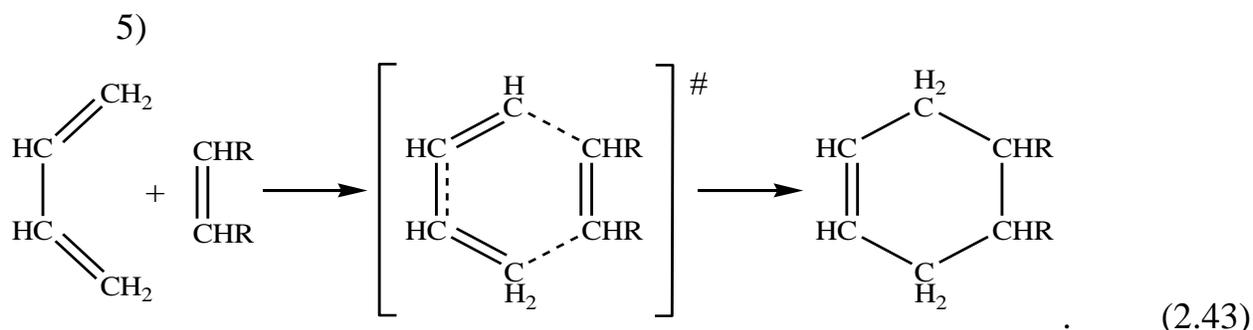
- 2) гомолитическими называются реакции, в которых разрыв химической связи сопровождается разъединением пары электронов, её образующих, а возникновение новой связи протекает как соединение двух фрагментов, каждый из которых является носителем одного неспаренного электрона. В гомолитических реакциях всегда участвуют или образуются частицы с неспаренным электроном: радикалы, ион-радикалы, сольватированный электрон, например:



- 3) гетеролитическими называют реакции, в которых разрыв существующих и образование новых связей происходит с сохранением электронной пары. Например:

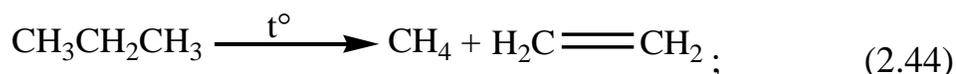


- 4) синхронные (самосогласованные) реакции протекают с одновременным разрывом одних и возникновением других связей без промежуточного образования радикальных или ионных состояний и осуществляются обычно через циклическое ПС. Например:

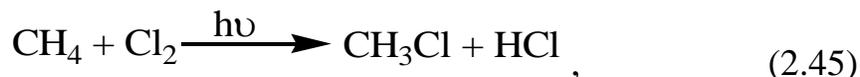


4. Химические реакции часто осуществляются при воздействии того или иного *физического агента* на химическую систему:

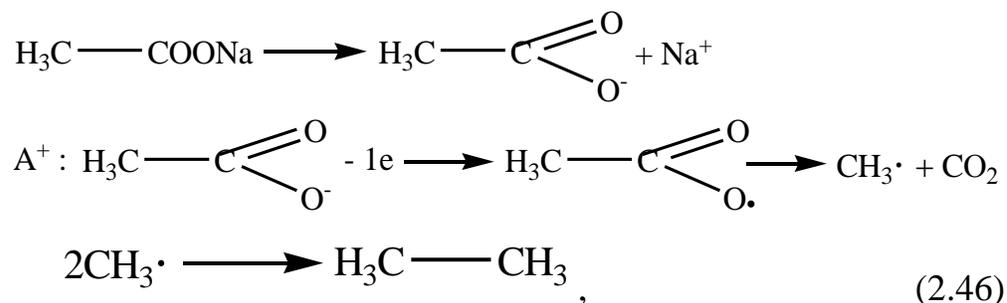
- термическая реакция происходит при воздействии тепла, когда реагенты активируются только за счёт теплового движения молекул. Например:



- фотохимическая реакция протекает при воздействии света на химическую систему. Свет может вызвать диссоциацию молекул на радикалы (гомолитические реакции), ионизацию молекул с последующим превращением ионов, ион-радикалов и атомов с молекулами и друг с другом. Например:



- электрохимические реакции происходят в объёме и на поверхности электродов при пропускании через систему (раствор или твёрдую фазу) электрического тока. Например, электролиз Кольбе:



- механохимические реакции возникают в твёрдом теле при его механическом разрушении, включают распад молекул на свободные радикалы и ионизацию молекул. Например: разрушение полимеров.

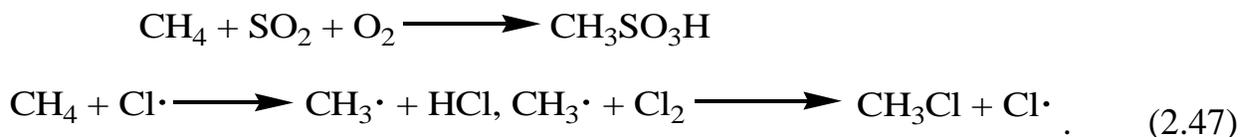
5. Химические реакции различаются по *фазовому состоянию* реагирующей системы:

- гомофазная реакция протекает в одной фазе. Гомофазные реакции делятся на газофазные, жидкофазные и твёрдофазные и не сопровождаются образованием новой фазы;
- гетерофазная реакция возникает на границе раздела двух фаз (г–ж, ж–ж, г–тв., ж–тв., тв.–тв.). Гетерофазными являются реакции превращения твёрдых тел, сопровождающихся образованием новой фазы. Далеко не всегда в гетерофазной системе реакция протекает гетерофазно (на границе раздела фаз). Например: если в системе г–ж газообразный реагент реагирует в растворе и растворяется много быстрее, чем вступает в реакцию, то имеем дело с гомофазной реакцией в растворе, хотя исходная система гетерофазная. Таким образом, характер реакции в гетерофазной системе часто зависит от соотношения скоростей диффузии реагентов и их химического взаимодействия.

6. В зависимости от того, *какие реагенты* вступают в реакции, простые реакции делят на: а) молекулярные (участвуют только молекулы); б) радикальные (хотя бы один из реагентов – атом, свободный радикал или ион-радикал); в) ионные (один или более ионов); г) реакции возбуждённых молекул (в фотохимических процессах); д) реакции сольватированного электрона; е) реакции с участием комплексов.

7. Сложные реакции *по способу, которым простые реакции сочетаются в сложный химический процесс*, разделяют на: 1) обратимые (равновесные); 2) параллельные, включая конкурирующие; 3) последовательные с обратимыми стадиями; 4) сопряжённые и самосопряжённые реакции.

Особое место среди сложных реакций занимают цепные реакции, проходящие с участием активных промежуточных частиц (атомов, свободных радикалов, возбуждённых молекул, нестабильных ионов) в циклически повторяющихся стадиях, например:



8. По *наличию катализатора* сложные реакции разделяют на некаталитические, каталитические (катализатор участвует в процессе с самого начала

его проведения) и автокаталитические (катализатор образуется в качестве конечного или промежуточного продукта (ПП)).

С точки зрения участия ингибитора сложные реакции делят на неингибированные, ингибированные (ингибитор присутствует в исходной смеси), автоингибированные (ингибитор образуется в ходе реакции).

9. По скорости протекания реакции (простые и сложные) разделяют на медленные и быстрые. Скорость быстрых (диффузионно-контролируемых) реакций зависит от скорости столкновения частиц-реагентов. К таким реакциям относятся простые реакции, протекающие при невысокой температуре и имеющие низкую энергию активации ($E < RT$ или $E \approx E_D$, где E_D – энергия диффузии). Медленные реакции лимитируются взаимодействием частиц, протекающим более медленно, чем их диффузия. Период полупревращения медленных реакций > 100 с, а быстрых < 10 с.

2.5 Кинетические кривые. Типы кинетических кривых

Кинетический эксперимент заключается в том, что при проведении реакции по её ходу анализируют тем или иным методом концентрации исходных веществ и продуктов реакции. Результат такого эксперимента выражают в виде кинетических кривых образования или расходования соответствующих продуктов.

Кинетическая кривая – график зависимости концентрации реагента или продукта реакции от времени. Обычно она строится в координатах: $C - t$ или функция C (н.: $\lg C$) – t .

$$\left(\frac{d^2C}{dt^2}\right) - \text{знак кривой}$$

$$\text{I. } W = -\frac{dC}{dt}; C_0 > 0 \quad (2.48)$$

по исходному в-ву;

$$\text{II. } W = \frac{dC}{dt}; C_0 = 0 \quad (2.49)$$

по конечному в-ву;

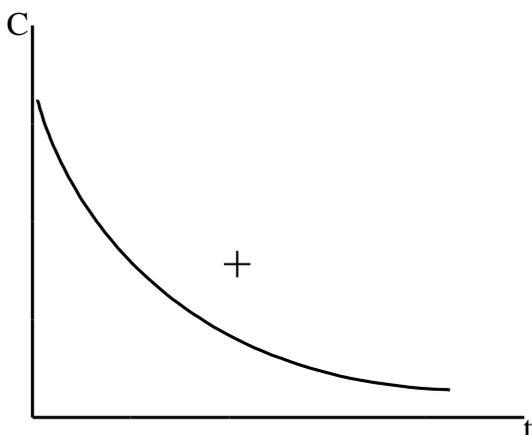


Рис. 1 – Зависимость концентрации исходного вещества от времени

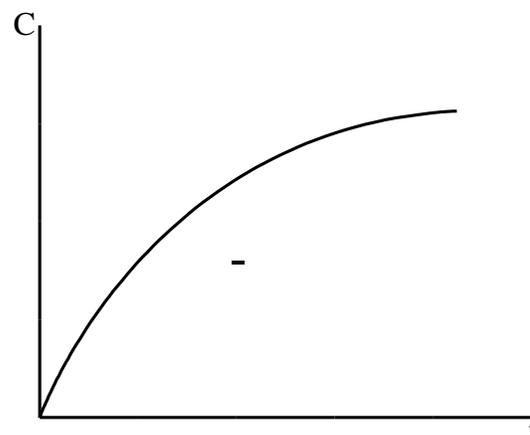


Рис. 2 – Зависимость концентрации продукта реакции от времени

III. по ПП скорость меняет знак

$$W = \pm \frac{dC}{dt} \quad (2.50)$$

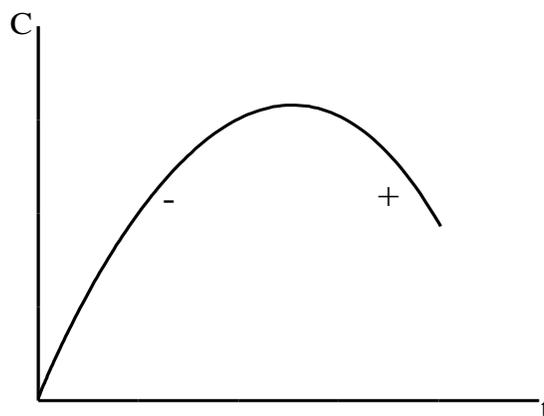


Рис. 3 – Зависимость концентрации промежуточного продукта от времени

Уравнение кинетической кривой – математическое выражение, описывающее изменение концентрации вещества во времени, например, аналитическая форма кинетической кривой для реакции 1-го порядка:

$$\lg C = \lg C_0 - 0,43kt.$$

Кинетические кривые можно разделить на 4 типа и несколько групп (6), используя 4 признака: C_0 ($C_{\text{исх.}} = C_0$ при $t = 0$), $C_{\text{исх.}} \rightarrow 0$ ($C \rightarrow C_\infty$ при $t \rightarrow \infty$), знаки 1-й производной dC/dt и 2-й производной d^2C/dt^2 .

Различают следующие типы кинетических кривых:

А) Исходное вещество расходуется (или может израсходоваться) до конца: $C_0 > 0$ и $C_\infty \approx 0$, $dC/dt < 0$ (рис. 4).

Б) Исходное вещество до конца не расходуется (например, при наличии обратимых стадий, образовании ингибитора, отравлении катализатора): $C_0 > 0$, $C_\infty \neq 0$, $dC/dt < 0$ (рис. 5).

В) По продукту реакции: $C_0 = 0$ или $C_0 \geq 0$, а $C_\infty \neq 0$, $dC/dt \geq 0$, но никогда не меньше нуля (на кинетической кривой нет максимума) (рис. 6).

Г) По накоплению и расходованию ПП: $C_0 = 0$ или $C_0 \geq 0$, $C_\infty \geq 0$, dC/dt меняет знак, т. е. на кинетической кривой всегда наблюдается максимум (рис. 7).

От знака 2-й производной кинетические кривые 4-х типов можно разделить в случаях А, В на 6, а в Б, Г на 4 группы. Скорость реакции в зависимости от концентрации исходного вещества можно выразить как $dC/dt = k C^n$ (для исходного вещества) и $dC/dt = k(C_\infty - C)^n$ (для продукта реакции).

І. При $n > 0$. А - $dC/dt < 0$, $d^2 C/dt^2 > 0$ в ходе всего процесса.

В - (конечный продукт) $dC/dt \geq 0$, $d^2 C/dt^2 < 0$;

Г - (ПП) $dC/dt > 0$ до max, $dC/dt < 0$ после max, но $d^2 C/dt^2 < 0$;

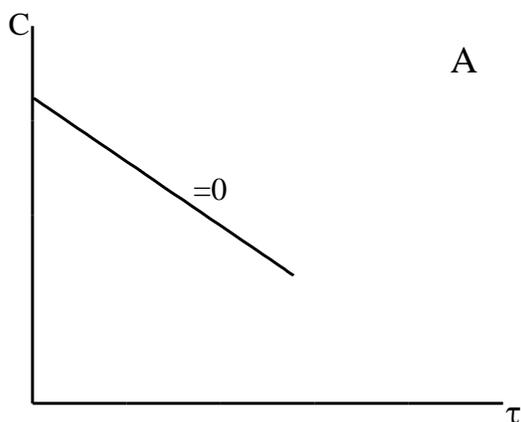


Рис. 4 – Кривая для типа А

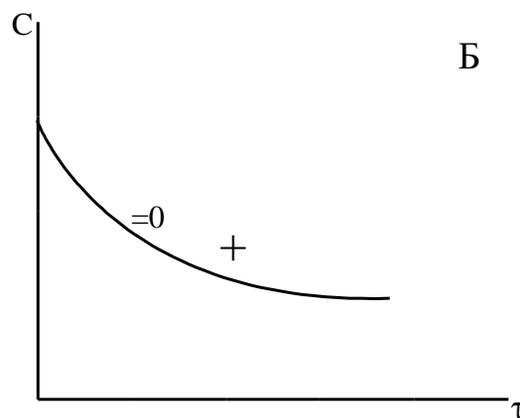


Рис. 5 – Кривая для типа Б

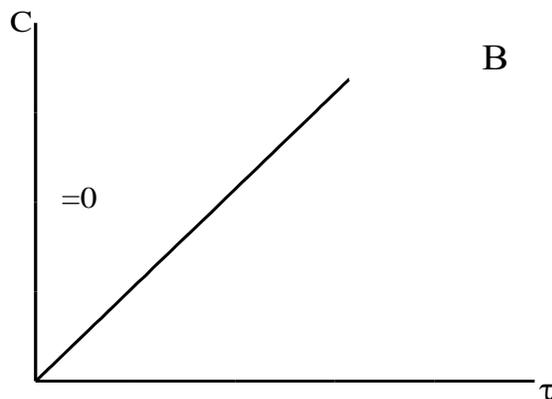


Рис. 6 – Кривая для типа В

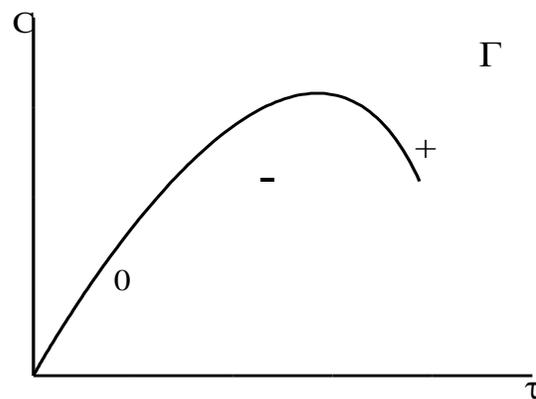


Рис. 7 – Кривая для типа Г

II. $n = 0$. Скорость реакции не зависит от концентрации данного реагента, тогда $dC/dt = \text{const}$, а $d^2C/dt^2 = 0$.

III.

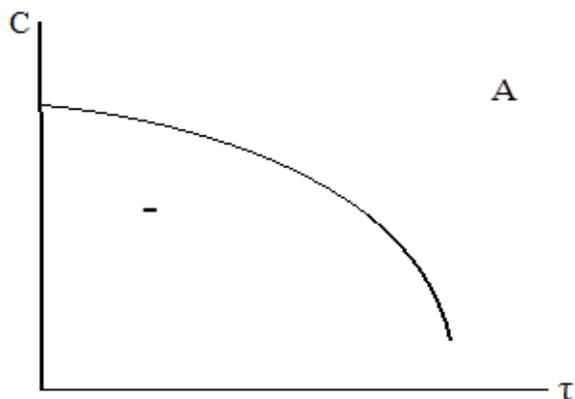


Рис. 8 – Кривая для типа A

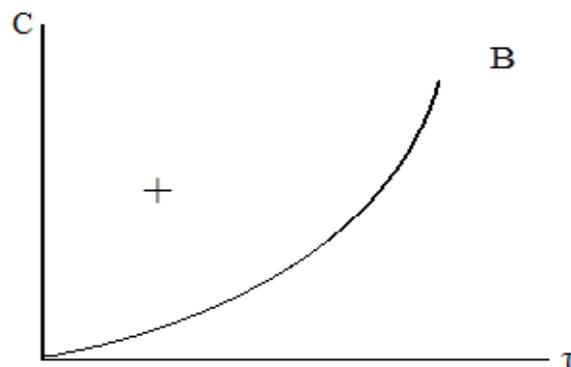


Рис. 9 – Кривая для типа B

IV.

