

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ ВАСИЛЯ СТУСА  
ФАКУЛЬТЕТ ХІМІЇ, БІОЛОГІЇ І БІОТЕХНОЛОГІЙ  
КАФЕДРА НЕОРГАНІЧНОЇ, ОРГАНІЧНОЇ ТА АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ

**ТЕРМОДИНАМІЧНІ ТА КІНЕТИЧНІ АСПЕКТИ  
ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ**

*Навчальний посібник*

Вінниця

2021

УДК 544.431.12/.13-971(075.8)

Т 352

*Рекомендовано Вченою радою ДонНУ імені Василя Стуса  
(протокол № 18 від 25.06.2021 р.)*

**Укладачі:**

*О. М. Швед*, д-р хім. наук, проф.;

*К. С. Ютілова*, канд. хім. наук, ст.викл.;

*С. Л. Богза*, д-р хім. наук, старший науковий співробітник;

*Г. М. Розанцев*, д-р хім. наук., проф.

**Рецензенти:**

*А. П. Ранський*, д-р хім. наук, професор, завідувач кафедри хімії та хімічної технології Вінницького національного технічного університету;

*І. В. Шпанько*, д-р хім. наук, проф., професор кафедри неорганічної, органічної та аналітичної ДонНУ імені Василя Стуса.

**Т 352** Термодинамічні та кінетичні аспекти хімічних реакцій: навч. посіб. / уклад. О. М. Швед, К. С. Ютілова, С. Л. Богза, Г. М. Розанцев. Вінниця: ДонНУ імені Василя Стуса, 2021. 144 с.

Навчальний посібник присвячений розгляду базових розділів кінетики та термодинаміки реакцій, а саме кінетиці реакцій простих порядків, методам визначення швидкості та встановлення порядку реакції, впливу температури та природи розчинника, визначенню термодинамічної ймовірності здійснення реакції. Матеріал складається з програми курсу, лекцій, прикладів розв'язку задач, варіантів завдань для самостійної роботи.

Посібник призначено для студентів СО «Бакалавр», а також буде корисним школярам, що поглиблено вивчають окремі розділи хімії, студентам СО «Магістр» та СО «Доктор філософії», викладачам, науковим співробітникам.

УДК 544.431.12/.13-971(075.8)

© Швед О. М., 2021

© Ютілова К. С., 2021

© Богза С. Л., 2021

© Розанцев Г. М., 2021

© ДонНУ імені Василя Стуса, 2021

## ЗМІСТ

ВСТУП .....	5
1. ПРОГРАМА КУРСУ .....	6
2. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ХІМІЧНОЇ КІНЕТИКИ .....	8
2.1 Швидкість реакції .....	9
2.2 Основний закон кінетики. Вплив концентрації на швидкість реакції ...	10
2.3 Молекулярність та порядок реакції .....	14
2.4 Кінетична класифікація хімічних реакцій .....	15
2.5 Кінетичні криві. Типи кінетичних кривих .....	20
3. КІНЕТИКА РЕАКЦІЙ ПРОСТИХ ПОРЯДКІВ .....	27
3.1 Реакції першого порядку .....	27
3.2 Реакції другого порядку .....	35
3.3 Реакції n-ого порядку .....	41
4. МЕТОДИ ВИМІРЮВАННЯ ШВИДКОСТІ РЕАКЦІЇ .....	44
4.1 Співвідношення між фізичними властивостями і концентраціями .....	44
4.2 Манометричний метод .....	48
4.3 Кондуктометричний метод .....	54
4.4 Спектрометричний метод .....	57
4.5 Дилатометричний метод .....	58
5. МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ ПОРЯДКУ РЕАКЦІЇ .....	61
6. ЗАДАЧІ ДО РОЗДІЛУ 1–6 .....	69
6.1 Методичні вказівки до розв'язання задач .....	69
6.2 Завдання для самостійної роботи .....	77
7. ЗАЛЕЖНІСТЬ ШВИДКОСТІ РЕАКЦІЇ ВІД ТЕМПЕРАТУРИ .....	85
7.1 Правило Вант-Гоффа .....	85
7.2 Рівняння Арреніуса .....	87
7.3 Теорія активованого комплексу .....	90
7.4 Теорія активних зіткнень .....	93
7.5 Порівняння рівнянь Арреніуса, Ейрінга та теорії активних зіткнень .....	95
7.6 Фізична сутність ентропії активації .....	98
7.7 Фізична сутність енергії активації .....	101
7.8 Форми арреніусівських графіків .....	103

8. ЗАЛЕЖНІСТЬ ШВИДКОСТІ РЕАКЦІЇ ВІД РОЗЧИННИКА.....	108
8.1 Основні положення.....	108
8.2 Типи міжмолекулярних взаємодій у розчинах .....	111
8.3 Фізичні константи розчинників та їх класифікація.....	114
8.4 Застосування теорій активних зіткнень та активованого комплексу до реакцій у розчинах .....	116
9. ЗАДАЧІ ДО РОЗДІЛУ 7–8 .....	119
9.1 Методичні вказівки до розв’язання задач .....	119
9.2 Завдання для самостійної роботи .....	121
10. ТЕРМОДИНАМІЧНІ ПАРАМЕТРИ РЕАКЦІЇ ТА ВСТАНОВЛЕННЯ ЙМОВІРНОСТІ ЇЇ ПЕРЕБІГУ .....	126
10.1 Визначення термодинамічної ймовірності перебігу органічних реакцій .....	126
10.2 Визначення термодинамічної ймовірності перебігу неорганічних реакцій .....	129
11. ЗАДАЧІ ДО РОЗДІЛУ 10 .....	136
СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ .....	142

## ВСТУП

Перебіг хімічних реакцій визначається кінетичними і термодинамічними факторами. Серед кінетичних чинників, що впливають на швидкість реакції, її напрям та механізм, важливу роль відіграє концентрація речовин, що реагують, температура реакції, властивості розчинника. Ймовірність перебігу реакції та її напрям визначаються такими термодинамічними параметрами, як ентальпія, ентропія, енергія Гіббса. Цей посібник спрямований на розв'язок таких аспектів кінетики реакцій, як визначення швидкості реакцій простих порядків, встановлення порядку реакції, вивчення впливу температури та природу розчинника на перебіг реакції; таких аспектів термодинаміки, як визначення активаційних параметрів та ентальпії, ентропії, енергії Гіббса реакції.