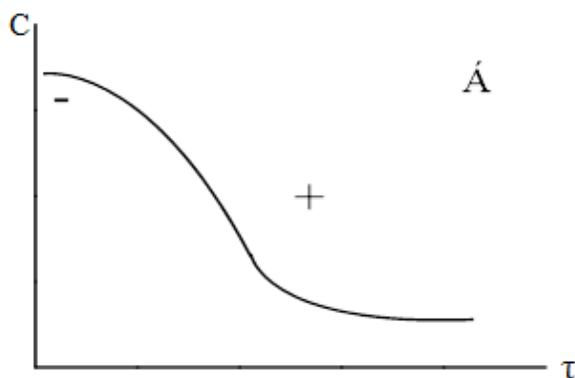


Рис. 10 – Кривая для типа A

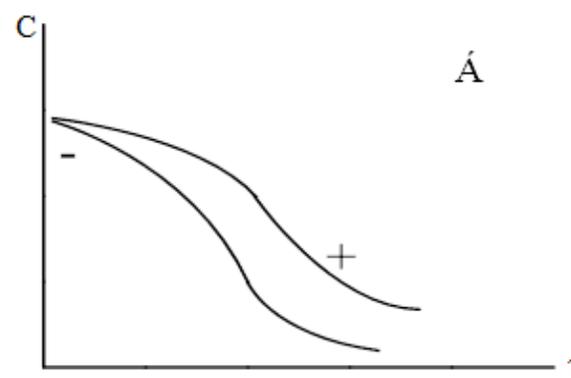


Рис. 11 – Кривая для типа A (2 вещества)

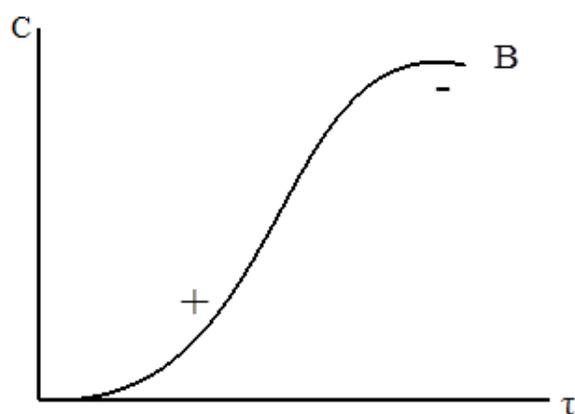


Рис. 12 – Кривая для типа B

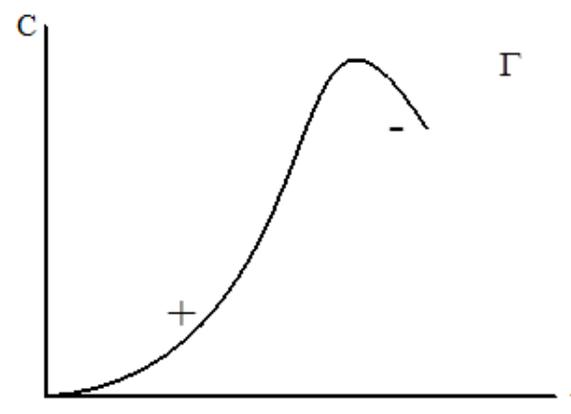


Рис. 13 – Кривая для типа Г

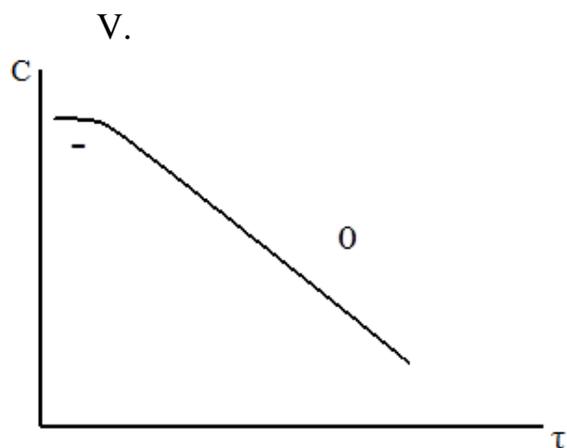


Рис. 14 – Кривая для типа А

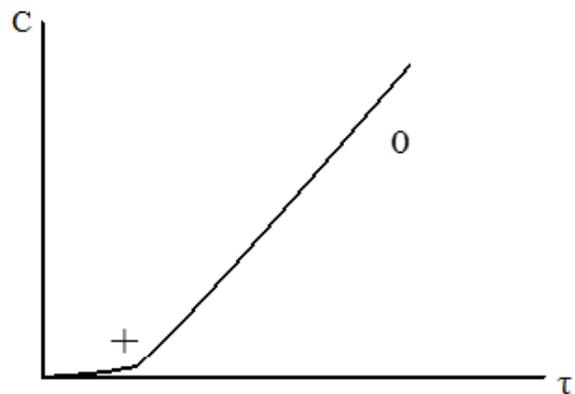


Рис. 15 – Кривая для типа В

VI. Когда реакция протекает с ускорением, то при $t = 0$ $dC/dt = 0$, а в ходе процесса dC/dt растёт. В зависимости от знака d^2C/dt^2 на более глубоких стадиях (знак сохранится, станет = 0 или изменится на противоположный).

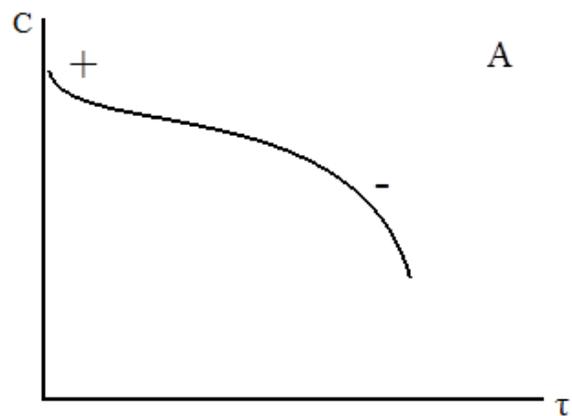


Рис. 16 – Кривая для типа А

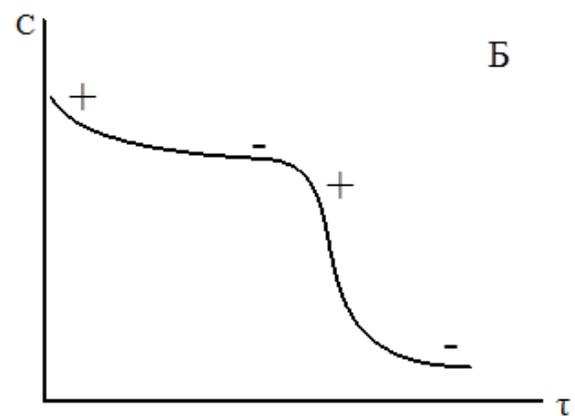


Рис. 17 – Кривая для типа Б

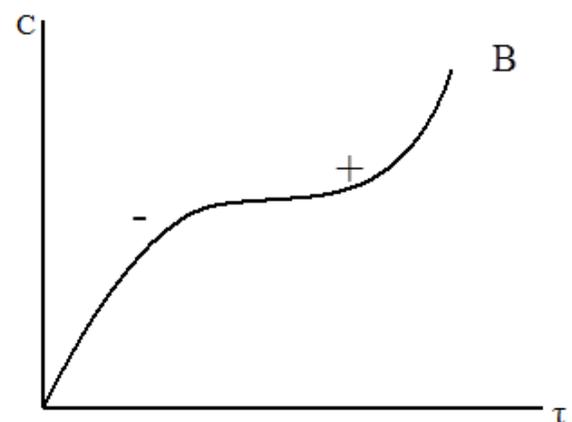


Рис. 18 – Кривая для типа В

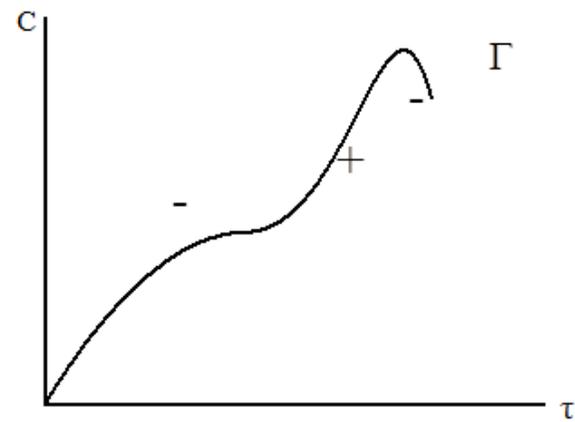


Рис. 19 – Кривая для типа Г

Самоускорение может проявиться не в начальный период, а только в развившемся процессе. Причины ускорения: образование продукта-катализатора, расходование примеси – ингибитора, катализ стенкой реактора и рост её каталитической активности, изменение среды вследствие образования продуктов, накопление продуктов-инициаторов (цепная реакция), саморазогрев системы.

Кинетические кривые используют для определения порядка реакции:

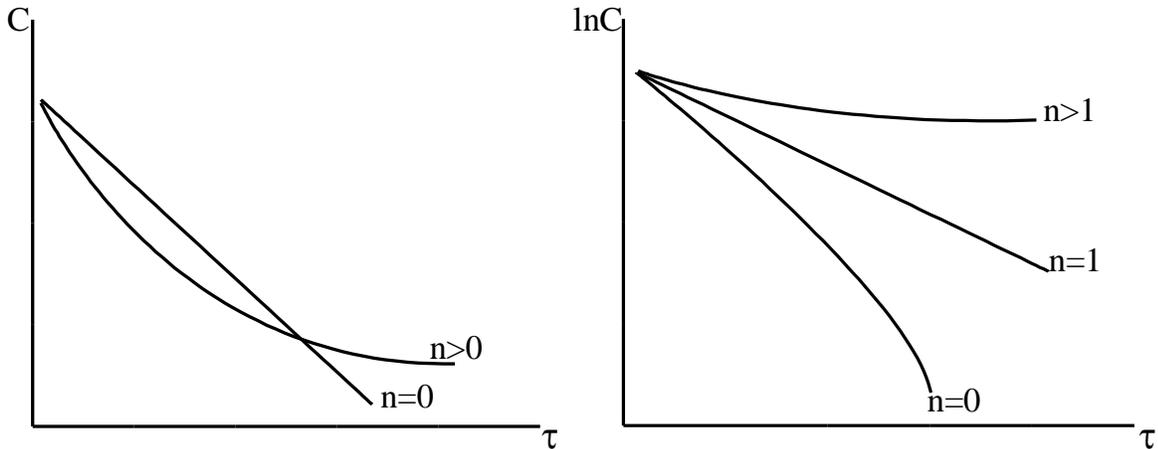


Рис. 20 – Кривая в координатах C от t Рис. 21 – Кривая в координатах $\ln C$ от t

Для $n = 3$ в в координатах $\frac{1}{C^2}$ от t зависимость линейная.

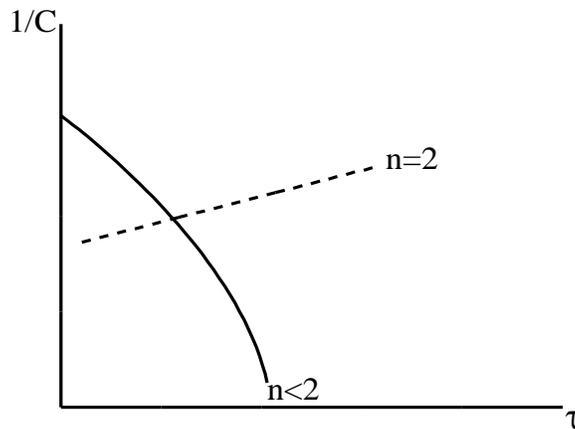


Рис. 22 – Кривая в координатах $1/C$ от t

Чаще всего сначала строят зависимость в координатах $\ln C$ от t , а потом, исходя из формы кривой, строят другие зависимости до тех пор, пока не получат прямую линию.

3. КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ ПРОСТЫХ ПОРЯДКОВ

3.1 Реакции первого порядка

Записывая уравнение реакции в общем виде, предполагаем, что в реакцию 1-го порядка выступает одно вещество **A** (это не обязательно в случае, если концентрации других участников остаются постоянными (условия реакции псевдопервого порядка)).



$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]. \quad (3.2)$$

Концентрация вещества **A** выражается чаще всего в *моль/л*. Пусть в начальный момент ($t = 0$) концентрация вещества **A** равна a , а по истечении времени t она уменьшилась до $a - x$. следовательно, x выражает изменение концентрации. Тогда скорость в момент времени t равна:

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k(a-x). \quad (3.3)$$

Разделяем переменные и интегрируем в пределах от 0 до t и от 0 до x :

$$\int_0^x \frac{dx}{a-x} = k \int_0^t dt. \quad (3.4)$$

Получаем
$$\ln \frac{a}{a-x} = kt \quad (3.5)$$

или
$$k = \frac{2.303}{t} \lg \frac{a}{a-x}. \quad (3.6)$$

Пользуясь полученной интегральной формулой (3.6), можно проверить, действительно ли обсуждаемая реакция протекает по 1-му порядку. Для этого определяют опытным путём убыль концентрации в различные моменты: $t = 0$, t_1, t_2, t_3 концентрации равны соответственно: $x = 0, x_1, x_2, x_3$.

По уравнению (3.6) рассчитывают k_1, k_2, k_3 для соответствующих t и x . Если в пределах ошибок опыта получаются одинаковые значения k , то можно считать k константой, а изучаемую реакцию – реакцией 1-го порядка. Если же k не сохраняет постоянство, следует предположить другой порядок реакции.

Интегральную формулу (3.6) можно записывать в ином виде:

$$a - x = ae^{-kt} \quad (3.7)$$

или
$$x = a(1 - e^{-kt}). \quad (3.8)$$

Из уравнения (3.8) видно, что в реакции 1-го порядка расходование реагента во времени происходит экспоненциально, то есть наблюдается экспоненциальная зависимость концентрации реагирующего вещества от времени. Впервые эти зависимости получены **Вильгельми** в 1850 г. при изучении инверсии тростникового сахара:

$$-\ln \frac{a-x}{a} = kt \quad (3.9)$$

Из уравнения (3.9) следует, что зависимость $\ln \frac{(a-x)}{a}$ от t является линейной с наклоном, равным $-k$ (знак «-» указывает на уменьшение a во времени).

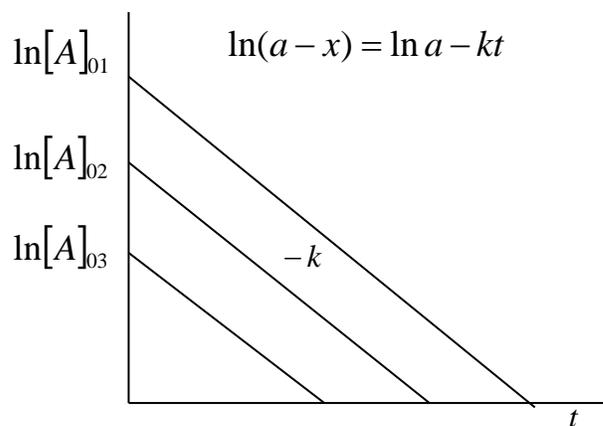


Рис. 3.1 – Зависимость $\ln[A]$ от t при различных начальных концентрациях.

Это означает, что для разных $[A]_0$ получается набор параллельных прямых в полулогарфических координатах, так как $\ln a = k$ для всех прямых. Единицей измерения k первого порядка является $(\text{время})^{-1}$, обычно выражаемое в с^{-1} . Вычитание двух уравнений (3.9) для разных наборов $[A]$ даёт:

$$\frac{\Delta \ln\left(\frac{a-x_1}{a-x}\right)}{\Delta t} = k \begin{bmatrix} \ln \frac{a}{a-x_1} - \ln \frac{a}{a-x_2} = k\Delta t \\ \ln \frac{a-x_2}{a-x_1} = -\ln \frac{a-x_1}{a-x_2} = k\Delta t \\ \ln \frac{a-x}{a-x_2} = -k\Delta t \end{bmatrix}. \quad (3.10)$$

Таким образом, для оценки k необязательно знать начальную концентрацию. Кинетическая кривая первого порядка инвариантна при линейном преобразовании концентрации. Это видно из простой операции замены $[A]$ на пропорциональную величину $\alpha[A]$ в уравнении (3.2):

$$\frac{d(\alpha[A])}{dt} = -k(\alpha[A]). \quad (3.11)$$

Поскольку α постоянная величина, то её можно вынести за знак дифференциала и затем сократить:

$$\alpha \frac{d[A]}{dt} = -\alpha k[A]. \quad (3.12)$$

Это означает, что кинетическое уравнение остаётся неизменным при умножении $[A]$ на какую-либо постоянную величину. Из этого свойства вытекают важные следствия:

1. Для оценки k вместо концентрации можно использовать любую другую, пропорциональную ей величину: спектральную поглощательную способность, электропроводность, объём раствора, пошедшего на титрование, и т. п. Логарифм такой величины также меняется линейно во времени, и наклон прямой соответствует $-k$. Кроме того, поскольку концентрации входят в формулы (3.5) в виде отношения, то безразлично, в каких единицах они выражаются: значение k от этого не изменяется. Это ясно и из размерности k (уравнение 1-го порядка) – концентрация в неё не входит. Вместо концентрации можно взять просто общее количество молекул N , тогда уравнения (3.5) и (3.7) представляют в виде:

$$\ln \frac{N_0}{N} = kt \quad (3.13)$$

$$\text{и } N = N_0 e^{-kt}. \quad (3.14)$$

2. В реакциях 1-го порядка одинаковым промежуткам времени отвечают одинаковые доли прореагировавшего вещества (у Вильгельми это положение было исходным для получения соотношения $(a - x) = ae^{-kt}$). Чаще всего рассматривают периоды полураспада, т. е. время необходимое для превращения половины наличного количества вещества. Отсчитывая время от начала реакции, полагаем $x = \frac{1}{2}a$, тогда по (3.5):

$$\ln \frac{a}{\frac{1}{2}a} = kt_{1/2} \quad (3.15)$$

$$\text{или } \ln 2 = kt_{1/2}, \quad (3.16)$$

$$\text{или } t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k}. \quad (3.17)$$

Период полураспада ($t_{1/2}$) для реакции 1-го порядка зависит исключительно от константы скорости. Как видно, из уравнения (3.7) и рис. 3.2 вещество полностью реагирует лишь за бесконечно большой промежуток времени.

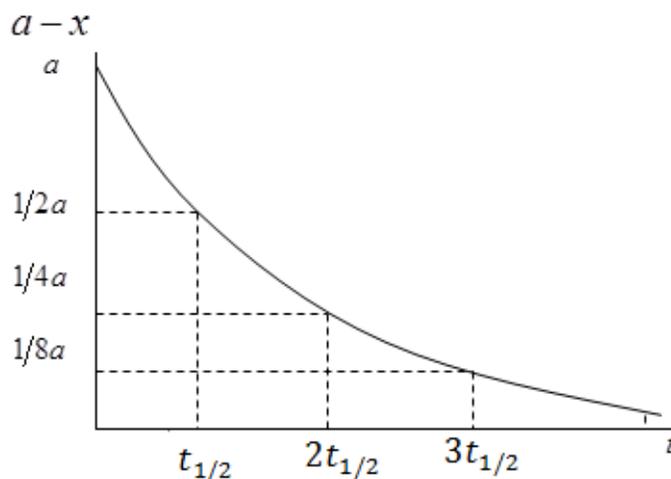


Рис. 3.2 – Зависимость концентрации исходного вещества от времени

$$t_{3/4} = \frac{1}{k} \ln \frac{a}{a-0.75a} = \frac{1}{k} \ln \frac{a}{0.25a} \quad \frac{1}{k} \ln 4 = \frac{2}{k} \ln 2 = 2t_{1/2}. \quad (3.18)$$

3. Кинетические кривые, полученные для различных начальных концентраций a_i , можно совместить с произвольно выбранной стандартной кривой для a_n , путём умножения ординат кривых на соответствующие отношения a_n/a_i .