Матеріал посібника сгрупований за темами та охоплює лекції, приклади розв'язку задач, варіанти завдань для самостійної роботи здобувачів.

Вивчення кінетичних і термодинамічних аспектів хімічних реакцій є однією з найважливіших складових таких базових хімічних дисциплін, як органічна хімія, неорганічна хімія, хімічна технологія, та дає змогу скласти правильне розуміння взаємозв'язку «будова – реакційна здатність – властивості». Навчальний посібник узагальнює багаторічний досвід викладання цих розділів хімії у Донецькому національному університеті імені Василя Стуса.

## 1. ПРОГРАМА КУРСУ

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

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

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

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

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

Методи визначення порядку реакції: сталості констант; графічний; за періодом напівперетворення; Вант-Гоффа; Паулла, Нойса–Оствальда.

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

**Вплив розчинника на швидкість реакції.** Залежність швидкості реакції від природи розчинника. Основні положення. Сольватуюча здатність розчинників. Типи молекулярних взаємодій у розчинах: неспецифічна (орієнтаційна, індукційна, дисперсна) і специфічна взаємодія. Фізичні константи розчинників: діелектрична проникність (рівняння Клаузіуса–Мозотті–Дебая), полярність, поляризованість, електрофільність, нуклеофільність. Класифікація розчинників. Емпіричний підхід, заснований на розгляді нуклеофільно-електофільних властивостей розчинника. Донорні й акцепторні числа. Кореляції між донорними (акцепторними) числами та відповідними параметрами з інших шкал. Кореляційні рівняння, що описують вплив розчинника на швидкість реакції. Функція Кірквуда. Рівняння Коппеля–Пальма.

**Термодинаміка хімічних реакцій.** Термодинамічні функції: ентальпія, ентропія, енергія Гіббса. Використання термодинамічних функцій для визначення активаційних параметрів реакції. Використання термодинамічних функцій для визначення ймовірності перебігу реакції. Фактори, що впливають на напрям реакції. Визначення можливої температури початку реакції. Розрахунок ентальпії реакції, енергії зв'язків.

## 2. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ХІМІЧНОЇ КІНЕТИКИ

Кінетичні дані дають можливість більш детального з'ясування механізму реакції. Швидкість реакції можна визначити, спостерігаючи за зникненням реагентів або появою продуктів реакції. Ступінь проходження реакції часто вимірюють спектроскопічно, оскільки спектроскопічна техніка дає можливість швидкого і безперервного контролю за зміною концентрацій. Однак, існує багато інших методів, які можуть виявитися переважними у деяких випадках. Наприклад, безперервне вимірювання рН або кислотно-основне титрування можна використовувати для контролю за виходом реакцій, в яких реагують чи генеруються протони. Вимірювання електропровідності дає спосіб визначення швидкостей реакцій, в яких виникають іонні частинки; поляриметрія є зручним методом дослідження реакцій з оптично активними речовинами у розчині. Загалом, будь-яка властивість, яку можна виміряти і зв'язати з концентрацією реагентів або продуктів реакції, можна використовувати для визначення швидкості реакції.

Метою кінетичних досліджень є встановлення кількісного співвідношення між концентраціями реагентів і швидкістю реакції. Зазвичай таке дослідження охоплює вимірювання швидкостей за достатньо різних концентрацій кожного реагенту, щоб можна було визначити *кінетичний порядок* реакції за кожною реагуючою речовиною. Повне дослідження дає змогу описати реакцію законом швидкості, який є алгебраїчним виразом, що містить одну або більше *констант швидкості*, а також концентрації всіх реагуючих частинок, які беруть участь у стадії, що визначає швидкість реакції, або в стадії, яка є її попередником. Кожний концентраційний член має показник ступеня, який дорівнює порядку реакції щодо даного компонента.



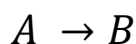
## 2.1 Швидкість реакції

**Швидкість реакції** в газах та рідких розчинах визначається за зміною кількості певної речовини в одиниці об'єму за одиницю часу.

Зміну кількості речовини в системі за одиницю часу можна виразити похідною  $dN/dt$ , де  $N$  – число моль речовини,  $t$  – час. Якщо об'єм системи  $V$ , то миттєва (істинна) швидкість реакції (на відміну від «середньої швидкості») виражається співвідношенням:

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

У правій частині рівняння (2.1) ставлять знак «+», якщо швидкість реакції визначається за речовиною, яка утворюється в реакції, знак «-», якщо за речовиною, що витрачається.



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

Отже, швидкість реакції – завжди додатня величина. Вираз (2.1) є строгим визначенням швидкості, придатним в загальному випадку і для системи змінного об'єму. Однак, часто користуються більш простим рівнянням, придатним для реакції в системі постійного об'єму. Оскільки відношення  $\frac{N}{V} = C$ , тобто дорівнює молярній концентрації ( $C$ ) речовини, то за постійного об'єму:

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

У цьому більш простому визначенні швидкість реакції (за постійного об'єму) є зміною молярної концентрації речовини за одиницю часу.

Рівняння (2.3) придатне для реакцій в розчинах, а для реакцій за участю газів може бути застосовано за умови їхнього протікання в замкнутих реакційних посудинах.

**Замкнута система** (в кінетиці) – система, в якій протікає хімічна реакція, немає обміну реагентами та продуктами з навколишнім середовищем,

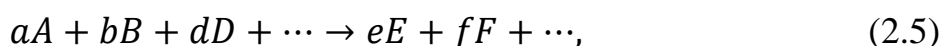
але зберігається теплообмін (в термодинаміці замкнута система не обмінюється з навколишнім середовищем ні речовиною, ні енергією).

**Відкрита система** (в кінетиці) – система, в якій протікає хімічна реакція з введенням в реактор реагентів і виведенням продуктів чи реагентів, тобто в умовах матеріального обміну із зовнішнім середовищем.

З урахуванням сталості об'єму вираз (2.3) можна спростити:

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

Необхідно зауважити, якщо в системі протікає реакція за участю кількох речовин, то для однозначного визначення швидкості реакції достатньо стежити за зміною концентрації будь-якої однієї речовини ( $C_i$  – поточна концентрація):



зміну концентрацій інших учасників реакції можна знайти за співвідношенням їхніх стехіометричних коефіцієнтів. Наприклад, швидкість реакції за А:

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

пов'язана зі швидкостями реакції за іншими речовинами співвідношенням:

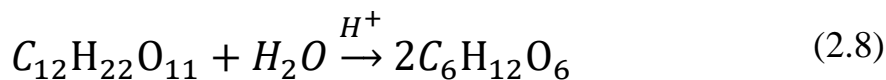
$$W = - \frac{dC_A}{dt} = - \frac{a \cdot dC_B}{b \cdot dt} = - \frac{a}{d} \cdot \frac{dC_A}{dt} = \dots = \frac{a}{e} \cdot \frac{dC_E}{dt} = \frac{a}{f} \cdot \frac{dC_F}{dt} = \dots \quad (2.7)$$

## 2.2 Основний закон кінетики.

### Вплив концентрації на швидкість реакції

Якщо температура системи підтримується постійною, то швидкість реакції визначається концентраціями реагуючих речовин. Математичну формулу, яка зв'язує швидкість реакції з концентраціями реагуючих речовин, називають **рівнянням швидкості реакції** або **кінетичним рівнянням швидкості реакції**.

У загальному випадку вид кінетичного рівняння не можна передбачити, виходячи зі стехіометричного рівняння реакції. Наприклад, інверсію тростинного цукру:

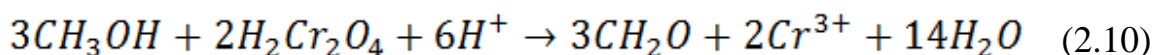


можна описати кінетичним рівнянням швидкості реакції (2.9), де вид кінетичного

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

рівняння швидкості реакції збігається зі стехіометричним рівнянням.

Окислення метанолу описується рівнянням (2.10), яке не збігається з



кінетичним рівнянням:

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

такі відмінності пояснюються складністю механізму реакцій.

**Закон діючих мас.** Залежність швидкості реакції від концентрації називається *основним законом кінетики* (Гульдберг, Вааге, 1879 р.): швидкість реакції в кожен момент часу пропорційна добутку поточних, піднесених до деяких ступенів, концентрацій реагуючих речовин.

Якщо записати емпіричне рівняння реакції як:



то математичну формулу основного закону кінетики можна представити у вигляді:

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

де  $k$  – *константа швидкості реакції*, яка не залежить від концентрацій реагуючих речовин, але залежить від природи цих речовин і температури. Фізичний сенс  $k$  знаходять, вважаючи, якщо  $C_A = C_B = C_D = \dots = 1$  моль/л, то  $W = k$ , тобто  $k$  чисельно дорівнює швидкості реакції за концентрацій

реагуючих речовин 1 моль/л. З огляду на це  $k$  називається також питомою швидкістю реакції.

Сума показників ступеня концентрацій всіх реагентів, які входять в кінетичне рівняння швидкості реакції, називають загальним порядком реакції:  $n = p + q + r + \dots$ , тобто, якщо

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

$$\text{то } n = \sum n_i. \quad (2.15)$$

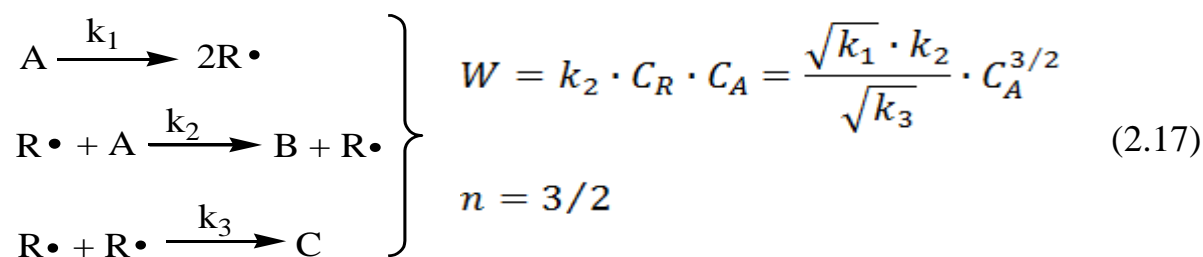
Порядок реакції за даним реагентом (частковий порядок) дорівнює показнику ступеня, в якому концентрація реагенту входить в кінетичне рівняння швидкості. Наприклад, загальний порядок реакції інверсії цукру дорівнює 3, окислення метанолу – 3. Порядок реакції за цукром дорівнює 1, за метанолом –1.