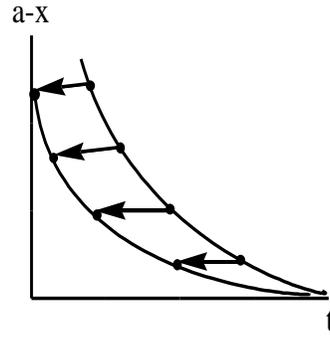
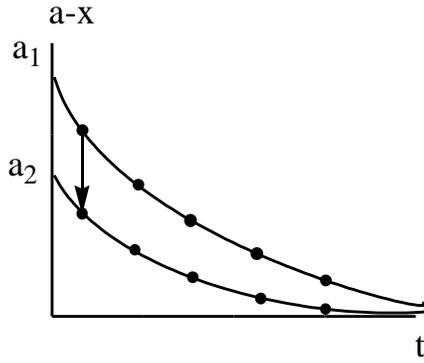


Рис. 3.3 – Пересчет ординаты кривой

Рис. 3.4 – Пересчет абсциссы кривой

Так, деление пополам ординат кривой, полученной для удвоенной начальной концентрации, даёт i -ю кривую $(a_2 - t)$. С другой стороны, увеличение масштаба концентрации на последних участках отдельной кривой приводит к новой кривой, совпадающей с первоначальной при сдвиге влево. Рассматриваемое свойство называется **инвариантой I**.

4. Ещё одно важное понятие – **средняя продолжительность жизни** (τ) молекул вещества, реагирующего по 1-му порядку. В момент t , когда в системе присутствует N молекул, скорость реакции равна:

$$-\frac{dN}{dt} = kN \quad (3.19)$$

или
$$-dN = kNdt . \quad (3.20)$$

Очевидно, $-dN$ – уменьшение числа молекул в промежутке времени от t до $(t + dt)$ и dN равно числу молекул, «доживших» до момента t и распавшихся в последующий бесконечно малый промежуток времени dt . Умножая $-dN$ на t , найдём суммарную продолжительность жизни этих молекул. Заменив N в правой части на его значение из уравнения (3.14), получим:

$$-\tau dN = ktN_0 e^{-kt} d\tau . \quad (3.21)$$

Все молекулы прореагируют за бесконечно большой промежуток времени, поэтому суммарную продолжительность жизни всех первоначально взятых молекул можно найти, интегрируя правую часть (3.21) от 0 до ∞ . Разделив интеграл на общее число молекул, определяем среднюю продолжительность жизни:

$$\tau = \frac{kN_0 \int_0^{\infty} te^{-kt} dt}{N_0} = k \int_0^{\infty} \tau e^{-k\tau} d\tau. \quad (3.22)$$

$$+ k \int_0^{\infty} te^{-kt} dt = - \int_0^{\infty} (-kt)e^{-kt} dt = -kt = U; \quad dU = -kdt; \quad (3.23)$$

$$- ke^{-kt} dt = dV; \quad (3.24)$$

$$V = VdU = \int_0^{\infty} -ke^{-kt} dt = -ke^{-kt} \Big|_0^{\infty} = -ke^0 - (-ke^{\infty}) = -k(1+0) = -k. \quad (3.25)$$

Интегрируя по частям (3.24) и (3.25), получаем:

$$\tau = \frac{1}{k}. \quad (3.26)$$

То есть средняя продолжительность жизни молекул равна обратной величине константы скорости. Соотношение (3.26) позволяет глубже понять физический смысл k реакции 1-го порядка.

Касательные к кривым зависимости $C - \tau$ в точках, соответствующих разным значениям начальных концентраций, пересекаются в одной точке τ_1 на абсциссе τ . Касательная к точке начальной концентрации характеризует начальную скорость V_0 :

$$V_0 = \frac{[A]_0}{\tau_1} = k[A]_0. \quad (3.27)$$

Отсюда $\tau_1 = \frac{1}{k}$. Поэтому величина τ_1 не зависит от начальной концентрации.

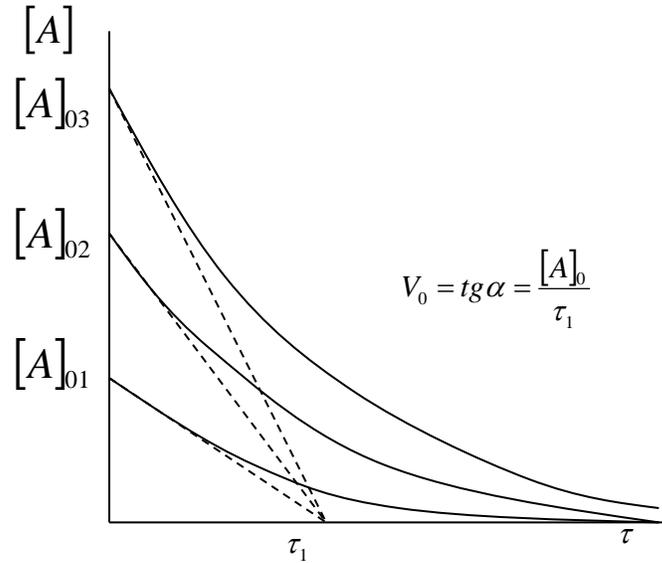


Рис. 3.5 – Графическое определение средней продолжительности жизни молекул

5. Рассмотрим уравнение скорости реакции, оцененное по увеличению концентрации продукта:

$$\frac{d[P]}{d\tau} = k[A]. \quad \frac{dx}{dt} = k(a - x). \quad (3.28)$$

Интегральное уравнение скорости реакции нетрудно получить из уравнения

$$[A] = [A]_0 e^{-kt} \quad (3.29)$$

$$[A] = ([A]_0 - [P]): \quad (3.30)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[P]}{([A]_0 - [P])} &= k dt \\ - \frac{d([A]_0 - [P])}{([A]_0 - [P])} &= k dt \end{aligned} \quad (3.31)$$

$$\begin{aligned} -\ln([A]_0 - [P]) &= kt - \ln[A]_0 \\ -\ln([A]_0 - [P]) &= -\ln[A]_0 + kt \end{aligned}$$

$$[P] = [A]_0 (1 - e^{-kt}). \quad (3.32)$$

или $x = a(1 - e^{-kt}), \quad (3.33)$

тогда $-\ln([A]_0 - [P]) + \ln[A]_0 = kt, \quad (3.34)$

$$\text{или} \quad -\ln([A]_0 - [P]) = -\ln[A]_0 + kt. \quad (3.35)$$

Очевидно, для того, чтобы получить линейную зависимость измеряемого значения $[P]$ от времени, нужно на графике вместо $\ln[P]$ использовать:

$$\ln([A]_0 - [P]) \equiv \ln([P]_\infty - [P]). \quad (3.36)$$

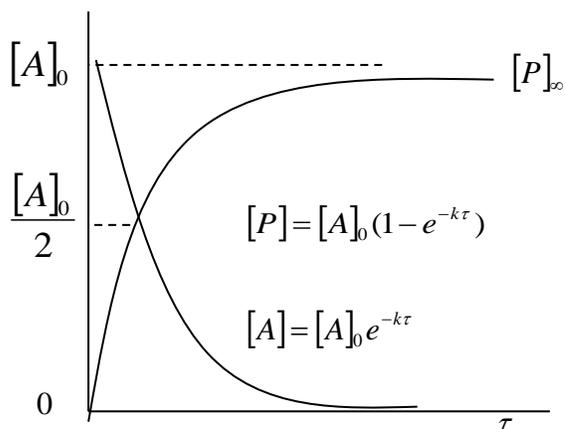


Рис. 3.6 – Зависимость концентрации исходного вещества и продукта реакции от времени

Рассмотрим некоторые реакции 1-го порядка:

1) Термический распад паров ацетона при 504 °С. Согласно анализу ацетон распадается следующим образом:

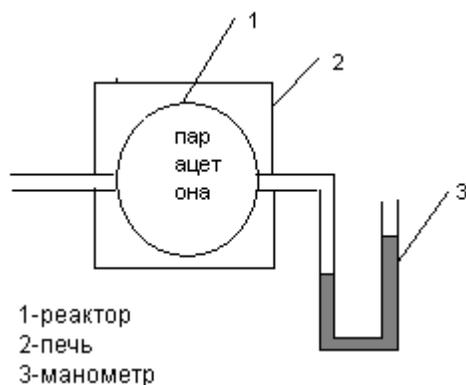
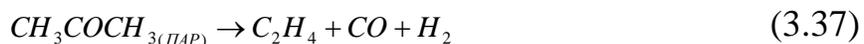
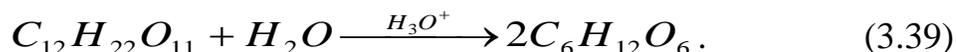


Рис. 3.7 – Схема установки для изучения кинетики разложения ацетона манометрическим методом

Кинетика реакции изучалась манометрическим методом, когда за ходом процесса следят, измеряя давление в замкнутом сосуде.

$$-\frac{dC_{ay}}{dt} = kC_{Ay} \quad (3.38)$$

2) Классическим примером реакции 1-го порядка (псевдопервого) является реакция инверсии тростникового сахара (биозы), распадающегося в водном растворе в присутствии кислот на две изомерные монозы – фруктозу и глюкозу:



Поскольку H_3O^+ – катализатор, а вода присутствует в очень большом избытке, то кинетическое уравнение реакции имеет вид:

$$-\frac{dC_{cax}}{dt} = kC_{cax}, \quad \text{где} \quad k = k_1 C_{H_3O^+} \cdot C_{H_2O}. \quad (3.40)$$

Реакция инверсии сахара удобна для изучения так как, во-первых, протекает при температурах, близких к комнатной, и, во-вторых, в ходе её изменяется угол вращения плоскости поляризации света. Биоза вращает вправо плоскость поляризации света, а смесь моноз – влево. Помещая раствор сахара в трубку поляриметра, можно следить за ходом реакции, не прерывая её. Для расчетов концентраций при этом используется известное соотношение между углом вращения плоскости поляризации света и концентрацией вещества:

$$x = \frac{\alpha_0 - \alpha}{\alpha_0 - \alpha_\infty}, \quad (3.41)$$

где x – концентрация прореагировавшей сахарозы.

3) Гидролиз сложных эфиров:



Так как одним из продуктов является кислота, то за ходом реакции удобно следить, отбирая пробы раствора и титруя их щёлочью.

3.2 Реакции второго порядка

Реакции 2-го порядка довольно многочисленны. Они хорошо изучены. К ним впервые была применена теория активных столкновений.

Рассмотрим реакции 2-го порядка с точки зрения основного закона кинетики.

Разберём сначала более простой случай, когда либо одно вещество реагирует по 2-му порядку, либо два вещества, вступающие в реакцию в эквивалентных количествах, присутствуют в одинаковых концентрациях. В этих случаях скорость определяется одной концентрацией. Обозначая её $a - x$, где a – начальная концентрация, получаем дифференциальное уравнение скорости:

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k'_2(a-x)^2, \quad (3.43)$$

где k'_2 – константа скорости 2-го порядка. Разделяя переменные и интегрируя, получаем:

$$\frac{dx}{(a-x)^2} = k'_2 dt; \quad \frac{1}{a-x} = k'_2 t + \frac{1}{a}; \quad (3.44)$$

$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = k'_2 t \quad \text{или} \quad \frac{x}{a(a-x)} = k'_2 t; \quad (3.45)$$

$$x = \frac{a^2 k'_2 t}{1 + a k'_2 t}. \quad (3.46)$$

Формулы (3.44)–(3.46) выражают для реакции 2-го порядка зависимость концентрации реагирующего вещества от времени.

Таким образом:

1. Из уравнений (3.45) и (3.46) следует, что размерность константы скорости второго порядка: $[k'_2] = \frac{\text{л}}{\text{с} \cdot \text{моль}}$, то есть помимо времени в неё входит обратная концентрация. Кроме того, численное значение константы зависит от выбора единиц концентраций.

2. Применение понятия периода полураспада несколько усложняется для реакций более высоких порядков. Наиболее простые случаи, когда одно вещество реагирует по 2-му порядку или два вещества присутствуют в

одинаковых концентрациях. Для более сложных условий можно применить понятие периода полураспада по отношению к какому-либо одному веществу.

Рассмотрим наиболее простой случай. Подставляя в формулу (3.46) значение $x = 0,5a$, получим:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k'_2 a}. \quad (3.47)$$

То есть, для реакции 2-го порядка период полураспада зависит не только от величины константы, но также обратно пропорционален начальной концентрации. На зависимости $\tau_{1/2}$ от a основан один из методов определения порядка реакции.

Рассмотрим расчет констант скорости реакции 2-го порядка для омыления уксусного эфира щёлочью в водном растворе при 20,5⁰С.



В сосуде, находящимся в термостате, смешивают выдержанные в том же термостате растворы этилацетата и щелочи с таким расчётом, чтобы концентрации веществ в смеси были равны: $a = C_{эф} = C_{щ} = 0,02$ моль/л.

Момент смешивания считается началом реакции. Затем через определенные промежутки времени отбирают пробы и титруют их кислотой, определяя концентрацию оставшейся щелочи (и эфира). Результаты приведены в таблице.

Таблица 3.1

*Кинетические данные для реакции гидролиза этилацетата
в водном растворе при 20,5⁰С*

t, c	$C_{эф} = C_{щ} = a - x,$ моль/л·10 ²	$k_2 = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)},$ л/моль·с	$k_1 = \frac{2.3}{t} \lg \frac{a}{a-x},$ с ⁻¹ ·10 ⁴
0	2,00	—	—
300	1,280	0,0938	0,00149
1380	0,540	0,0980	0,00093
3300	0,289	0,0897	0,00058
7200	0,138	0,0937	0,00037
		$\bar{k}_2 = 0.0920$	$\bar{k}_1 = 0.00024$

Как видно из табл. 3.1, k_2 достаточно удовлетворительно сохраняет постоянство: наблюдаемые отклонения не превышают ошибок опыта, а главное, отсутствует какое-либо систематическое изменение константы. Поэтому можно считать подтверждённым 2-й порядок. Для сравнения приведены значения k_1 , вычисленные по 1-му порядку. Как видно, k_1 систематически уменьшается по ходу реакции. Это очевидно, так как вместо уравнения 2-го порядка:

$$\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)^2 \quad (3.49)$$

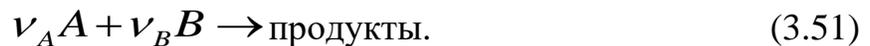
взято уравнение 1-го порядка:

$$\frac{dx}{dt} = [k_2(a-x)](a-x) = k_1(a-x), \quad (3.50)$$

то есть в k_1 включена уменьшающаяся концентрация исходного вещества.

Систематическое уменьшение k является признаком занижения предполагаемого порядка и наоборот.

Рассмотрим применение основного закона кинетики к реакции 2-го порядка, записанной в наиболее общем виде:



Дифференциальное уравнение скорости имеет вид:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A \cdot C_B. \quad (3.52)$$

Обозначим начальные концентрации A и B через a и b , а уменьшение концентрации A к моменту t через x . Тогда:

$$C_A = a - x, \quad (3.53)$$

$$dC_A = -dx, \quad (3.54)$$

$$C_B = b - \frac{\nu_B}{\nu_A} x. \quad (3.55)$$

Отсюда
$$\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)\left(b - \frac{\nu_B}{\nu_A} x\right). \quad (3.56)$$

Разделяя переменные, получаем:

$$\frac{dx}{(a-x)(b-\frac{v_B}{v_A}x)} = k_2 dt. \quad (3.57)$$

После интегрирования:

$$\frac{v_A}{v_B a - v_A b} \ln \frac{a-x}{b-\frac{v_B}{v_A}x} = k_2 t + const. \quad (3.58)$$

$$\text{При } t = 0, \quad x = 0 \quad const = \frac{v_A}{v_B a - v_A b} \ln \frac{a}{b}. \quad (3.59)$$

Интегральная формула для общего случая реакции 2-го порядка:

$$\frac{v_A}{v_B a - v_A b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-\frac{v_B}{v_A}x)} = k_2 t. \quad (3.60)$$

Более простой и часто встречающийся вариант этой формулы получается при равенстве стехиометрических коэффициентов:

$$\frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = k_2 t. \quad (3.61)$$

Размерность $[k_2]$ та же, что и в более простом случае, то есть:

$$[\text{концентрация}]^{-1}[\text{время}]^{-1}.$$

Понятие периода полураспада можно применять в этих случаях лишь в отношении какого-то одного из реагирующих веществ. Так, если $x = 0,5a$:

$$\tau_{\frac{1}{2}(A)} = \frac{v_A}{k_2(v_B a - v_A b)} \ln \frac{b(a-0,5a)}{a(b-\frac{v_B}{v_A}0,5a)} \quad (3.62)$$

$$\tau_{\frac{1}{2}(A)} = \frac{v_A}{k_2(v_B a - v_A b)} \ln \frac{v_A b}{2(v_A b - v_B \cdot 0,5a)} \quad (3.63)$$

$$\tau_{\frac{1}{2}(A)} = \frac{v_A}{k_2(v_B a - v_A b)} \ln \frac{v_A a}{2v_A b - v_B a} ; \quad (3.64)$$

$$\tau_{1/2} = \frac{v_A}{k_2(v_B a - v_A b)} \ln \frac{v_A b}{2v_A b - v_B a} \quad (3.65)$$

То есть период полураспада вещества A зависит от начальных концентраций обоих реагентов.

Рассмотрим ещё один вариант формулы (3.65). При $v \gg a$ малыми величинами a и x можно пренебречь по сравнению с v . Получим уравнение:

$$-\frac{1}{b} \cdot \ln \frac{b(a-x)}{a \cdot b} = k_2 t \quad (3.66)$$

$$\frac{1}{b} \ln \frac{a}{a-x} = k_2 t \quad ; \quad (3.67)$$

$$\ln \frac{a}{a-x} = k_2 b \cdot t \quad (3.68)$$

где $k_2 b = k_1$, концентрация v (практически постоянная) введена в k_1 . Очевидно, что уравнение (3.68) формально совпадает с ранее рассмотренным уравнением для реакций первого порядка. Подобные реакции, где наблюдаются псевдопорядки, наблюдаются довольно часто. Особенно распространены реакции, когда второй реагент является также и растворителем: гидролиз эстеров, оксипропилирования фенолов и кислот и т. п.

Период полупревращения для реагента, который взят в недостатке, рассчитывается по уравнению (3.26) как в случае реакций первого порядка.