Порядок реакції, зазвичай, має додатнє, цілочисельне значення, але буває дробовим і навіть негативним. Порядок простої реакції дорівнює числу частинок, що беруть участь в елементарному акті, він завжди додатній і цілочисельний:

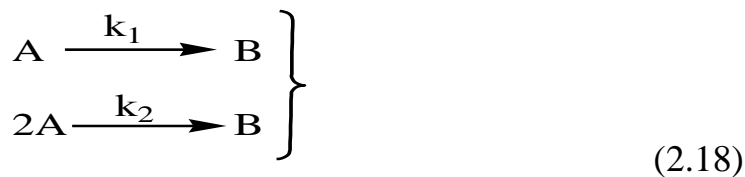
$$W = k[CH_3Cl] \cdot [OH^-]; \quad n=2. \quad (2.16)$$

Якщо складна реакція є рядом послідовних стадій, з яких перша визначає швидкість всього процесу, то порядок сумарної реакції, зазвичай, дорівнює порядку цієї швидкості визначаючої стадії. У загальному випадку порядок складної реакції може бути цілочисельним, дробовим, змінним і негативним (для автокаталітичних і ланцюгових автоініційованих процесів).

Для ланцюгової реакції розпаду, що протікає за схемою:



Для реакції, що протікає за двома паралельними напрямками:



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

Залежно від  $C_A$  порядок реакції (2.18) змінюється від 1 до 2.

Варто зазначити, що закон діючих мас виконується за певних умов:

1) хімічна реакція протікає тільки за рахунок енергії теплового руху молекул. Якщо реакцію викликає світло, електричний струм або проникаюче випромінювання, то закон діючих мас змінюється, швидкість перетворення залежить не тільки від  $C_A$ ,  $C_B$  та ін., але й від характеру енергії, що підводиться, та її кількості;

2) перебіг реакції не порушує рівноважний (Максвелл-Больцманівський) розподіл енергії за ступенями свободи реагуючих частинок. Ця умова виконується в тих випадках, коли швидкість передачі енергії (поступальної, обертальної, коливальної) від частинки до частинки набагато більша за швидкість хімічного перетворення. Порушення цієї умови відображається на кінетиці реакції. Наприклад, мономолекулярна реакція протікає за законом бімолекулярної реакції, якщо процес лімітується передачею енергії;

3) реагенти рівномірно розподілені в об'ємі реактора;

4) зміна концентрацій реагентів не змінює властивостей середовища і фізичного стану частинок реагентів. Ця умова часто порушується для рідкофазних реакцій за участю іонів і полярних молекул. Зміна концентрації реагенту, який дисоціює на іони, може змінити іонну силу і рН розчину, що позначиться на швидкості реакції.

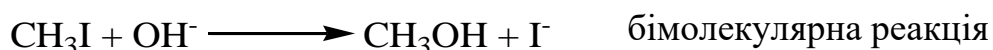
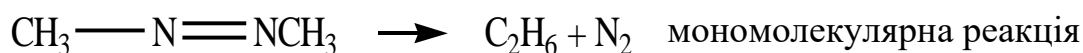
## 2.3 Молекулярність та порядок реакції

Швидкість процесу залежить від того, яким шляхом він проходить. Шлях цей, переважно, складний і може бути представлений у вигляді декількох простих реакцій.

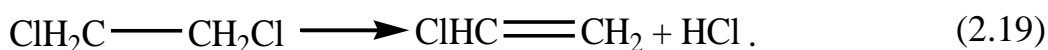
Хімічні реакції, що складаються з однієї стадії, тобто здійснюються шляхом прямого переходу реагуючих частинок в продукти реакції, називаються елементарними реакціями. Кожна елементарна реакція складається з великого числа однакових повторюваних перетворень вихідних частинок – *елементарних актів хімічного перетворення*.

Число частинок (молекул, іонів, вільних радикалів), що підлягають перетворенню в одному елементарному акті простої хімічної реакції, визначає *молекулярність хімічної реакції*. Молекулярність є поняттям теоретичним, яке вводиться після детального вивчення кінетики, коли є підстави для судження про механізм реакції. Чисельне значення молекулярності, що приписується даній реакції, може змінитися з появою більш точних експериментальних даних. Деяка складність розподілу суто емпіричної величини «порядку» і поняття «молекулярність» полягає в тому, що реакції моно-, бі-, і тримолекулярні є водночас відповідно реакціями 1-го, 2-го і 3-го порядків, зворотний же висновок може виявитися помилковим.

Теоретичне поняття молекулярності можна застосовувати тільки в разі простих елементарних реакцій, тобто коли є достатньо підстав вважати, що реакція протікає в один елементарний акт. Наприклад:



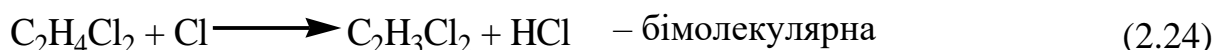
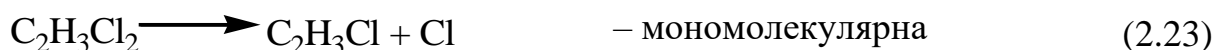
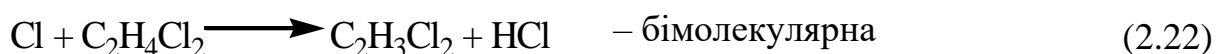
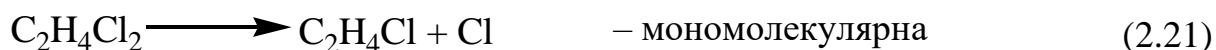
Однак більшість реакцій, з якими доводиться мати справу хіміку, не є простими, хоча іноді такими і здаються. Наприклад, термічний розклад дихлоретану представляється простою реакцією:



Першочергове вивчення кінетики реакції вказує на перший порядок, тобто кінетичне рівняння має вигляд ( $C$  – концентрація дихлоретана):

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

Однак назвати цю реакцію мономолекулярною не можна, оскільки більш детальне вивчення кінетики змушує припустити складний механізм, що охоплює утворення атомів і радикалів:



Очевидно, говорити про молекулярність реакції розкладу дихлоретану загалом не можна. Можна говорити лише про її експериментально встановлений перший кінетичний порядок.

## 2.4 Кінетична класифікація хімічних реакцій

Внаслідок великого розманіття хімічних реакцій дуже складною є їхня єдина класифікація. Розподіл реакцій на групи проводять за різними ознаками.

### 1. За ознакою кінетичного порядку

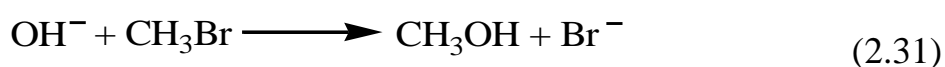
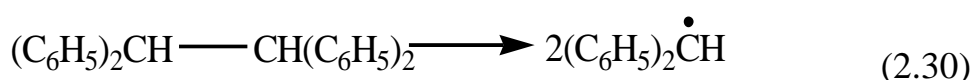
n=0	нульовий порядок	$-\frac{dC}{dt} = k_0$	(2.26)
n=1	перший порядок	$-\frac{dC}{dt} = k_I C$	(2.27)
n=2	другий порядок	$-\frac{dC}{dt} = k_{II} C^2$ або $-\frac{dC}{dt} = k_{II} C_1 C_2$	(2.28)
n=3	третій порядок	$-\frac{dC}{dt} = k_{III} C^3$ , або $-\frac{dC}{dt} = k_{III} C_1^2 C_2$ , або $-\frac{dC}{dt} = k_{III} C_1 C_2^2$ , або $-\frac{dC}{dt} = k_{III} C_1 C_2 C_3$	(2.29)

Реакцій із загальним кінетичним порядком вище, ніж 3, практично немає.

Іноді умови протікання реакції такі, що концентрація одного або декількох речовин залишаються постійними. Тоді відповідні концентраційні множники можна включити в константу, і запропонований порядок реакції зменшується. У таких випадках кажуть про реакцію псевдо- $n$ -го порядку, де  $n$  – сума показників ступенів за змінних концентрацій. Характерними прикладами можуть бути каталітичні реакції, коли концентрація каталізатора постійна, реакції в буферних розчинах, що підтримують приблизну сталість концентрації  $H^+$ , і випадки, коли одна реагуюча речовина міститься у великому надлишку. Наприклад, розглянута реакція інверсії сахарози має кінетичне рівняння швидкості реакції (2.9), яке відповідає третьому порядку реакції. Однак  $[H^+]$  не змінюється під час реакції, а  $[H_2O]$  у водному розчині велика, порівняно з концентраціями інших речовин. Змінюється тільки концентрація цукру, тобто реакція псевдопершого порядку.

## 2. Прості і складні реакції

Проста (елементарна) реакція складається з однотипних елементарних актів:



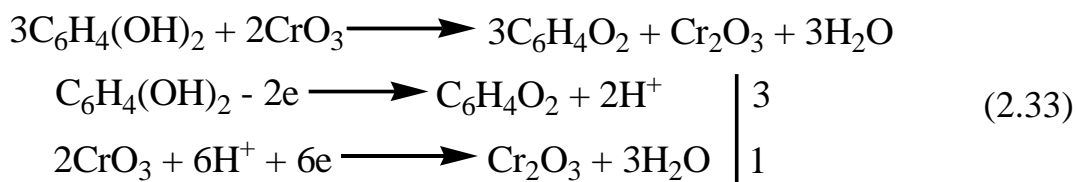
У простій хімічній реакції, як уже зазначалося, реагенти безпосередньо перетворюються в продукти без утворення проміжних частинок. Проста реакція протікає без участі каталізатора і не гальмується інгібіторами. Для простої реакції, переважно, існує лише один перехідний стан (ПС).

Складна (багатостадійна) реакція складається з декількох простих реакцій – елементарних стадій, зв'язаних одна з одною через реагенти або продукти.



3. Залежно від того, як відбувається *перерозподіл електронів і хімічних зв'язків* в реакції, їх можна розділити на окислювально-відновні, гомолітичні, гетеролітичні і синхронні:

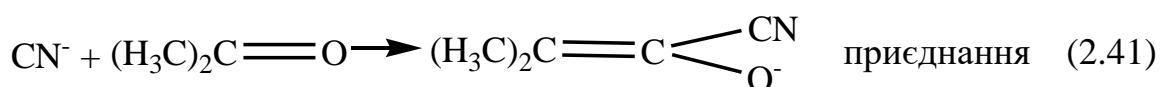
- 1) в окислювально-відновлювальних реакціях один реагент (відновник) втрачає, а інший (окислювач) набуває електронів, наприклад:



- 2) у гомолітичних реакціях розрив хімічного зв'язку супроводжується роз'єднанням пари електронів, що її утворюють, а виникнення нового зв'язку протікає як сполучення двох фрагментів, кожен з яких є носієм одного неспареного електрона. У гомолітичних реакціях завжди беруть участь або утворюються частинки з неспареним електроном: радикали, іон-радикали, сольватовані електрони. Наприклад:

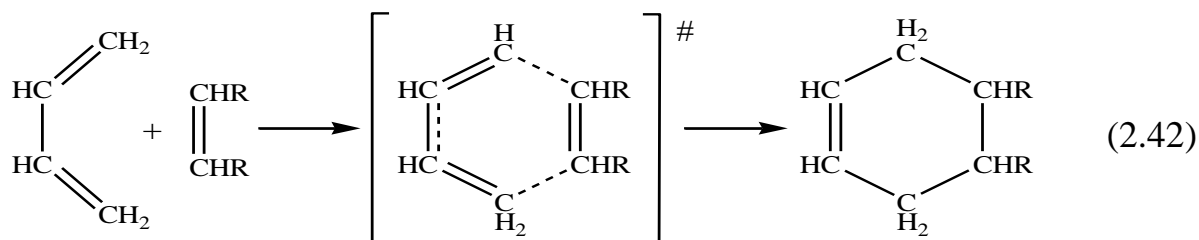


- 3) у гетеролітичних реакціях розрив існуючих і утворення нових зв'язків відбувається зі збереженням електронної пари. Наприклад:



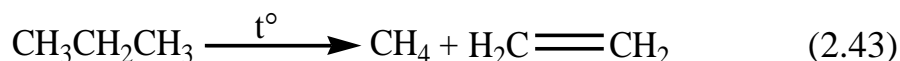
- 4) синхронні (самоузгоджені) реакції протікають з одночасним розривом одних і виникненням інших зв'язків без проміжного

утворення радикальних або іонних станів і здійснюються, зазвичай, внаслідок утворення циклічного перехідного стану. Наприклад:

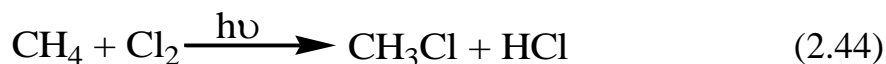


4. Хімічні реакції часто здійснюються під дією того чи іншого фізичного агента. За цією ознакою розрізняють термічні, фотохімічні, електрохімічні та механохімічні реакції:

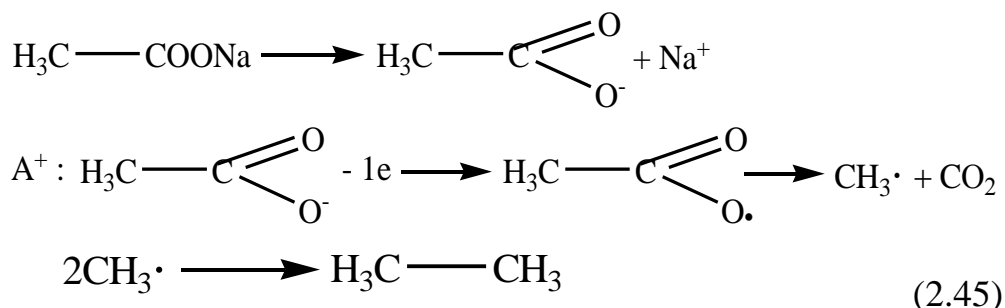
- 1) термічна реакція відбувається під дією теплоти, коли реагенти активуються лише за рахунок теплового руху молекул. Наприклад:



- 2) фотохімічна реакція протікає під дією світла. Світло може викликати дисоціацію молекул на радикали (гомолітичні реакції), іонізацію молекул з подальшим перетворенням іонів, іон-радикалів і атомів з молекулами та один з одним. Наприклад:



- 3) електрохімічні реакції відбуваються в об'ємі і на поверхні електродів при пропусканні через систему (розчин або тверду фазу) електричного струму. Наприклад, електроліз Кольбе:



- 4) механохімічні реакції виникають в твердому тілі при його механічному руйнуванні, охоплюють розпад молекул на вільні радикали та іонізацію молекул. Наприклад: руйнування полімерів.

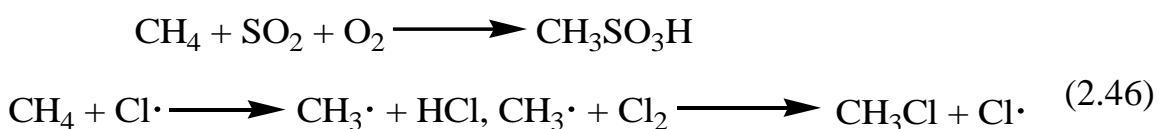
5. За *фазовим станом* реагуючої системи реакції поділяють на гомофазні та гетерофазні:

- 1) гомофазна реакція протікає в одній фазі. Гомофазні реакції поділяють на газофазні, рідиннофазні і твердофазні. Вони супроводжуються утворенням нової фази;
- 2) гетерофазна реакція виникає на межі поділу двох фаз (газ–рідина, рідина–рідина, газ–тверда, рідина–тверда, тверда–тверда). Гетерофазними є реакції перетворення твердих тіл, що супроводжуються утворенням нової фази. Далеко не завжди в гетерофазній системі реакція протікає гетерофазно (на межі розділення фаз). Наприклад, якщо в системі газ–рідина газоподібний реагент реагує в розчині і розчиняється набагато швидше, ніж вступає в реакцію, то реакція є гомофазною реакцією в розчині, хоча вихідна система гетерофазна. Отже, характер реакції в гетерофазній системі часто залежить від співвідношення швидкостей дифузії реагентів та їхньої хімічної взаємодії.

6. Залежно від того, *які реагенти* вступають в реакції, прості реакції розподіляють на: 1) молекулярні (беруть участь тільки молекули); 2) радикальні (хоча б один з реагентів – атом, вільний радикал або іон-радикал); 3) іонні (один або більше реагентів – іони); 4) реакції збуджених молекул (у фотохімічних процесах); 5) реакції сольватованого електрона; 6) реакції за участю комплексів.

7. Складні реакції *за способом, яким прості реакції поєднуються в складний хімічний процес*, поділяють на: 1) оборотні (рівноважні); 2) паралельні (включно з конкуруючими); 3) послідовні з оборотними стадіями; 4) кон'юговані і самокон'юговані реакції.