В случае, когда $a = b$:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{ka} \quad (3.69)$$

Действительно, из уравнения (3.45) в случае, когда $x = 0,5a$, следует:

$$t = \frac{1}{k} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \cdot \frac{0,5a}{a(a-0,5a)} = \frac{1}{ka} \quad (3.70)$$

Если $x = 0,75a$ или $x = 0,875a$:

$$\begin{aligned}
 t_{1/4} &= \frac{1}{k} \cdot \frac{0.75a}{a(a-0.75a)} = \frac{1}{k} \cdot \frac{3}{a} = 3t_{1/2} \\
 t_{1/8} &= \frac{1}{k} \cdot \frac{0.875a}{a(a-0.125a)} = \frac{1}{k} \cdot \frac{7}{a} = 7t_{1/2}
 \end{aligned}
 \quad \left\{ \begin{aligned}
 \tau_{1/2.2} &= \tau_{1/2} + 2\tau_{1/2} \\
 \tau_{1/2.2.2} &= \tau_{1/2} + 2\tau_{1/2}
 \end{aligned} \right. \quad (3.71)$$

Проверяя свойства инвариантности, следует учитывать, что дифференциальное уравнение реакции 2-го порядка не остаётся неизменным при умножении a на n , если дифференциал dt также не делить на n :

$$\frac{d[n(a-x)]}{dt/n} = kn^2(a-x)^2 \quad (3.72)$$

$$\frac{dnx}{dt/n} = -kn^2(a-x)^2 \quad (3.73)$$

Теперь n можно сократить и вернуться к исходному уравнению. Практическим следствием этого является то, что кривые для различных начальных концентраций a_i можно совместить с произвольно выбранной стандартной кривой, соответствующей a_j , путём умножения ординат этих кривых на отношение a_i/a_j , соответствующих абсцисс на обратное соотношение a_j/a_i (рис. 3.8). Отсюда следует, что стандартная кривая получается из ряда экспериментальных данных при линейном уменьшении и / или увеличении масштабов X и Y - осей соответственно по отношению к начальным концентрациям. Такое свойство называют *инвариантом II*.

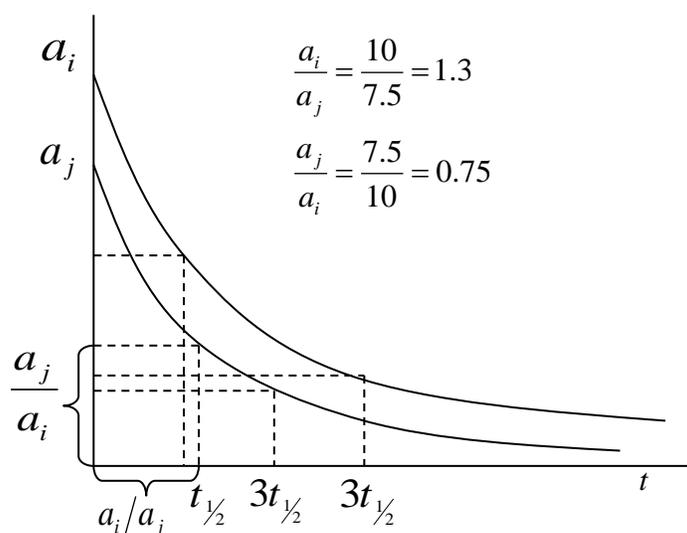
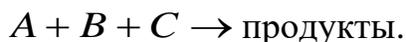


Рис. 3.8 – Зависимость периода полупревращения реагента от его концентрации для реакций второго порядка

3.3 Реакции n -ого порядка

Рассмотрим реакции 3-го порядка с точки зрения основного закона кинетики. Простейшим с математической точки зрения является случай, когда три вещества, реагирующие в эквивалентных количествах, присутствуют в системе в одинаковых концентрациях:



Начальные концентрации: $C_A = C_B = C_C = a$, текущие концентрации: $a - x$.

Скорость реакции выражается уравнением:

$$\frac{dx}{dt} = k_3 (a - x)^3. \quad (3.74)$$

Разделяя переменные и интегрируя по формуле (3.75),

$$\left(\int x^n dx = \frac{1}{n-1} \cdot \frac{1}{x^{n-1}} \right), \quad (3.75)$$

получаем интегральную формулу:

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{(a-x)^2} = k_3 t + \frac{1}{2a^2}. \quad (3.76)$$

Отсюда:

$$k_3 = \frac{1[a^2(a-x)^2]}{2ta^2(a-x)^2} = \frac{1[a^2 - a^2 + 2ax - x^2]}{2ta^2(a-x)^2} = \frac{1}{2t} \left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right]. \quad (3.77)$$

Размерность k_3 следует из уравнения (3.76):

$$[k_3] = \text{концентрация}^{-2} \cdot t^{-1} = \frac{\text{л}^2}{\text{моль}^2 \cdot \text{с}}.$$

Таким образом, численное значение k_3 в ещё большей степени, чем k_2 , зависит от выбора единиц измерения концентрации.

Выражение для периода полураспада вещества в случае реакций третьего порядка следует из уравнения (3.77):

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{2k_3} \left[\frac{1}{(a-\frac{a}{2})^2} - \frac{1}{a^2} \right] = \frac{1}{2k_3} \cdot \frac{3}{a^2} = \frac{3}{2a^2 k_3}. \quad (3.78)$$

В таблице 3.2 приведены уравнения для расчета периода полупревращения реагента для реакций разных порядков, а также размерности соответствующих констант скорости.

Таблица 3.2

Уравнения для расчета периода полупревращения реагента в зависимости от порядка реакции и размерности соответствующих констант скорости

n	$[k_n]$	$\tau_{1/2}$	n	$[k_n]$	$\tau_{1/2}$
1	t^{-1}	$\ln 2/k_1$	3	$c^{-2} \cdot t^{-1}$	$3/2a^2k_3$
2	$c^{-1}t^{-1}$	$1/ak_2$	n	$c^{-(n-1)} \cdot t^{-1}$	$(2^{n-1} - 1)/(n-1) \cdot c^{n-1} \cdot k_n$

Следует помнить, что для реакций, порядок которых выше первого, выражения для $\tau_{1/2}$ имеют ограниченное значение. Они получены для случая, когда вещества, реагируя в эквивалентных количествах, присутствуют в равных концентрациях.

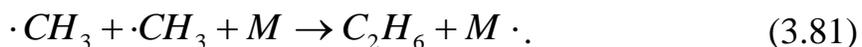
В случае реакции третьего порядка, когда три вещества реагируют в эквивалентных количествах, но присутствуют в разных концентрациях: $A + B + C \rightarrow D + E + \dots$, пусть концентрации веществ равны: начальные a, b, c , текущие $a - x, b - x, c - x$, соответственно. Тогда дифференциальное уравнение скорости:

$$\frac{dx}{dt} = k_3(a-x)(b-x)(c-x). \quad (3.79)$$

Разделяя переменные и интегрируя путём разделения дроби на три элементарные, получаем уравнение:

$$k_3 t = \frac{1}{(a-b)(b-c)(c-a)} \ln \left[\left(\frac{a}{a-x} \right)^{b-c} \left(\frac{b}{b-x} \right)^{c-a} \left(\frac{c}{c-x} \right)^{a-b} \right]. \quad (3.80)$$

Примером реакции третьего порядка является рекомбинация радикалов в присутствии некой частицы M , уносящей избыток энергии радикалов:



4. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ

4.1 Соотношение между физическими свойствами и концентрациями

Измерение скорости реакции сводится к определению зависимости концентрации вещества от времени. Эта задача решается с помощью наиболее подходящих для данного конкретного случая методов количественного анализа.

Применяемые в кинетике аналитические методы можно условно разделить на две категории: химические и физические.

Химический анализ дает возможность прямого определения концентрации одного из реагирующих веществ или продуктов. Трудность применения химического анализа связана с необходимостью быстрого сопоставления результатов с изучаемой реакцией. Если это невозможно из-за слишком медленной аналитической процедуры, то прибегают к остановке реакции (ее «замораживанию») путем резкого изменения какого-либо условия: понижению температуры, удалению катализатора, добавлению ингибитора и т. д. Химические методы анализа имеют то преимущество, что дают абсолютные значения концентраций.

Физические методы анализа обычно удобнее химических: измеряется какое-либо физическое свойство реакционной смеси, изменяющееся в ходе реакции. Причем, должно иметь место существенное различие во вкладах в измеряемое свойство исходных веществ и продуктов реакции. Наиболее часто используются следующие физические методы:

1. Измерение давления для реакции в газах (манометрический метод).
2. Измерение изменений объема (дилатометрический метод).
3. Оптические методы, такие как:
 - поляриметрия (измерение угла вращения);
 - рефрактометрия (измерение показателя преломления);
 - калориметрия (измерение изменения окраски).
4. Электрические методы анализа:
 - кондуктометрия (измерение сопротивления);
 - потенциометрия (измерение электропроводности);
 - полярография;
 - масс-спектрометрия.

Теоретически любое достаточно изменяющееся свойство можно использовать для слежения за ходом реакции. Менее распространены такие физические методы, как:

- измерение теплопроводности;
- измерение температуры затвердевания;
- измерение вязкости (для реакций полимеризации);
- измерение теплоты реакций.

Преимущества физических методов анализа:

- 1) в их скорости;
- 2) возможности получать большое число экспериментальных точек за небольшой промежуток времени;
- 3) возможности, как правило, производить измерения в самом реакционном сосуде, что позволяет исключить операцию отбора проб и связанные с ней ошибки измерения;
- 4) возможности, как правило, применить автоматическую запись изменений свойства, так как обычно физические измерения не влияют на состояние системы.

Недостатки физических методов анализа:

- 1) непосредственно не определяются абсолютные значения концентрации;
- 2) могут появиться ошибки, связанные с самой реакцией. Например, при спектроскопическом изучении малые количества сильно окрашенных загрязнений или побочных продуктов могут совершенно исказить картину.

Поэтому для полного изучения какой-либо реакции следует применять не один, а несколько физических методов. Это особенно желательно, когда следует проверить стехиометрию изучаемой реакции.

Как известно, одно из требований, предъявляемых к физическому свойству, взятому в качестве критерия глубины реакции, состоит в необходимости существенного отличия его значений для исходных веществ и продуктов. Другое требование к этому свойству состоит в том, чтобы оно было каким-либо простым образом связано с концентрациями исходных веществ и продуктов. Наиболее удобна в этом смысле линейная зависимость между физическим свойством и концентрацией, например, между концентрацией, с одной стороны, и электропроводностью, оптической плотностью, вращением плоскости поляризации и давлением газов, с другой. В разбавленных растворах и ряд других физических свойств линейно зависит от концентраций: удельный объем, коэффициент преломления, давление пара, текучесть и др. Однако часто эти линейные соотношения нарушаются при попытках применения к слишком широкой области концентраций.

Выведем общее уравнение, связывающее измеряемую физическую величину и концентрацию, для случая их линейного соотношения. Представим реакцию в общем виде:



где F включает все продукты.

Пусть λ выражает значение физического свойства в момент времени t :

$$\lambda = \lambda_{\text{среды}} + \lambda_A + \lambda_B + \lambda_C + \lambda_F, \quad (4.2)$$

где первый член справа является вкладом среды, а остальные – зависят от концентраций согласно уравнению:

$$\lambda_A = k_A C_A, \quad (4.3)$$

где k_A – коэффициент пропорциональности.

Пусть начальные концентрации веществ A , B и C равны соответственно a , b , c , а x – выражает число эквивалентов вещества, прореагировавших за время t . Тогда:

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\text{среды}} + k_B (b - \nu_B \frac{a}{\nu_A}) + k_C (c - \nu_C \frac{a}{\nu_A}) + k_F (\nu_F \frac{a}{\nu_A}), \quad (4.4)$$

$$\lambda_0 = \lambda_{\text{среды}} + k_A a + k_B b + k_C c, \quad (4.5)$$

$$\lambda = \lambda_{\text{среды}} + k_A (a - \nu_A x) + k_B (b - \nu_B x) + k_C (c - \nu_C x) + k_F \nu_F x, \quad (4.6)$$

где λ_0 и λ_{∞} – начальные и конечные значения свойства λ .

При составлении уравнения (4.4) принято, что вещество A было взято в ограниченном количестве и в конечной системе отсутствует. Вычтя из уравнения (4.4) уравнение (4.5), получим:

$$\lambda - \lambda_0 = k_F (\nu_F \frac{a}{\nu_A}) - k_A \frac{\nu_A}{\nu_A} a - k_B (\nu_B \frac{a}{\nu_A}) - k_C (\nu_C \frac{a}{\nu_A}). \quad (4.7)$$

Вычитая из уравнения (4.6) уравнение (4.5), получаем выражение:

$$\lambda - \lambda_0 = k_F \nu_F x - k_A \nu_A x - k_B \nu_B x - k_C \nu_C x. \quad (4.8)$$

Теперь можно написать:

$$\lambda - \lambda_0 = x \Delta k, \quad (4.9)$$

$$\lambda_{\infty} - \lambda_0 = \frac{\dot{a}}{v_A} \Delta k, \quad (4.10)$$

$$\text{тогда } \lambda_{\infty} - \lambda = \left(\frac{\dot{a}}{v_A} - x \right) \Delta k, \quad (4.11)$$

где $\Delta k = k_F v_F - k_{AV} v_A - k_B v_B - k_C v_C$.

Из этих соотношений получаются важные для кинетики формулы:

$$\frac{v_A x}{a} = \frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_{\infty} - \lambda_0}; \quad (4.12)$$

$$\frac{a v_A}{v_A (a - v_A x)} = \frac{\lambda_{\infty} - \lambda_0}{\lambda_{\infty} - \lambda}. \quad (4.13)$$

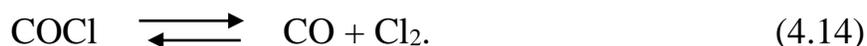
Через измеряемую переменную можно также выразить $v - v_B x$ и $c - v_C x$:

$$\frac{v}{v - v_B x} = \frac{v/a (\lambda_{\infty} - \lambda_0)}{(v/a)(\lambda_{\infty} - \lambda_0) - (v_B/v_A)(\lambda - \lambda_0)}. \quad (4.14)$$

Все эти формулы значительно упрощаются при использовании эквивалентных концентраций реагентов, когда $b/a = v_B/v_A$.

Когда реакция не доходит до конца, то необходимые данные можно получить расчетным путем, если известна константа равновесия.

Одним из наиболее распространенных методов изучения реакций в газовой фазе является манометрический метод. Непосредственные измерения давления в системе возможны, если в реакции изменяется число молей газообразных веществ, например, при разложении фосгена:



Манометрический метод применяется также при непрерывном удалении продукта путем его абсорбции или конденсации. Например, CO_2 , образующийся при окислении метана можно поглощать щелочью:



Рассмотрим примеры кинетических исследований с применением различных физических методов.

4.2 Манометрический метод

Метод основан на измерении изменения давления в системе. Применяется для газовых реакций, когда количество вещества исходных соединений и продуктов отличаются. Рассмотрим пример такой реакции.

1. При разложении перекиси трет.-бутила при 154,6 °С



получены следующие данные:

Таблица 4.1

Кинетические данные для разложения перекиси трет.-бутила при 154,6°С: время (t), давление (P, мм.рт.ст) (константы скорости рассчитываются согласно условию задачи)

t, мин	P	P _∞ -P	k·10 ⁴ ,с ⁻¹	t, мин	P,	P _∞ -P	k·10 ⁴ ,с ⁻¹
0	P ₀ = 173,5	318,3		12	244,4	247,4	3,44
2	187,3	304,5	3,38	14	254,5	237,3	3,32
3	193,4	298,3	3,28	15	259,2	232,5	3,43
5	205,3	286,5	3,39	17	268,7	223,1	3,43
6	211,3	280,5	3,42	18	273,9	217,9	3,16
8	222,9	268,9	3,50	20	282,0	209,7	3,45
9	228,6	263,2	3,45	21	286,9	204,9	3,42
11	239,8	251,9	3,61	∞	P _∞ = 491,8		

$$k_{\text{ср}} = 3,46 \pm 0,07$$

Определите порядок реакции и константу скорости.

Для расчетов воспользуемся формулами:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} = \frac{1}{t} \ln \frac{P_{\infty} - P_0}{P_{\infty} - P} \quad \text{или} \quad k = \frac{1}{t} \ln \frac{2P_0}{3P_0 - P}.$$

Согласно уравнению реакции при завершении процесса давление должно увеличиться в 3 раза. В действительности оно возрастает лишь в 2,83 раза в связи с образованием других продуктов.

Значения общего давления, приведенные в таблице 4.1 включают также некоторые парциальные давления газа, используемого при введении перекиси в реакционный сосуд.

Пренебрегая этим, применяем формулы:

$$\frac{x}{a} = \frac{P - P_0}{P_\infty - P_0}; \quad (4.16)$$

$$\frac{a - x}{a} = \frac{P_\infty - P}{P_\infty - P_0}. \quad (4.17)$$

Предполагая 1-й порядок реакции разложения перекиси, используем формулу

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x}, \quad (4.19)$$

представляя ее в таком виде:

$$k = \frac{1}{t} \ln(P_\infty - P_0) - \ln(P_\infty - P). \quad (4.20)$$

Согласно (4.20), если предположение о первом порядке реакции справедливо, то $\ln(P_\infty - P)$ является линейной функцией времени.

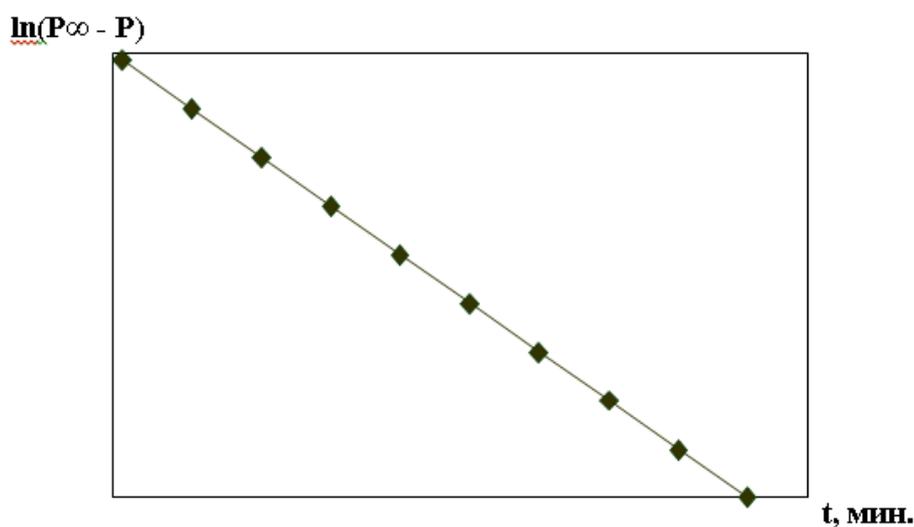


Рис. 4.1 – Кинетическая кривая разложения перекиси трет.-бутила, 154,6 °С

В таблице 4.1 приведены значения k , рассчитанные по формуле:

$$k = \frac{1}{t_1 - t_2} \ln \frac{P_\infty - P_2}{P_\infty - P_1}. \quad (4.21)$$

Сохранение постоянства значений k в пределах ошибок опыта, отсутствие их систематического «хода» также свидетельствует о первом порядке реакции.

В случае реакций первого порядка (это является их особенностью) необязательно знать начальное давление (P_0) (в общем случае, концентрацию) для проведения расчетов константы скорости. Необходимое значение P_0 можно получить экстраполяцией на начальный момент времени ($t = 0$).

Для реакций, изучаемых манометрическим методом, при расчете k целесообразно использовать начальное давление и регистрируемое общее давление (P) к моменту времени t . Для необратимых реакций первого порядка это удобно, так как

$$\frac{a}{a-x} = \frac{P_0 - P_\infty}{P_0 - P}, \quad (4.22)$$

если $P_\infty = 0$, то $\frac{a}{a-x} = \frac{P_0}{P_a}$.

Рассмотрим в общем виде как изменяется давление в реакции: P_0 – начальное давление исходного вещества, P_a – парциальное давление исходного вещества, P_x – убыль парциального давления исходного вещества, n – число образующихся в результате реакции веществ, nP_x – парциальные давления продуктов реакции.

Изменение давления	A	→	B	+	C	+	D
Исходная смесь	P_0		0		0		0
В результате реакции	P_x		P_x		P_x		P_x
Оставшаяся смесь	$P_0 - P_x$		P_x		P_x		P_x

Исходя из анализа изменения давления в реагирующей системе в начальный, текущий и конечный моменты времени, следует:

общее давление (P) в момент времени t :

$$\begin{cases} P = P_0 + nP_x - P_x = P_0 + (n-1)P_x \\ P_a = P_0 - P_x \\ P_x = P_0 - P_a; \quad P = P_0 + (n-1)(P_0 - P_a) \end{cases}$$

$$P = P_0 + nP_0 - P_0 - (n-1)P_a$$

$$P = nP_0 - (n-1)P_a$$

$$P_a = \frac{nP_0 - P}{n-1}$$

$$\frac{a}{a-x} = \frac{(n-1)P_0}{nP_0 - P}$$

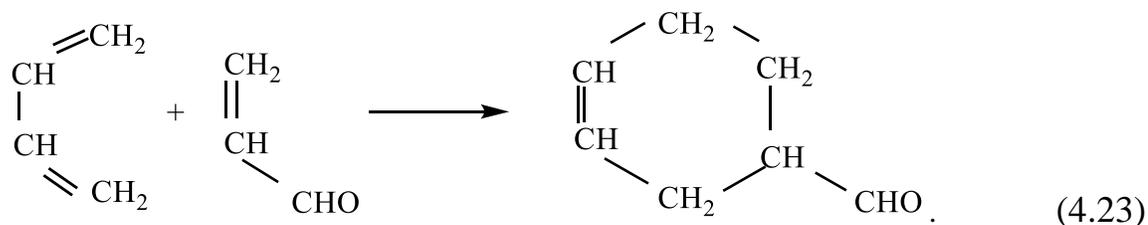
$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{(n-1)P_0}{nP_0 - P}$$

$$n=2 \quad k = \frac{1}{t} \ln \frac{P_0}{2P_0 - P}$$

$$n=3 \quad k = \frac{1}{t} \ln \frac{2P_0}{3P_0 - P}$$

При использовании манометрического метода возникает вопрос о допустимости использования теоретического значения P_∞ (равно в данном примере $3P_0$) вместо экспериментально предельного значения давления. В данном примере это привело бы к различию на несколько процентов констант скорости, рассчитанных с учетом теоретического и экспериментального значения P_∞ во всей изученной области давлений. Обычно предпочтительней пользоваться в расчетах экспериментальным значением P_∞ , если только не имеет место какая-либо аномалия реакции или ошибки опыта. Например, если реакция не доходит до конца вследствие устанавливающегося равновесия, это должно быть принято в расчет при внесении соответствующих поправок в P_∞ . Относительно медленные вторичные реакции продуктов также могут привести к ошибочному значению P_∞ . В таком случае лучше использовать теоретическое значение P_∞ .

2. Рассмотрим более сложный случай кинетики газовой реакции, когда в расчетах необходимо внести поправки в каждое измерение давления. Так, реакция конденсации акролеина с 1,3-бутадиеном протекает с образованием тетрагидробензальдегида изучена *Кистяковским и Лахером* при 291,2 °С:



Эта реакция осложняется одновременным протеканием побочной реакции второго порядка – димеризация бутадиена:



Таблица 4.2

Кинетические данные для параллельных реакций (4.23) и (4.24)
(расчет констант скорости проводится согласно условию задачи)

Время, с	$P_{\text{общ}}$	$-\Delta P$	$-\Delta P_{\text{дим}}$	$P_{\text{акр}}$	$P_{\text{бут}}$	$k \cdot 10^7, \text{мм}^{-1} \text{с}^{-1}$
0	658,2	6,1	0,2	418,2	240,0	
63	652,1	10,7	0,3	412,3	233,7	9,6
181	641,4	17,3	0,5	401,9	222,7	9,6
384	624,1	11,9	0,3	385,1	204,9	9,9
542	612,2	14,1	0,3	373,5	192,7	9,7
745	598,1	11,0	0,3	359,7	178,3	10,0
925	587,1	12,2	0,3	349,0	167,0	9,7
1145	574,9	10,8	0,3	337,1	154,5	9,8
1374	564,1	11,3	0,2	326,6	143,4	9,3
1627	552,8	13,4	0,3	315,5	131,9	9,9
1988	539,4			302,4	118,2	9,4
						$k_{\text{ср.}} = 9,7$

В таблице приведены значения общего давления в системе в различные моменты времени, начиная от известного начального давления акролеина и бутадиена. На основании этих данных для каждого последующего интервала времени вычислены изменения давления акролеина и бутадиена. Сделано это следующим образом. Сначала приблизительно определяется давление за счет димеризации бутадиена:

$$\Delta P_{\text{дим}} = k [P_{\text{бут}}]^2 \Delta t, \quad (4.25)$$

где $P_{\text{бут}}$ – парциальное давление бутадиена в начале данного временного интервала, k – предварительно определенная константа димеризации. Затем $\Delta P_{\text{дим}}$ вычитается из $\Delta P_{\text{общ}}$, и это дает падение давления вследствие основной реакции. Из стехиометрии общих реакций следует, что

$$\Delta P_{\text{акр}} = \Delta P_{\text{общ}} - \Delta P_{\text{дим}}, \quad (4.26)$$

где $\Delta P_{\text{акр}}$ – падение парциального давления акролеина.

$$\Delta P_{\text{бут}} = \Delta P_{\text{общ}} + \Delta P_{\text{дим}}. \quad (4.27)$$

Так находятся значения $P_{\text{акр}}$ и $P_{\text{бут}}$ в конце каждого временного интервала.

Предположим 2-й порядок реакции. Тогда в дифференциальном виде:

$$-\frac{\Delta P_{акр}}{\Delta t} = k P_{акр} P_{б\ddot{u}т} . \quad (4.28)$$

Расчет показывает, что константа скорости k_2 для реакции второго порядка удовлетворительно сохраняет постоянство и, следовательно, предположение о втором порядке изучаемой реакции оправдывается.

Можно применить и другой способ кинетической обработки данных. Для изучаемой реакции можно написать интегральную формулу кинетического уравнения:

$$kt = \frac{1}{P_{акр}^0 - P_{б\ddot{u}т}^0} \ln \frac{P_{акр}}{P_{б\ddot{u}т}} + const . \quad (4.29)$$

$$const = \frac{1}{a - \epsilon} \ln \frac{\epsilon}{a} . \quad (4.30)$$

$$k_2 t = \frac{1}{a - \epsilon} \ln \frac{\epsilon(a - x)}{a(\epsilon - x)} . \quad (4.31)$$

и далее воспользоваться графическим методом.

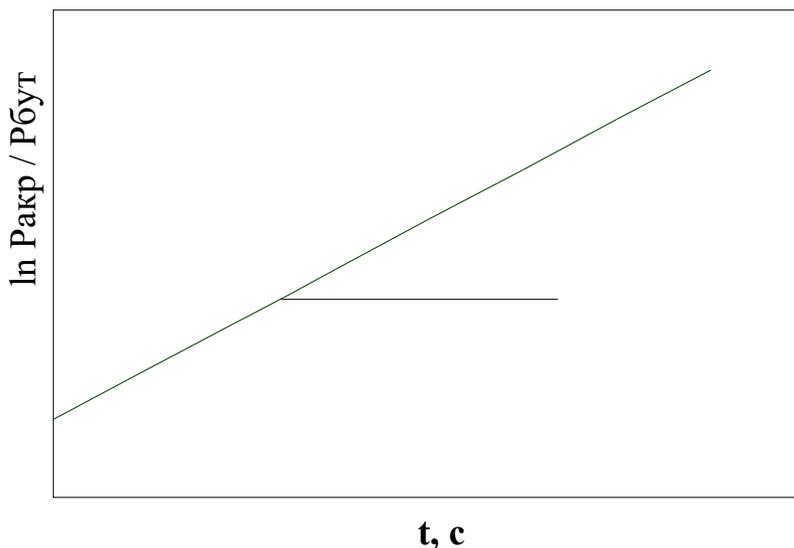


Рис. 4.2 – Кинетическая кривая реакции акролеина с 1,3-бутадиеном, 291,2 °С

Линейность графика $\ln P_{акр}/P_{б\ddot{u}т}$ от t доказывает второй порядок реакции $k = \text{tg} \alpha = 10,9 \cdot 10^7 (\text{мм}^{-1} \text{ с}^{-1})$, т. е. значение k несколько отличается от $k_{ср}$.

Частично различие между значениями k связано с димеризацией, включаемой в общую скорость при расчете по уравнению (4.28). С другой стороны, сказывается различие, возникающее при использовании интегрированной и неинтегрированной форм уравнения скорости.

Для изучения реакций в растворах, наряду с химическими методами анализа и измерениями, основанными на скорости выделения и поглощения газа, наиболее широко используются три метода измерения скорости реакции: 1) кондуктометрический; 2) спектрометрический/колориметрический; 3) дилатометрический.

Рассмотрим примеры применения каждого из этих методов.

4.3 Кондуктометрический метод

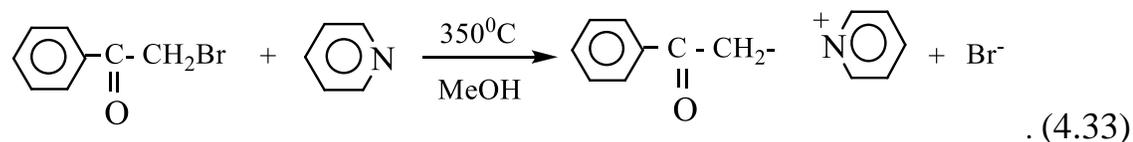
Если какая-либо реакция происходит с изменением числа или типа ионов и связана с изменением электрического сопротивления, то за ее ходом можно следить, измеряя сопротивление раствора. В этом случае удобно использовать мост переменного тока с непосредственным отсчетом и осциллограф в качестве нуль-прибора. При этом должно быть обеспечено достаточное постоянство температуры, регулировка которой с точностью до $0,03^\circ$ достигается с помощью обычных термостатов. Имеются определенные ограничения для применения данного метода. Так, применяемый растворитель должен иметь высокую диэлектрическую проницаемость и обладать достаточной сольватирующей способностью, иначе сопротивление и концентрация не будут связаны простым соотношением.

Так как сопротивление обратно пропорционально электропроводности, которая, в свою очередь, пропорциональна концентрации, то основные уравнения для изучения кинетики реакции путем измерения сопротивления можно представить уравнениями:

$$\frac{x}{a} = \frac{\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0}}{\frac{1}{R_\infty} - \frac{1}{R_0}} = \frac{(R_0 - R)R_\infty}{R(R_0 - R_\infty)}, \quad (4.31)$$

$$\frac{a}{a-x} = \frac{\frac{1}{R_\infty} - \frac{1}{R_0}}{\frac{1}{R_\infty} - \frac{1}{R}} = \frac{(R_\infty - R_0)R}{R_0(R_\infty - R)}. \quad (4.32)$$

В качестве примера реакции, изученной с помощью кондуктометрического метода, рассмотрим реакцию фенацилбромид с пиридином с образованием аммониевой соли – бромистого фенацилпиридина:



Для изучения кинетики реакции были взяты одинаковые концентрации реагентов ($a = b = 0,0385$ моль/л). Реакция проводилась в растворе метанола. Поскольку нейтральные молекулы образуют ионы, то сопротивление раствора быстро уменьшается по ходу реакции. Так как концентрации реагентов одинаковы, то в предположении второго порядка реакции применима формула:

$$k_2 t = \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}, \quad (4.34)$$

$$k_2 t = \frac{1}{a} \cdot \frac{a}{a-x} - \frac{1}{a}. \quad (4.35)$$

$$\left. \begin{aligned} k_2 t &= \frac{1}{a} \cdot \frac{a}{a-x} - \frac{1}{a} \\ \frac{1}{a} \cdot \frac{a}{a-x} &= \frac{1}{a} + k_2 t \\ \frac{a}{a-x} &= 1 + k_2 a t \\ \text{tg } \alpha &= k_2 a \end{aligned} \right\} \text{ИЛИ} \left\{ \begin{aligned} k_2 t &= \frac{1}{a} \cdot \frac{(R_\infty - R_0)}{R_0(R_\infty - R)} - \frac{1}{a} \\ \frac{1}{a} \cdot \frac{R_\infty - R_0}{R_0} \cdot \frac{R}{R_\infty - R} &= \frac{1}{a} + k_2 t \\ \frac{R_\infty - R_0}{R_0} \cdot \frac{R}{R_\infty - R} &= 1 + k_2 a t \\ \frac{R}{R_\infty - R} &= \frac{R_0}{R_\infty - R_0} + k_2 \frac{R_\infty - R_0}{R_0} \cdot \frac{R_0}{R_\infty - R_0} \end{aligned} \right.$$

$$\frac{R}{R_\infty - R} \cdot \frac{(R_\infty - R_0)}{R_0} = 1 + k_2 a t, \quad (4.36)$$

$$\frac{R}{R_\infty - R} = \frac{R_0}{R_\infty - R_0} + k_2 a \frac{R_0}{R_\infty - R_0} t, \quad (4.37)$$

которая через сопротивление имеет вид:

$$k_2 t = \frac{1}{a} \cdot \frac{(R_\infty - R_0)R}{R_0(R_\infty - R)} - \frac{1}{a}, \quad (4.38)$$

либо
$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)} = \frac{1}{ta} \cdot \frac{R_{\infty}(R-R_0)}{R_0(R_{\infty}-R)} = \frac{1}{ta} \cdot \frac{R_{\infty}(R_0-R)}{R_0(R-R_{\infty})} \quad (4.39)$$

Таблица 4.3

Кинетические данные для реакции (4.33) фенацилбромида с пиридином (расчет констант скорости проводится согласно условию задачи)

t, мин	R, Ом	$-\frac{R}{R_{\infty}-R}$	k 10 ³ л/(моль·мин)
7	45000	1,018	
28	11620	1,074	1,132
53	9200	1,095	0,724
68	7490	1,120	0,714
84	6310	1,145	0,703
99	5537	11,170	0,697
110	5100	1,186	0,694
127	4560	1,213	0,691
153	3958	1,253	0,686
203	3220	1,330	0,697
368	2182	1,580	0,662
∞	801		
t = t ₂ - t ₁ , R ₀ = R ₁ , без k = 1,132 и 0,662 k _{ср} = 0,697 · 10 ⁻³ л/ (моль·мин)			

Согласно уравнениям (4.38) и (4.39) в случае справедливости предположения о втором порядке реакции величины $\frac{1}{a-x}$ или $\frac{R}{R-R_{\infty}}$ должны быть линейными функциями от времени.

Константу скорости находят путем деления тангенса угла наклона прямой на начальную концентрацию и на отрезок, отсекаемый прямой на ординате, равный $\frac{R}{R_0 - R_{\infty}}$. В данном случае это отношение близко к 1, так как **R₀**, то есть сопротивление в начальный момент времени очень велико. Кроме того, в данном случае точное значение **R₀** не имеет значения, так как из отсекаемого на оси ординат отрезка и значения конечного сопротивления по уравнениям (4.37) можно рассчитать **x** или **(a - x)** для любого момента времени.

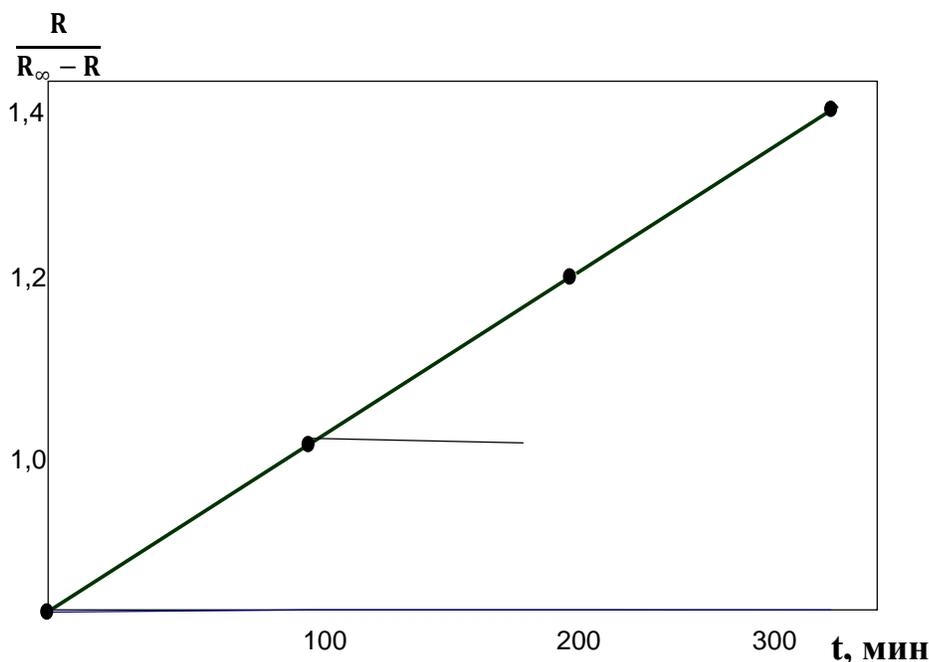
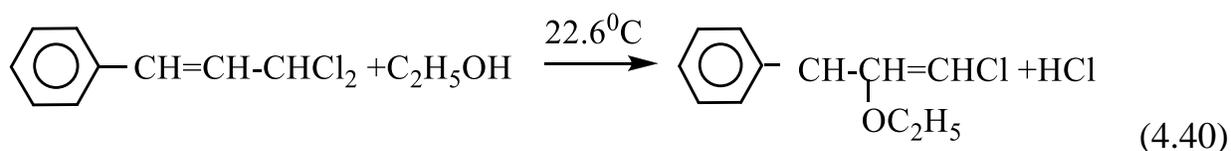


Рис. 4.3 – Зависимость $\frac{R}{R_{\infty} - R}$ от времени для реакции (4.33)

4.4 Спектрометрический метод

Рассмотрим в качестве примера кинетику взаимодействия дихлорида стирола с этанолом:



Хлорид стирола содержит двойную связь, сопряженную с бензольным кольцом и поглощает в области 260 нм, тогда как в продукте (1-хлор-3-этокси-3-фенилпропилен-1) сопряжение отсутствует и поглощение наблюдается в области до 210 нм. Поэтому измерение оптической плотности при 260 нм как функции времени может использоваться для изучения кинетики реакции. Эти измерения удобно проводить с помощью фотоэлектрического спектрофотометра. В случае же относительно медленной реакции можно брать пробы из термостатированного реакционного сосуда. В таблице 4.4 приведены данные Андрию для обсуждаемой реакции.