Особливе місце серед складних реакцій посідають ланцюгові реакції, що проходять за участю активних проміжних частинок (атомів, радикалів, збуджених молекул, нестабільних іонів) в циклічно повторюваних стадіях, наприклад:



8. За наявності каталізатора складні реакції поділяють на некаталітичні, каталітичні (каталізатор бере участь в процесі з самого початку його проведення) і автокаталітичні (каталізатор утворюється як кінцевий або проміжний продукт).

З погляду участі інгібітора складні реакції поділяють на неінгібовані, інгібовані (інгібітор наявний у вихідній суміші), автоінгібовані (інгібітор утворюється під час реакції).

9. За швидкістю протікання реакції (прості і складні) поділяють на повільні і швидкі. Швидкість дифузійно-контрольованих (швидких) реакцій залежить від швидкості зіткнення частинок-реагентів. До таких реакцій належать прості реакції, що протікають за невисокої температури і мають низьку енергію активації ( $E < RT$  або  $E \approx E_D$ , де  $E_D$  – енергія дифузії). Повільні реакції лімітуються взаємодією частинок, що відбувається більш повільно, ніж їхня дифузія. Період напівперетворення повільних реакцій  $> 100$  с, а швидких –  $< 10$  с.

## 2.5 Кінетичні криві. Типи кінетичних кривих

Кінетичний експеримент полягає в тому, що за перебігом реакції слідкують, проводячи тим чи іншим методом аналіз концентрації вихідних речовин чи продуктів реакції. Результат такого експерименту виражають у вигляді кінетичних кривих утворення або витрачання відповідних речовин.

**Кінетична крива** – графік залежності концентрації реагента або продукта реакції від часу. Зазвичай вона будується в координатах:  $C - t$  або функція  $C$  (наприклад,  $\lg C$ ) –  $t$ . Знак кінетичної кривої визначають за другою похідною зміни концентрації у часі:

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

На рис. 2.1–2.3 наведені кінетичні криві, що побудовані за витрачанням вихідної речовини (2.48), накопиченням продукту (2.49) та зміною концентрації проміжного продукту (2.50).

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

за вихідною речовиною

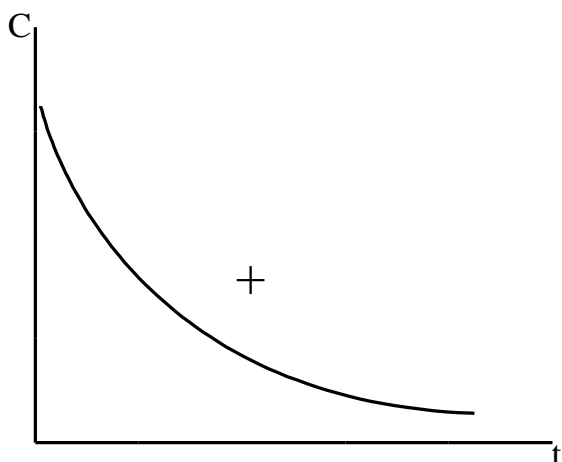


Рис. 2.1 – Залежність концентрації вихідної речовини від часу

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

за кінцевою речовиною

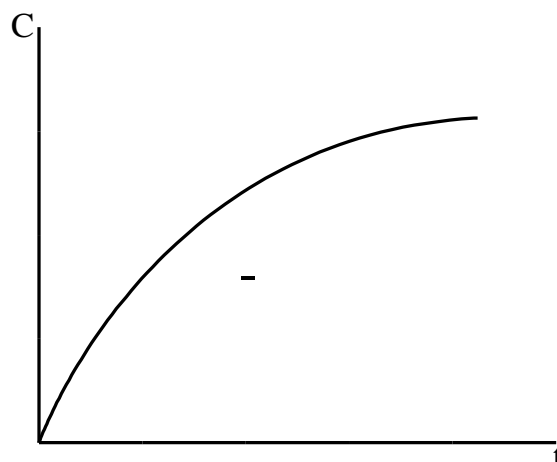


Рис. 2.2 – Залежність концентрації продукту реакції від часу

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

за проміжним продуктом швидкість змінює знак

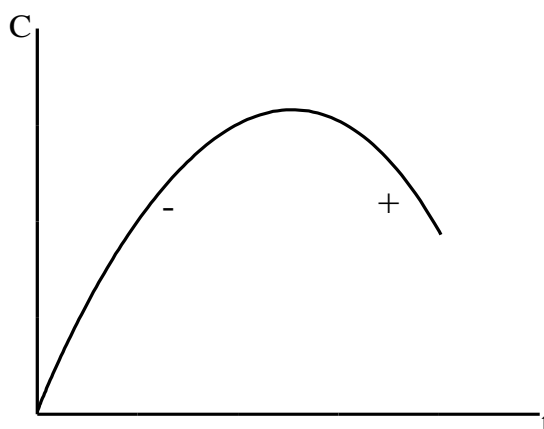


Рис. 2.3 – Залежність концентрації проміжного продукту від часу

**Рівняння кінетичної кривої** – математичний вираз, що описує зміну концентрації речовини в часі, наприклад, аналітична форма кінетичної кривої для реакції 1-го порядку:

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

Кінетичні криві можна розділити на 4 типи та кілька груп (б), використовуючи 4 ознаки:  $C_0$  ( $C_{вих.} = C_0$  за  $t = 0$ ),  $C_{вих.} \rightarrow 0$  ( $C \rightarrow C_\infty$  за  $t \rightarrow \infty$ ), знаки 1-ої похідної  $dC/dt$  і 2-ої похідної  $d^2C/dt^2$ .