Таблица 4.4

Кинетические данные для реакции (4.40) дихлорида стирола с этанолом
(расчет констант скорости проводится согласно условию задачи):

$D = \varepsilon l C$ (ε – коэффициент экстинкции; l – толщина поглощающего слоя;

C – молярная концентрация ($C(\text{RCl}_2) = 2,11 \cdot 10^{-5}$ моль/л;

$C(\text{NaOEt}) = 0,547$ моль/л)

t, мин	D при 2600Å	$k_1 \cdot 10^3 \text{мин}^{-1}$	$k_2 \cdot 10^4 \text{л}/(\text{моль} \cdot \text{мин})$
0	0.406		
10	0.382	6.20	1.86
31	0.338	6.07	1.80
74	0.255	6.43	1.91
127	0.184	6.0	1.90
178	0.143	6.48	1.79
1200	0.01		
$k_{\text{ср}} \cdot 10^4 \text{л}/(\text{моль} \cdot \text{мин}) = 1.85$		$k_{\text{ср}} \cdot 10^6 \text{л}/(\text{моль} \cdot \text{с}) = 3,08$	

Скорость реакции не зависит от концентрации алкоголята натрия, так как он взят более, чем в 10-кратном избытке. Константа скорости рассчитана в предположении псевдопервого порядка по формулам:

$$k = \frac{1}{bt} \ln \frac{a}{(a-x)}; \quad (4.41)$$

$$k = \frac{1}{bt} \ln \frac{(\lambda_{\infty} - \lambda_0)}{(\lambda_{\infty} - \lambda)}; \quad (4.42)$$

$$k = \frac{1}{bt} \ln \frac{D_{\infty} - D_0}{D_{\infty} - D}, \quad \text{так как } D_{\infty} \ll D, D_{\infty} \ll D_0 \quad (4.43)$$

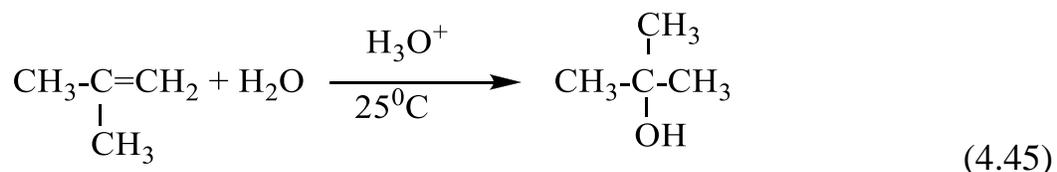
$$k = \frac{1}{bt} \ln \frac{D_0}{D}. \quad (4.44)$$

Предположение о первом порядке реакции оправдывается.

4.5 Дилатометрический метод

Применяется только при условии, что реакция сопровождается изменением объема. Необходимым условием измерений является поддержание постоянной температуры с точностью до тысячной доли градуса. Отсчеты по дилатометру выражаются в произвольных единицах.

Рассмотрим в качестве примера реакцию гидратации изобутилена в трет.-бутанол, катализируемую H^+ :



Так как по ходу реакции наблюдается уменьшение объема, то за её ходом можно следить, отсчитывая уровень жидкости в капилляре, соединенном с достаточно большим сосудом с реакционной смесью (табл. 4.5).

Таблица 4.5

Кинетические данные для реакции (4.45) гидратации изобутилена (расчет констант скорости проводится согласно условию задачи по показаниям дилатометра – V): $C(\text{HClO}_4) = 0,3979$ моль/л; $C(\text{C}_4\text{H}_8) = 0,00483$ моль/л

t, мин	V	t, мин	V	t, мин	V	t, мин	V
0	18.84	25	16.86	120	13.50	145	13.12
5	18.34	30	16.56	125	13.42	150	13.05
10	17.91	35	16.27	130	13.35	155	13.00
15	17.53	40	16.00	135	13.27	160	12.94
20	17.19	-	-	140	13.19	∞	12.16
$V_0 - V_\infty = 6,68$ $k_1 = 1,55 \cdot 10^{-2} \text{мин}^{-1} = 2,59 \cdot 10^{-4} \text{с}^{-1}$ $k_2 = 4,45 \cdot 10^{-6} \text{л/моль} \cdot \text{с}$							

Считая постоянными концентрации воды и H^+ , предполагаем первый порядок реакции относительно изобутена. Построим график $\ln(V - V_\infty)$ от t (рис. 4.4).

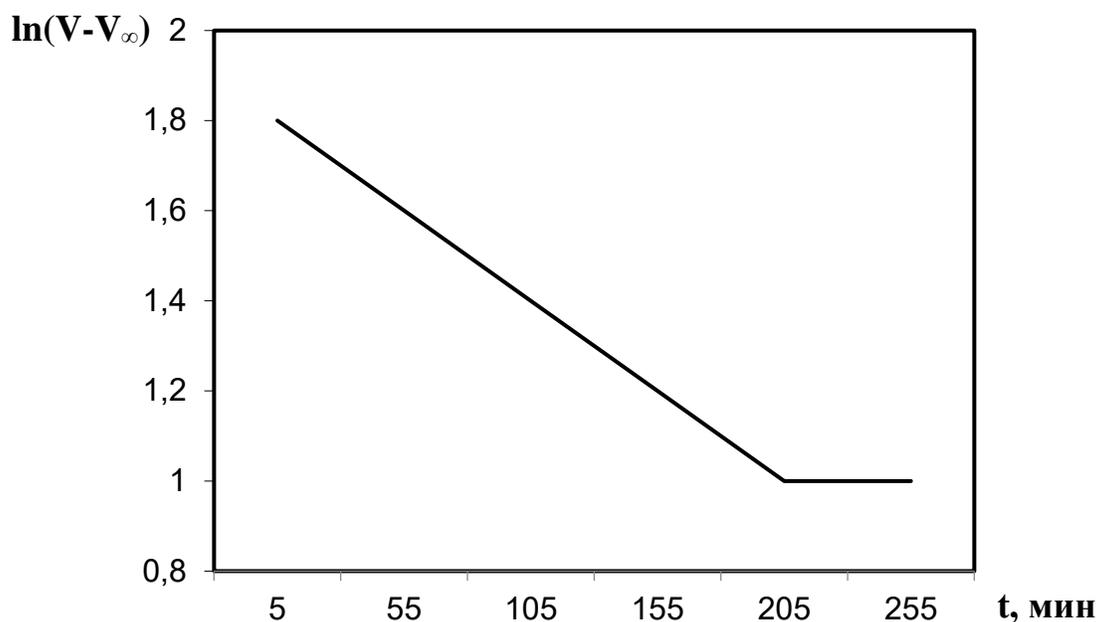


Рис. 4.4 – Зависимость $\ln(V - V_{\infty})$ от времени для реакции (4.45)

Расчет проводят по формулам:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}; \quad (4.46)$$

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{V_0 - V_{\infty}}{V - V_{\infty}}. \quad (4.47)$$

Следует учитывать псевдопервый порядок реакции, так как концентрация изобутилена более, чем в 10 раз меньше концентрации кислоты и воды. Если наблюдаемую константу скорости k_1 разделить на $C(\text{HClO}_4)$, то получается k_2 , не зависящая от концентрации кислоты при условии сохранения постоянной ионной силы раствора.

5. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРЯДКА РЕАКЦИИ

1. Из приведенных выше примеров (см. раздел 4) следует, что одним из способов определения порядка реакции является подстановка результатов измерений какой-либо физической переменной в различные моменты времени в одно из кинетических уравнений для получения ряда **значений констант скорости**, удовлетворительно сохраняющих **постоянство**.

2. Другим методом определения порядка реакции является **отыскание выражения, линейно зависящего от времени**, и вычисление константы скорости по угловому коэффициенту полученной прямой:

$$\ln(P_{\infty} - P) = \ln(P_{\infty} - P_0) - kt; \quad (5.1)$$

$$\ln(V_{\infty} - V) = \ln(V_{\infty} - V_0) - kt. \quad (5.2)$$

3. Один из прямых методов определения порядка реакции основан на изучении зависимости **периода полупревращения от начальной концентрации** и применим, если кинетическое уравнение имеет вид:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^n \quad (5.3)$$

при $n = 1$
$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}, \quad (5.4)$$

для $n \neq 1$
$$\tau_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)a^{n-1}k_n}. \quad (5.5)$$

Тогда зависимость $\tau_{1/2}$ от начальной концентрации в общем виде:

$$\tau_{1/2} = \frac{f(n, k)}{a^{n-1}}, \quad (5.6)$$

где f – функция n ; k – константа скорости реакции при постоянной температуре. Логарифмируя выражение (5.6), получаем соотношение:

$$\lg \tau_{1/2} = \lg f - (n-1) \lg a, \quad (5.7)$$

Так как $\lg \tau_{1/2}$ должен линейно зависеть от $\lg a$ (начальная концентрации), а угловым коэффициент прямой равен $(n-1)$:

$$\operatorname{tg} \alpha = n - 1; \quad (5.8)$$

$$n = 1 + \operatorname{tg} \alpha; \quad (5.9)$$

$$\lg \tau'_{1/2} - \lg \tau_{1/2} = \lg f' - \lg f + (n-1)(\lg \alpha' - \lg \alpha); \quad (5.10)$$

$$n = 1 + \frac{\lg \tau'_{1/2} - \lg \tau_{1/2}}{\lg \alpha - \lg \alpha'}. \quad (5.11)$$

Метод основан на использовании 2-х значений $\tau_{1/2}$ и $\tau'_{1/2}$, соответствующих начальным концентрациям α и α' . Уравнение (5.11) применимо для вычисления порядка реакции по данным 2-х опытов, проведенных при достаточно различающихся начальных концентрациях. Для реакций первого порядка период полупревращения не зависит от начальной концентрации:

$$n = 1 + \frac{0}{\lg \alpha \lg \alpha'} = 1. \quad (5.12)$$

Разновидностью метода 3 является определение порядка реакции по времени превращения на долю y . Уравнение (5.7) можно обобщить, рассматривая время τ_y превращения какой-то доли y исходного вещества. Если концентрация уменьшается от α до $\alpha(1-y)$, то уравнение (5.7) имеет вид:

$$\lg \tau_y = \lg f - (n-1) \lg \alpha. \quad (5.13)$$

Тогда зависимость $\lg \tau_y$ от $\lg \alpha$ должна быть линейной. Можно записать (5.13) в виде:

$$n = 1 + \frac{\lg \tau(y') - \lg \tau(y)}{\lg \alpha - \lg \alpha'}. \quad (5.14)$$

4. **Метод Нойса-Оствальда** основан на определении порядка реакции по соотношению периодов превращения вещества на разные доли.

Пусть t_1 соответствует концентрации $\alpha(1-y) = \alpha/2$, а t_2 соответствует концентрации $\alpha(1-y)^2 = \alpha/4$. Тогда $\tau(y') = t_2 - t_1$ и уравнение (5.14) принимает вид:

$$n = 1 + \frac{\lg \left[\frac{t_2 - t_1}{t_1} \right]}{\lg \left[\frac{\alpha(1-y)}{\alpha(1-y)^2} \right]}; \quad (5.15)$$

$$t_{1/4} = \frac{3}{k\alpha} = 3t_{1/2}; \quad (5.16)$$

$$t'_{1/2} = \frac{1}{k\left(\frac{\alpha}{2}\right)} = \frac{2}{k\alpha}; \quad (5.17)$$

$$t_{1/4} = t'_{1/2} + t_{1/2} = \frac{3}{k\alpha}; \quad (5.18)$$

$$n = 1 + \frac{\lg\left[\frac{t_2}{t_1} - 1\right]}{\lg\frac{1}{1-y}}. \quad (5.19)$$

На рис. 5.2 $t_2/t_1 = 3/1$ и $y = 1/20$, поэтому

$$n = 1 + \frac{\lg 2}{\lg 2} = \underline{2}. \quad (5.20)$$

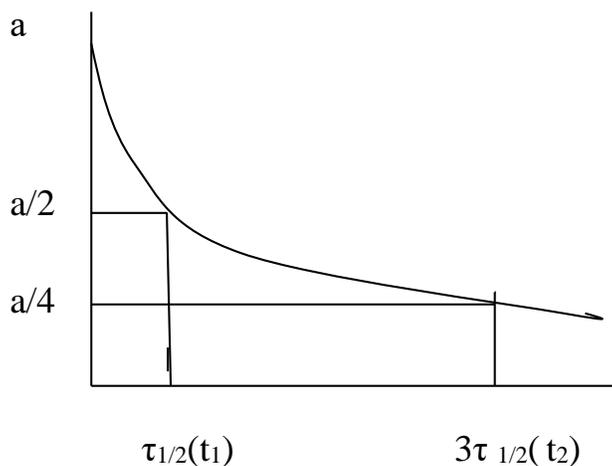


Рис. 5.2 – Зависимость периода полупревращения от исходной концентрации

Соотношение периодов превращения вещества на разные доли I/y зависит от порядка реакции (табл. 5.1)

Таблица 5.1

Зависимость периода превращения на долю 1/у часть от порядка реакции

$t_{1/y}$	n			
	1	2	3	n
$t_{1/4}$	$\frac{1}{k_1} \ln \frac{4}{3}$	$\frac{1}{3k_2 C_o}$	$\frac{1}{18k_3 C_o^2}$	$\frac{\left(\frac{4}{3}\right)^{n-1} - 1}{(n-1)k_n C_o^{n-1}}$
$t_{1/3}$	$\frac{1}{k_1} \ln \frac{3}{2}$	$\frac{1}{2k_2 C_o}$	$\frac{5}{8k_3 C_o^2}$	$\frac{\left(\frac{3}{2}\right)^{n-1} - 1}{(n-1)k_n C_o^{n-1}}$
$t_{1/2}$	$\frac{1}{k_1} \ln 2$	$\frac{1}{k_2 C_o}$	$\frac{3}{2k_3 C_o^2}$	$\frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k_n C_o^{n-1}}$
$t_{3/4}$	$\frac{1}{k_1} \ln 4$	$\frac{3}{k_2 C_o}$	$\frac{15}{2k_3 C_o^2}$	$\frac{4^{n-1} - 1}{(n-1)k_n C_o^{n-1}}$
$\frac{t_{1/2}}{t_{1/4}}$	2,4	3	3,86	$\frac{2^{n-1} - 1}{\left(\frac{4}{3}\right)^{n-1} - 1}$
$\frac{t_{1/2}}{t_{1/3}}$	1,7	2	2,4	$\frac{2^{n-1} - 1}{\left(\frac{3}{2}\right)^{n-1} - 1}$
$\frac{t_{1/2}}{t_{3/4}}$	0,5	0,33	0,20	$\frac{2^{n-1} - 1}{4^{n-1} - 1}$

Метод позволяет определять порядок реакции на основании не только параллельных опытов, но и в пределах одного опыта сопоставлять степень превращения вещества на долю p и q :

$$\frac{t_p}{t_q} = \frac{\left(\frac{1/p}{1/(p-1)}\right)^{n-1} - 1}{\left(\frac{1/q}{1/(q-1)}\right)^{n-1} - 1}. \quad (5.21)$$

Описанные методы определения n связаны с проведением двух или большего числа опытов с различными начальными концентрациями вещества. Аналогичным образом можно проводить расчеты, если в ходе одного опыта взять два или большее число интервалов времени и концентрацию реагирующего вещества в начале каждого временного интервала принимать за исходную.

5. **Метод Паулла** позволяет определять порядок реакции в случае, если кинетическое уравнение задано в виде:

$$\frac{dx}{dt} = k[A]^p[B]^q[C]^r. \quad (5.22)$$

Для определения порядка реакции используют два подхода.

1. Концентрации всех веществ, кроме **A**, сохраняют в ходе реакции постоянные значения, то есть реакция имеет псевдопорядок (в случае уравнения (5.22) псевдопорядок p). Необходимое постоянство концентраций **B**, **C** можно обеспечить, взяв большой избыток этих веществ по сравнению с веществом **A**. Тогда наблюдаемая константа скорости реакции и скорость реакции равны:

$$k_H = k[B]^q[C]^r, \quad (5.23)$$

$$\frac{dx}{dt} = k_H[A]^p. \quad (5.24)$$

Уравнение (5.24) совпадает с уравнением (5.3). Поэтому можно использовать ранее рассмотренные методы. Этим путем можно найти порядок относительно каждого реагирующего вещества или даже продукта реакции, если последний влияет на скорость.

2. Другой способ упрощения уравнения (5.22) состоит в подборе таких концентраций реагирующих веществ, чтобы в ходе опыта они оставались в неизменных соотношениях по отношению друг к другу. Например, если для реакции



мольная концентрация или парциальное давление C_2H_4 втрое меньше, чем O_2 , то вещества присутствуют в эквивалентных количествах. Для уравнения реакции в общем виде (5.22) при сформулированных условиях постоянства соотношений можно записать: $[B]=V_1[A]$, $[C]=V_2[A]$, где V_1, V_2 – постоянные,

определяемые значениями стехиометрических коэффициентов. Тогда уравнение (5.22) принимает вид:

$$\frac{dx}{dt} = k v_1^q \times v_2^r [A]^{p+q+r} \quad (5.26)$$

или, если $k v_1^q \times v_2^r = k_H$, а $n = p + q + r$ (n – общий порядок реакции), то

$$\frac{dx}{dt} = k_H (a - x)^n. \quad (5.27)$$

Уравнение (5.27) приведено к уже известному виду (5.3).

Для надежного определения порядка реакции необходимо проводить реакцию на достаточную глубину. Рассмотрим для примера реакции первого и второго порядков ($\Delta x = 1 - x$). Тогда:

$$k_1 t = -\ln(1 - \Delta x) \quad (5.28)$$

и
$$k_2 C_o t = \Delta x (1 - x)^{-1}. \quad (5.29)$$

Порядок реакции устанавливается однозначно, когда экспериментальные данные описываются только одной из двух формул, а для этого разница между $-\ln(1 - \Delta x)$ и $\Delta x (1 - \Delta x)^{-1}$ должна существенно превышать ошибку измерения δ . Этому соответствует условие $\Delta x > \sqrt{2\delta}$.

В методе Паулла имеется важное ограничение, связанное с исключением влияния продуктов на скорость реакции, так как их концентрация не может в ходе опыта оставаться пропорциональной концентрации исходного вещества.

6. Метод Вант-Гоффа основан на непосредственном сравнении скорости реакции и концентрации реагирующих веществ. Во-первых, вводится приближенная оценка скорости реакции, заменяющая производную $\frac{dx}{dt}$

с помощью конечных разностей $\frac{\Delta x}{\Delta t}$. Далее измеряют скорость при двух значениях начальных концентраций одного из реагентов, предположим A , сохраняя постоянными концентрации остальных реагентов.

Тогда, исходя из уравнения (5.22), можно записать:

$$\left(\frac{\Delta x}{\Delta t}\right)_1 \approx \left(\frac{dx}{dt}\right)_1 = (k[B]^q[C]^r)[A]_1^p; \quad (5.30)$$

$$\left(\frac{\Delta x}{\Delta t}\right)_2 \approx \left(\frac{dx}{dt}\right)_2 = (k[B]^q[C]^r)[A]_2^p. \quad (5.31)$$

Соотношение уравнений (5.30) и (5.31) дает выражение (5.32):

$$\frac{\left(\frac{dx}{dt}\right)_1}{\left(\frac{dx}{dt}\right)_2} = \frac{[A]_1^p}{[A]_2^p}, \quad (5.32)$$

логарифмирование которого:

$$\lg\left(\frac{dx}{dt}\right)_1 - \lg\left(\frac{dx}{dt}\right)_2 = p(\lg[A]_1 - \lg[A]_2). \quad (5.33)$$

и решение относительно p , позволяет получить уравнение Вант-Гоффа:

$$p = \frac{\lg\left(\frac{v_1}{v_2}\right)}{\lg\frac{[A]_1}{[A]_2}} \quad \text{или} \quad (5.34)$$

$$p = \frac{\lg v_1 - \lg v_2}{\lg[A]_1 - \lg[A]_2} = \frac{\lg v_1 \lg v_2}{\lg a_1 - \lg a_2}.$$

Методом Вант-Гоффа можно определить не только целочисленный, но и дробный порядок реакции. Так, для термического разложения тетрагидрофурана в газовой фазе установлен порядок реакции 1,5.

7. Метод Вилькинсона основан на зависимости глубины превращения вещества от времени t . Обозначим относительную глубину превращения как

$$y = 1 - \frac{C_A}{C_{Ao}}. \quad (5.35)$$

Поскольку в общем случае

$$C_A = C_{Ao} [1 + (n-1)\tau]^{n-1}. \quad (5.36)$$

Отсюда

$$(1-y)^{1-n} = 1 + (n-1)\tau, \quad (5.37)$$

где $\tau = kC_o^{n-1}t$.

Разложив степенную функцию в ряд Маклорена и ограничиваясь членами с y в первой и второй степени, получаем:

$$y \approx kC_o^{n-1}t - \frac{n}{2}kC_o^{n-1}yt. \quad (5.38)$$

Разделив обе части уравнения (5.38) на ykC_o^{n-1} , получаем:

$$\frac{1}{kC_o^{n-1}} = \frac{t}{y} - \frac{n}{2}t; \quad (5.39)$$

$$\frac{t}{y} = \frac{1}{kC_o^{n-1}} + \frac{n}{2}t. \quad (5.40)$$

Перестраивая кинетическую кривую в координатах $t/y - t$, находят значения порядка реакции n и константы скорости k . Метод точен при любых значениях y для $n = 2$ и дает достаточно надежные значения n в интервале $0 < n < 3$ при $y \leq 0,4$ (до 40 %).

6. ЗАДАЧИ

6.1 Методические указания к решению задач

I. Простые реакции: определение порядка, расчет констант скоростей

Задача 1

При изучении кинетики присоединения хлороводорода к изобутилену были получены следующие данные для стехиометрического соотношения концентраций исходных веществ:

Время, мин	0	101	286	919	2359
C_{HCl} , моль/л	0,381	0,346	0,302	0,224	0,156

Определите порядок реакции и константу скорости.

Решение:

1. Определение порядка реакции

Определение порядка реакции необходимо проводить в первую очередь, так как это позволяет правильно выбрать уравнение для расчета константы скорости соответствующего порядка.

Порядок реакции можно найти по одному из методов:

1.1. По времени превращения исходных веществ на долю y :

$$n = 1 + \frac{\lg \tau'_y - \lg \tau_y}{\lg a - \lg a'}$$
, где τ_y – время превращения вещества с начальной концентрацией a на долю y , τ'_y – время превращения вещества с начальной концентрацией a' на долю y .

Данной формулой можно воспользоваться в случае проведения серии опытов с разными начальными концентрациями a и a' , а также использовать данные одного опыта, если концентрацию реагирующего вещества в начале каждого временного интервала принимать за исходную долю y с этой концентрацией. Для удобства выбора необходимых « a » и « τ_y » лучше воспользоваться графиком, построенном в координатах C_{HCl} от t и ζ от t , где $\zeta(t) = \frac{a(t)}{a_0}$

(рис. 6.1).

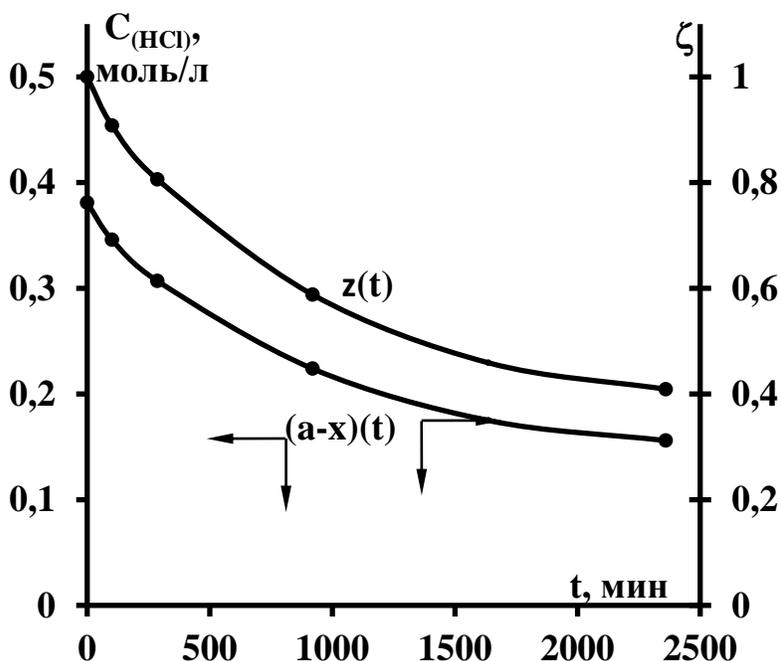


Рис. 6.1 – Зависимость изменения концентрации хлороводорода $(a-x)$ и его расхода (ζ) от времени

Из графика рис. 6.1 определяем: $a = 0,381$ моль/л, $\tau_{1/4} = 365,8$ мин; в точке $\tau_{1/4}$ $(a-x) = 0,286$ моль/л. Принимаем это значение за $a' = 0,286$ моль/л, $\tau'_{1/4} = 684,4$ мин.

$$n = 1 + \frac{\lg \frac{684,4}{365,8}}{\lg \frac{0,381}{0,286}} = 3,18 \approx 3.$$

Расчет порядка реакции по данным одного опыта может быть проведен также следующим образом. В общем случае константа скорости n -го порядка равна:

$$k_n = \frac{1}{t} \left[\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right]. \quad (6.1)$$

Пусть доля a составляет 1, тогда доля x' составляет y . Тогда $(a-x) = 1-y$ и

$$k_n = \frac{1}{t_y} \left[\frac{1}{(1-y)^{n-1}} - \frac{1}{1^{n-1}} \right], \text{ т. е. } t_y = \frac{1}{k_n} \left[\frac{1}{(1-y)^{n-1}} - 1 \right]. \quad (6.2)$$

Если доля прореагировавшего вещества составляет q , то:

$$t_q = \frac{1}{k_n} \left[\frac{1}{(1-q)^{n-1}} - 1 \right]. \quad (6.3)$$

При делении (6.2) на (6.3):

$$\frac{t_y}{t_q} = \frac{\left[\frac{1}{(1-y)^{n-1}} - 1 \right]}{\left[\frac{1}{(1-q)^{n-1}} - 1 \right]}. \quad (6.4)$$

Уравнение (6.4) не зависит от концентрации исходного вещества и константы скорости, а зависит только от доли распада вещества (табл. 6.1).

Таблица 6.1

Зависимость t_y/t_q от порядка реакции

t_y/t_q \ n	1	2	3	4
$t_{1/2}/t_{1/4}$	2,40	3	3,86	5,11
$t_{1/2}/t_{1/3}$	1,70	2	2,40	2,95
$t_{1/2}/t_{3/4}$	0,50	0,33	0,20	0,11

Лучше всего использовать соотношение $t_{1/2}/t_{1/4}$, так как разница между соответствующими значениями $\Delta \frac{t_y}{t_q}$ больше, чем в других случаях.

Использовать $t_{1/3}$ и ниже не рекомендуется из-за малой разницы $\Delta \frac{t_y}{t_q}$ для разных порядков.

Из рис. 6.1 $t_{1/2} = 1451,4$ мин; $t_{1/4} = 365,8$ мин. $\frac{t_{1/2}}{t_{1/4}} = \frac{1451,4}{365,8} = 3,97$, что ближе

всего к 3,85. Это значит, что $n = 3$.

1.2. По методу начальных скоростей (метод Вант-Гоффа):

$$n = \frac{\lg v_1 - \lg v_2}{\lg a_1 - \lg a_2}, \quad (6.5)$$

где v_1 и v_2 – средняя скорость реакции (моль/л·с) для интервала времени с начальной концентрацией вещества a_1 и a_2 (моль/л), соответственно. Так, средняя скорость (v_1) в интервале времени от 0 до 101 мин:

$$v_1 = \frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{0,381 - 0,346}{101 - 0} \text{ (моль/л·с)},$$

концентрация вещества в момент времени $t = 0$ есть величина $a_1 = 0,381$ моль/л. В интервале 101 – 286 мин:

$$v_2 = \frac{0,346 - 0,302}{286 - 101} \text{ (моль/л·с)}, \text{ т. е. } a_2 = 0,346 \text{ моль/л.}$$

Средняя скорость (v_n) может быть посчитана для любого интервала времени, концентрация вещества в начале данного интервала есть a_n .

$$n_1 = \frac{\lg \frac{0,381 - 0,346}{101} - \lg \frac{0,346 - 0,302}{286 - 101}}{\lg 0,381 - \lg 0,346} = \frac{0,1635}{0,0418} = 3,91;$$

$$n_2 = \frac{\lg \frac{0,302 - 0,224}{919 - 286} - \lg \frac{0,224 - 0,156}{2359 - 919}}{\lg 0,302 - \lg 0,224} = \frac{0,4165}{0,1298} = 3,21;$$

$$n_3 = \frac{\lg \frac{0,381 - 0,346}{101} - \lg \frac{0,224 - 0,156}{2359 - 919}}{\lg 0,381 - \lg 0,224} = \frac{0,8656}{0,2306} = 3,75;$$

$$n_4 = \frac{\lg \frac{0,346 - 0,302}{286 - 101} - \lg \frac{0,224 - 0,156}{2359 - 919}}{\lg 0,346 - \lg 0,224} = \frac{0,7021}{0,1888} = 3,72.$$

$$n_{cp} = 3,65$$

С учетом расчета по всем методам порядок реакции следует считать равным трем.

2. Расчет константы скорости

Так как исходные вещества были взяты в стехиометрических соотношениях, то кинетическое уравнение имеет вид:

$$\frac{dx}{dt} = k_3(a-x)^3.$$

Для этого уравнения $k_3 = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{(a_0-x)^2} - \frac{1}{a_0^2} \right)$

t , мин	[HCl], моль/л	$k_3 \cdot 10^4$, л ² /моль ² ·с
0	0,381	—
101	0,346	1,21
286	0,302	1,19
919	0,224	1,18
2359	0,156	1,21

$$k_{3, \text{cp}} = 1,20 \cdot 10^{-4} \text{ л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{с}.$$

Константы, определенные другими методами:

$$t_{1/2} = \frac{3}{2k_3 a_0^2}, \text{ тогда } k_3 = \frac{3}{2a_0^2 t_{1/2}} = \frac{3}{2 \cdot 0,381^2 \cdot 1451,4 \cdot 60} = 1,19 \cdot 10^{-4} \text{ л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{с}$$

Задача 2

При изучении кинетики реакции NO₂ с C₂H₄ были получены следующие значения начальной скорости в зависимости от исходной концентрации реагирующих веществ:

$p_{0, \text{NO}_2} \cdot 10^{-3}$ Па	7,82	7,97	7,81	2,61	10,61
$p_{0, \text{C}_2\text{H}_4} \cdot 10^{-3}$ Па	7,57	2,83	14,08	7,84	7,98
v_0 Па/мин	1066	453	1893	127	1333

Рассчитайте порядок реакции по каждому компоненту и константу скорости.

Решение:

Общее кинетическое уравнение будет иметь вид: $v = kp_{\text{NO}_2}^n p_{\text{C}_2\text{H}_4}^m$.

Для начальной скорости: $v_0 = kp_{0,\text{NO}_2}^n p_{0,\text{C}_2\text{H}_4}^m$.

Так как $p_{01,\text{NO}_2} \approx p_{03,\text{NO}_2}$, то уравнения примут такой вид:

$$v_{01} = kp_{01,\text{NO}_2}^n p_{01,\text{C}_2\text{H}_4}^m$$

$$v_{03} = kp_{03,\text{NO}_2}^n p_{03,\text{C}_2\text{H}_4}^m.$$

Поделив эти уравнения почленно друг на друга, получим:

$$\frac{v_{03}}{v_{01}} = \left(\frac{p_{03,\text{C}_2\text{H}_4}}{p_{01,\text{C}_2\text{H}_4}} \right)^m. \text{ Прологарифмировав это выражение, получим:}$$

$$\lg \frac{v_{03}}{v_{01}} = m \cdot \lg \frac{p_{03,\text{C}_2\text{H}_4}}{p_{01,\text{C}_2\text{H}_4}}, \text{ отсюда: } m = \frac{\lg \frac{v_{03}}{v_{01}}}{\lg \frac{p_{03,\text{C}_2\text{H}_4}}{p_{01,\text{C}_2\text{H}_4}}}.$$

$$\text{Подставив значения, получим: } m = \frac{\lg \frac{1893}{1066}}{\lg \frac{14,08}{7,57}} = 0,99 \approx 1.$$

Значение $m = 1$. Кинетическое уравнение примет вид:

$$v_0 = kp_{0,\text{NO}_2}^n p_{0,\text{C}_2\text{H}_4}.$$

Чтобы найти n , нужно взять еще два столбца значений, так, чтобы значения p не были близки друг другу, иначе при делении близких чисел получается маленькая величина, при логарифмировании которой будет большая ошибка. Например, можно взять третий и четвертый столбец, но нельзя четвертый и пятый, так как $p_{04,\text{C}_2\text{H}_4} \approx p_{05,\text{C}_2\text{H}_4}$.

$$v_{03} = kp_{03,\text{NO}_2}^n p_{03,\text{C}_2\text{H}_4}$$

$$v_{04} = kp_{04,\text{NO}_2}^n p_{04,\text{C}_2\text{H}_4}.$$

После преобразований, как и в первом случае, получим:

$$n = \frac{\lg \frac{v_{03}}{v_{04}} - \lg \frac{P_{03, C_2H_4}}{P_{04, C_2H_4}}}{\lg \frac{P_{03, NO_2}}{P_{04, NO_2}}} = \frac{\lg \frac{1893}{127} - \lg \frac{14,08}{7,84}}{\lg \frac{7,81}{2,61}} = 1,93 \approx 2.$$

Значит $n = 2$. Отсюда $v_0 = k_3 p_{0, NO_2}^2 p_{0, C_2H_4}$.

Из этого уравнения найдем константу: $k_3 = \frac{v_0}{p_{0, NO_2}^2 p_{0, C_2H_4}}$.

$p_{0, NO_2} \cdot 10^{-3}$ Па	7,82	7,97	7,81	2,61	10,61
$p_{0, C_2H_4} \cdot 10^{-3}$ Па	7,57	2,83	14,08	7,84	7,98
v_0 Па/мин	1066	453	1893	127	1333
$k_3 \cdot 10^{11}$, Па ² /с	3,84	4,20	3,67	3,96	2,47
	$k_{3, \text{ср}} = 3,63 \cdot 10^{-11}$ Па ² /с				

Вывод: $v = k_3 p_{NO_2}^2 p_{C_2H_4}$ $k_3 = 3,63 \cdot 10^{-11}$ Па²/с.

Задача 3

Рассчитайте порядок реакции и константы скорости распада диметилового эфира, основываясь на следующих кинетических данных:

Время, с	390	777	1195	3150	∞
$\Delta p \cdot 10^{-4}$, Па	1,28	2,35	3,33	6,23	8,25

Начальное давление диметилового эфира $4,16 \cdot 10^4$ Па.

Решение:

Построим кинетическую кривую распада диметилового эфира (рис. 6.2). Для этого необходимо найти текущее давление, так как в задаче дано только его изменение. К Δp прибавим p_0 – это и будет текущее давление p ($\Delta p = p - p_0$).

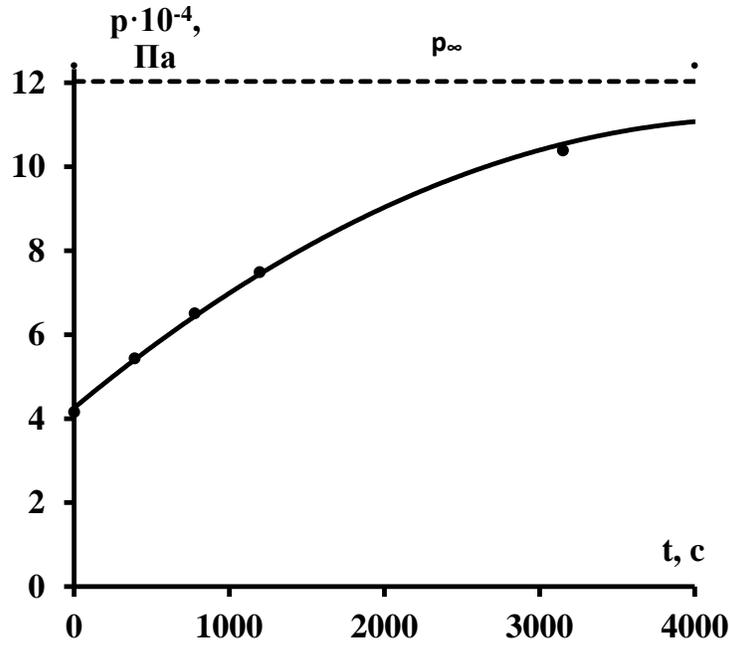


Рис. 6.2 – Зависимость общего давления в системе от времени

Одним из методов, описанным в первой задаче, найдем n . Например, по порядку превращения на долю y :

$$t_{1/2} = 1620 \text{ с}, \quad t_{1/4} = 690 \text{ с}, \quad \frac{t_{1/2}}{t_{1/4}} = \frac{1620}{690} = 2,35.$$

n	$t_{1/2}/t_{1/4}$	$n = 1.$
1	2,4	
2	3	
3	3,86	
4	5,11	

$$n = 1 + \frac{\lg \frac{t_{1/4,2}}{t_{1/4,1}}}{\lg \frac{p_{0,1}}{p_{0,2}}}$$

$$p_{0,1} = 4,16 \cdot 10^4 \text{ Па}$$

$$p_{0,2} = 6,22 \cdot 10^4 \text{ Па}$$

$$t_{1/4,1} = 690 \text{ с}$$

$$t_{1/4,2} = 660 \text{ с}$$

$$n = 1 + \frac{\lg \frac{660}{690}}{\lg \frac{4,16}{6,22}} = 1,11 \approx 1.$$

Значит, порядок реакции равен 1.

Для $n = 1$:

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} = \frac{1}{t} \ln \frac{p_\infty - p_0}{p_\infty - p} = \frac{1}{t} \ln \frac{\Delta p_\infty}{\Delta p_\infty - \Delta p};$$

$$(\Delta p_\infty - \Delta p = p_\infty - p_0 - (p - p_0) = p_\infty - p)$$

Отсюда:

$t, \text{с}$	390	777	1195	3150	∞
$\Delta p \cdot 10^{-4}, \text{Па}$	1,28	2,35	3,33	6,23	8,25
$k_1 \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$	4,32	4,31	4,33	4,47	—

$$k_{1,\text{ср}} = 4,36 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$$

Найдем k_1 по $t_{1/2}$:

$$k_1 = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{\ln 2}{1620} = 4,28 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$$

В пределах погрешности значения совпадают. Вывод: $n = 1$,
 $k_1 = 4,36 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.

6.2 Задания для самостоятельной работы

I. Кинетика простых реакций

Вариант 1.1

1. Стехиометрическое уравнение реакции: $2A+B \rightarrow C$. Порядок реакции первый по каждому реагенту. Начальные концентрации A и B равны a и b , а концентрация C в момент времени t равна x . Составьте уравнение для скорости реакции и найдите выражение для константы скорости.

2. Скорость реакции 4,4'-диаминодифенила с 2,4,6-тринитрохлорбензолом пропорциональна концентрации реагентов. При избытке амина реакция имеет первый порядок и константу скорости равную $0,0007225 \text{ с}^{-1}$. Если концентрация диамина равна $0,00125 \text{ М}$, то какова будет константа скорости (единица измерения?). Какова будет скорость реакции, если концентрация 2,4,6-тринитрохлорбензола равна $0,000125 \text{ М}$?

3. При изучении кинетики присоединения хлороводорода к изобутилену были получены следующие данные для стехиометрического соотношения концентраций исходных веществ:

Время, мин	0	101	286	919	2359
C(HCl), моль/л	0,3806	0,3409	0,2996	0,2304	0,1685

Определите порядок реакции и константу скорости.

Вариант 1.2

1. Стехиометрическое уравнение реакции: $A+2B \rightarrow C$. Порядок реакции первый по каждому реагенту. Начальные концентрации A и B равны a и b , а концентрация C в момент времени t равна x . Составьте уравнение скорости реакции и найдите выражение для константы скорости.

2. Скорость реакции бензидаина с бензоилхлоридом при $6 \text{ }^\circ\text{C}$ пропорциональна концентрации реагентов. При избытке амина реакция имеет первый порядок и константу скорости, равную $0,000625 \text{ с}^{-1}$. Если концентрация

диамина равна $0,0025 \text{ M}$, то какова будет константа скорости второго порядка (единица измерения?). Какова будет скорость реакции, если концентрация бензоилхлорида равна $0,00025 \text{ M}$?

3. При изучении кинетики реакции между трифенилметилхлоридом и метанолом, протекающей по схеме: $A+B \rightarrow C+D$, была получена следующая зависимость глубины реакции от времени:

Время, мин	168	418	444	1440	1660	2900	195000
Степень превращения, %	16,9	33,5	38,4	61,8	65,6	76,7	95,2

Определите порядок реакции и константу скорости, если начальные концентрации трифенилметилхлорида и метанола соответственно равны $0,106 \text{ моль/л}$ и $0,054 \text{ моль/л}$.

Вариант 1.3

1. Стехиометрическое уравнение реакции третьего порядка: $A+C+B \rightarrow D+E$. Начальные концентрации реагентов равны: $a = b = c$. Концентрация D в момент времени t равна x . Составьте уравнение для скорости реакции и найдите выражение для константы скорости.

2. Скорость реакции бензидина с пикрилхлоридом при $15 \text{ }^\circ\text{C}$ прямопропорциональна концентрации реагентов. При избытке амина реакция имеет первый порядок и константу скорости, равную $0,00054 \text{ с}^{-1}$. Если концентрация диамина равна $0,00125 \text{ M}$, то какова будет константа скорости второго порядка (укажите её размерность)? Какова будет скорость реакции, если концентрация пикрилхлорида равна $0,000125 \text{ M}$?

3. Кинетика разложения ацетальдегида описывается следующими данными:

Степень разложения, %	0	10	15	20	25	35	45	50
Скорость разложения, мм рт. ст./мин	8,53	6,74	5,90	5,14	4,69	3,75	2,67	2,29

Рассчитайте константу скорости и определите порядок реакции.

Вариант 1.4

1. Стехиометрическое уравнение реакции: $A+2B\rightarrow 2C$. Порядок реакции первый по каждому реагенту. Начальные концентрации A и B равны a и b , а концентрация C в момент времени t равна $2x$. Составьте уравнение скорости реакции и найдите выражение для константы скорости.

2. Скорость реакции бензидина с пикрилхлоридом при $6\text{ }^\circ\text{C}$ пропорциональна концентрации реагентов. Реакция при избытке амина имеет первый порядок и константу скорости, равную $0,0003975\text{ c}^{-1}$. Концентрация диамина равна $0,00125\text{ M}$. Какова будет константа скорости второго порядка (размерность?). Какова будет скорость реакции, если концентрация пикрилхлорида равна $0,000125\text{ M}$?

3. Кинетика реакции трифенилметилхлорида с метанолом, протекающая по схеме: $A+B\rightarrow D+C$, описывается следующими данными:

Время, мин	168	174	426	1150	1510	2890	195000
Степень превращения, %	16,9	20,4	35,0	58,9	63,9	77,4	95,2

Определите порядок реакции и константу скорости, если начальные концентрации трифенилметилхлорида и метанола соответственно равны $0,106\text{ моль/л}$ и $0,054\text{ моль/л}$.

Вариант 1.5

1. Стехиометрическое уравнение реакции: $A+B+C\rightarrow P$. Порядок реакции третий. Начальные концентрации компонентов: $a>b>>c$. Концентрация P в момент времени t равна x . Составьте уравнение скорости реакции, найдите выражение для константы скорости.

2. Скорость реакции анилина с пикрилхлоридом при $25\text{ }^\circ\text{C}$ прямо пропорциональна концентрации реагентов. Реакция имеет псевдопервый порядок и константу скорости равную $0,0007225\text{ c}^{-1}$. Концентрация амина остаётся практически постоянной в течение опыта и равна $0,00125\text{ M}$. Найдите истинную

константу скорости и скорость реакции, если концентрация пикрилхлорида равна 0,000125 М.

3. Моноацилирование бензидина бензилхлоридом описывается следующими кинетическими данными:

Время, сек	110	245	430	640	1055
Выход, %	11,1	22,7	35,8	48,7	66,7

Условия опыта: 25 °С, начальные концентрации бензидина 0,0025 М, бензоилхлорида 0,00025 М. Построить кинетическую кривую, определить порядок реакции и константу скорости.

Вариант 1.6

1. Стехиометрическое уравнение реакции третьего порядка: $A+B+C \rightarrow P$. Начальные концентрации реагентов: $a \gg b > c$. Концентрация Р в момент времени t равна x . Составьте уравнение скорости реакции и найдите выражение для константы скорости.

2. Скорость реакции бензидина с бензилхлоридом прямопропорциональна концентрации реагентов. Реакция имеет первый порядок и константу скорости равную 0,00078 с⁻¹. Концентрация диамина равна 0,0025 М. Какова будет константа скорости второго порядка (размерность?). Какова будет скорость реакции, если концентрация бензоилхлорида 0,00025 М?

3. Реакция фенилендиамина (В) с пикрилхлоридом (А) протекает по схеме: $A+2B \rightarrow P$. При 35 °С и начальных концентрациях $a = 0,000125$ М и $b = 0,000625$ М получены следующие данные:

Время, сек	510	910	1390	1880	2790	3730
Выход, %	18,2	29,4	40,3	49,4	62,1	71,4

Построить кинетическую кривую, определить порядок реакции и константу скорости.

Вариант 1.7

1. Стехиометрическое уравнение реакции третьего порядка: $A+B+C \rightarrow P$. Начальные концентрации реагентов: $a = b \gg c$. Концентрация P в момент времени t равна x . Составьте уравнение скорости реакции, найдите выражение для константы скорости.

2. Скорость реакции *n*-фенилендиамина с бензоилхлоридом имеет первый порядок при избытке амина и константу скорости равную $0,005125 \text{ с}^{-1}$. Концентрация диамина равна $0,00625 \text{ М}$. Какова будет константа скорости второго порядка (размерность?). Какова скорость реакции, если концентрация бензоилхлорида $0,000125 \text{ М}$?

3. Реакция бензидина (В) с пикрилхлоридом (А) идёт по схеме: $A+2B \rightarrow P$. При $25 \text{ }^\circ\text{C}$ и начальных концентрациях $a = 0,000125 \text{ М}$ и $b = 0,00125 \text{ М}$ получены следующие данные:

Время, мин	8	12	18	25	34
Выход, %	30,3	41,6	54,4	66,4	76,8

Построить кинетическую кривую, определить порядок реакции и константу скорости.

Вариант 1.8

1. Стехиометрическое уравнение реакции второго порядка: $2A+B \rightarrow P$. Начальные концентрации реагентов: $a = 2b$, концентрация P в момент времени t равна x . Составьте уравнение скорости реакции и найдите выражение для константы скорости.

2. Скорость реакции *n*-фенилендиамина с бензоилхлоридом пропорциональна концентрации реагентов. В условиях псевдопервого порядка константа скорости равна $0,004375 \text{ с}^{-1}$. Концентрация амина $0,00625 \text{ М}$. Какова константа скорости второго порядка (размерность?). Какова скорость реакции при концентрации бензоилхлорида $0,000125 \text{ М}$?

3. Фенилдиазонийхлорид разлагается по уравнению:



При 50 °С и начальной концентрации 10 г/л получены данные:

Время, мин	6	12	18	24	30	∞
Объём (N ₂), см ³	19,3	32,6	41,3	46,5	50,4	58,3

Постройте кинетическую кривую, определите порядок реакции и константу скорости.

Вариант 1.9

1. Стехиометрическое уравнение реакции: $\text{A} + \text{B} \rightarrow 2\text{C}$. Порядок реакции первый по каждому реагенту. Начальные концентрации А и В равны a и b ($a \neq b$), а концентрация С в момент времени t равна x . Составьте уравнение для скорости реакции и найдите выражение для константы скорости.

2. Реакция *m*-нитрофенола с эпихлоргидрином (ЭХГ) в избытке последнего имеет первый порядок и константу скорости равную $3,16 \cdot 10^{-8} \text{ c}^{-1}$ (80 °С). Если концентрация ЭХГ равна 12,75 моль/л, то какова будет константа скорости (единица измерения?). Какова скорость реакции в момент, когда концентрация фенола равна 0,30 моль/л?

3. При изучении кинетики реакции 2-амино-3'-нитродифениламина ($b = 0,0050$ моль/л) с пикрилхлоридом ($a = 0,0025$ моль/л) при 25 °С в бензоле получены следующие данные:

Время, час	100	160	235	340	510	840
Выход, %	15,1	23,1	32,2	38,7	50,2	60,8

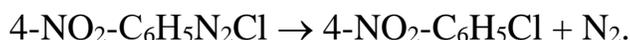
Постройте кинетическую кривую, определите порядок реакции и константу скорости.

Вариант 1.10

1. Стехиометрическое уравнение $2A+B+C\rightarrow P$. Порядок реакции 1-й по реагентам А и В и 0-й по реагенту С. Начальные концентрации А, В и С соответственно равны a , b и c , а концентрация Р в момент времени t равна x . Составьте уравнение для скорости реакции и найдите выражение для константы скорости.

2. Скорость реакции окиси этилена с водой пропорциональна концентрации реагентов. При избытке воды реакция имеет первый порядок и константу скорости, равную $8,83 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$. Если концентрация воды 12,0 моль/л, то какова будет константа скорости (единица измерения?). Какова будет скорость реакции, если концентрация окиси этилена равна 0,015 моль/л?

3. 4-Нитрофенилдиазонийхлорид разлагается по уравнению:



При 323 К и начальной концентрации 13,2 г/л были получены следующие результаты:

Время, мин	30	45	70	110	130	∞
Объём (N_2), см^3	19,3	26,0	36,0	45,0	48,3	58,3

Постройте кинетическую кривую, определите порядок реакции и константу скорости.

Вариант 1.11

1. Стехиометрическое уравнение реакции второго порядка: $A+2B\rightarrow P$. Начальные концентрации $2a = b$. Концентрация Р в момент времени t равна x . Составьте уравнение скорости реакции, найдите выражение для константы скорости.

2. Реакция 4-нитрофенола с эпихлоргидрином (ЭХГ) в избытке последнего имеет первый порядок и наблюдаемую константу скорости $1,27 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л с}$.

Концентрация ЭХГ равна 12,54 моль/л. Рассчитайте константу скорости первого порядка (единица измерения?). Какова скорость реакции в момент, когда концентрация 4-нитрофенола равна 0,10 моль/л?

3. При 100 °С кинетика реакции 3-метилфенола ($a = 0,3472$ моль/л) с ЭХГ ($b = 12,75$ моль/л) описывается следующими данными:

Время, мин	20	30	45	55	65
Выход, %	21,4	30,0	42,1	48,7	55,4

Постройте кинетическую кривую, определите порядок реакции и константу скорости.

Вариант 1.12

1. Стехиометрическое уравнение реакции третьего порядка $2A+B \rightarrow P$. Начальные концентрации $a = 2b$. Концентрация P в момент времени t равна x . Порядок реакции по A – второй, по B – первый. Составьте уравнение скорости реакции и найдите выражение для константы скорости.

2. Реакция фенола с эпихлоргидрином (ЭХГ) в избытке последнего имеет второй порядок и наблюдаемую константу скорости $2,61 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Концентрация ЭХГ равна 12,75 моль/л. Рассчитайте константу скорости второго порядка (единица измерения?). Какова скорость реакции в момент, когда концентрация фенола равна 0,15 моль/л?

3. При 80 °С кинетика реакции 4-нитрофенола ($a = 0,145$ моль/л) с ЭХГ ($b = 12,54$ моль/л) описывается следующими данными:

Время, ч	48	61	72	85	96
Выход, %	15,9	17,9	22,8	26,9	32,4

Постройте кинетическую кривую, определите порядок реакции и константу скорости.

Вариант 1.13

1. Стехиометрическое уравнение реакции третьего порядка: $A+B+C \rightarrow P$. Порядок реакции второй по А, первый по С и нулевой по В. Начальные концентрации $a \neq b \neq c$. Концентрация Р в момент времени t равна x . Составьте уравнение скорости реакции, найдите выражение для константы скорости.

2. Реакция 3-метилфенола с эпихлоргидрином (ЭХГ) в избытке последнего имеет второй порядок и наблюдаемую константу скорости $4,72 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Концентрация ЭХГ равна 12,75 моль/л. Рассчитайте константу скорости второго порядка (единица измерения?). Какова скорость реакции в момент, когда концентрация 3-метилфенола равна 0,20 моль/л?

3. При 100 °С кинетика реакции фенола ($a = 0,247$ моль/л) с ЭХГ ($b = 12,75$ моль/л) описывается следующими данными:

Время, мин	50	60	70	91	120
Выход, %	27,4	32,4	36,4	44,5	53,3

Постройте кинетическую кривую, определите порядок реакции и константу скорости.

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пурмаль А. П. А, Б, В... химической кинетики / А. П. Пурмаль. – М.: Академкнига, 2004. – 280 с.
2. Романовский Б. В. Основы химической кинетики / Б. В. Романовский. – М.: Экзамен, 2006. – 415 с.
3. Семиохин И. А. Кинетика химических реакций / И. А. Семиохин, Б. В. Страхов, А. И. Осипов. – М.: Изд-во МГУ, 1995. – 352 с.
4. Еремин В. В. Основы физической химии / В. В. Еремин, С. И. Каргов, И. А. Успенская. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. – Т. 1 – 320 с.
5. Еремин В. В. Основы физической химии / В. В. Еремин, С. И. Каргов, И. А. Успенская. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. – Т. 2. – 263 с.
6. Еремин Е. Н. Основы химической кинетики / Е. Н. Еремин – М.: Высшая школа, 1976. – 424 с.
7. Мельников М. Я. Практическая химическая кинетика / М. Я. Мельников. – М.: Изд-во МГУ, 2006. – 592 с.
8. Исаакс Н. Практикум по физической, органической химии / Н. Исаакс. – М.: Мир, 1972. – 292 с.
9. Эмануэль Н. М. Курс химической кинетики / Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре. – М.: Высшая школа, 1984. – 463 с.
10. Кнорре Д. Г. Физическая химия / Д. Г. Кнорре, Л. Ф. Крылова, В. С. Музыкантов. – М.: Высшая школа, 1990. – 416 с.
11. Днепровский А. С. Теоретические основы органической химии / А. С. Днепровский, Т. И. Темникова. – Л.: Химия, 1991. – 558 с.
12. Физико-химические методы анализа / А. К. Бабко, А. Т. Пилипенко, И. В. Пятницкий, О. П. Рябушко и др. – М.: Высшая школа, 1968. – 170 с.
13. Стромберг А. Г. Физическая химия / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко. – М.: Высшая школа, 2001. – 527 с.
14. Денисов Е. Т. Кинетика гомогенных химических реакций / Е. Т. Денисов. – М.: Высшая школа, 1988. – 392 с.
15. Дженкс Л. Уравнение Гаммета / Л. Дженкс. – М.: Мир, 1977. – 240 с.
16. Гаммет Л. Основы физической органической химии / Л. Гаммет. – М.: Мир, 1972. – 457 с.
17. Жданов Ю. А. Корреляционный анализ в органической химии / Ю. А. Жданов, В. И. Минкин. – Ростов на Дону: Изд-во Ростовского университета, 1966. – 14 с.

18. Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций / В. А. Пальм. – Л.: Химия, 1977. – 360 с.
19. Баталин Г. И. Сборник примеров и задач по физической химии / Г. И. Баталин. – Киев: КГУ, 1960. – С. 314–367.
20. Лабовиц Л. Задачи по физической химии с решениями / Л. Лабовиц, Дж. Аренс. – М.: Мир, 1972. – С. 127–151, 367–395.
21. Математическая статистика / В. Б. Горяинов, И. В. Павлов, Г. М. Цветкова и др. – М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2001. – 424 с.
22. Швед Е. Н. Кинетика органических реакций. Кинетика сложных реакций. Лабораторный практикум (для студентов специальности «Химия») / Е. Н. Швед, М. А. Синельникова, Ю. Н. Беспалько. – Донецк: ДонНУ, 2011. – 71 с.

Навчальне видання

Швед Олена Миколаївна
Беспалько Юлія Миколаївна
Сінельникова Марина Анатоліївна

КІНЕТИКА ОРГАНІЧНИХ РЕАКЦІЙ

навчальний посібник

(рос. мовою)

Редактор	І. М. Колесникова
Технічний редактор	Т. О. Важеніна

Підписано до друку 14.11.2016
Формат 60 x 84/16. Папір офсетний.
Друк – цифровий. Умовн. друк. арк. 5,11
Тираж 30 прим. Зам. 85

Донецький національний університет (Вінниця)
21021, м. Вінниця, 600-річчя, 21
Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи
до Державного реєстру
серія ДК № 1854 від 24.06.2004