Розрізняють такі типи кінетичних кривих:

1) вихідна речовина витрачається (або може витратитися) до кінця:  $C_0 > 0$  і  $C_\infty \approx 0$ ,  $dC/dt < 0$  (рис. 2.4);

2) вихідна речовина до кінця не витрачається (наприклад, за наявності оборотних стадій, утворення інгібітора, отруєння каталізатора):  $C_0 > 0$ ,  $C_\infty \neq 0$ ,  $dC/dt < 0$  (рис. 2.5);

3) за продуктом реакції:  $C_0 = 0$  або  $C_0 \geq 0$ , а  $C_\infty \neq 0$ ,  $dC/dt \geq 0$ , але ніколи не менше нуля (на кінетичній кривій немає максимуму) (рис. 2.6);

4) за накопиченням і витрачанням проміжного продукту:  $C_0 = 0$  або  $C_0 \geq 0$ ,  $C_\infty \geq 0$ ,  $dC/dt$  змінює знак, тобто кінетична крива завжди має максимум (рис. 2.7).

За знаком другої похідної кінетичні криві цих 4-х типів можна розподілити у випадках А (рис. 2.4), В (рис. 2.6) на б, а в Б (рис. 2.5), Г (рис. 2.7) – на 4 групи. Швидкість реакції залежно від концентрації вихідної речовини можна виразити як  $dC/dt = k C^n$  (для вихідної речовини) і  $dC/dt = k (C_\infty - C)^n$  (для продукту реакції).

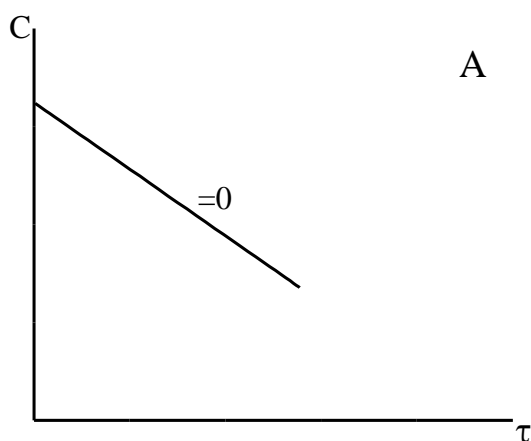


Рис. 2.4 – Крива для типу А

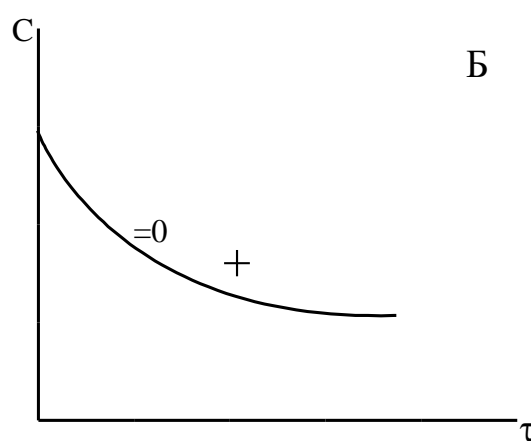


Рис. 2.5 – Крива для типу Б

I. За  $n > 0$  для випадку А –  $dC/dt < 0$ ,  $d^2 C/dt^2 > 0$  під час всього процесу, для випадку В –  $dC/dt \geq 0$ ,  $d^2 C/dt^2 < 0$ ; для випадку Г –  $dC/dt > 0$  до max,  $dC/dt < 0$  після max, але  $d^2 C/dt^2 < 0$ .

II. За  $n = 0$  швидкість реакції не залежить від концентрації реагенту, тоді  $dC/dt = \text{const}$ , а  $d^2C/dt^2 = 0$ .

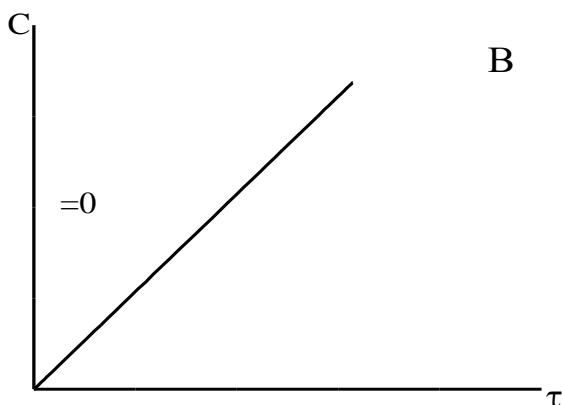


Рис. 2.6 – Крива для типу B

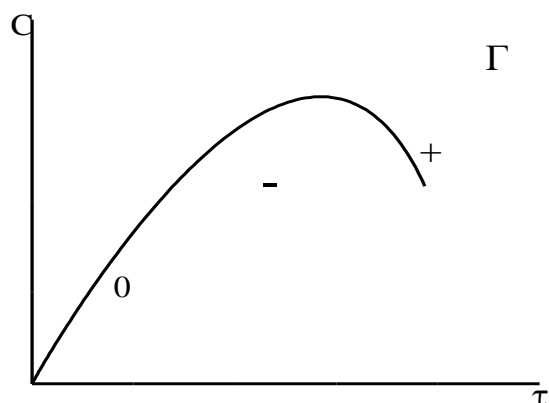


Рис. 2.7 – Крива для типу Г

Коли реакція протікає з прискоренням, то за  $t = 0$   $dC/dt = 0$ , а під час процесу  $dC/dt$  зростає. Залежно від знака  $d^2C/dt^2$  на більш глибоких стадіях (знак збережеться, буде дорівнювати нулю або зміниться на протилежний). В цих випадках реалізуються кінетичні криві груп III–V.

III.

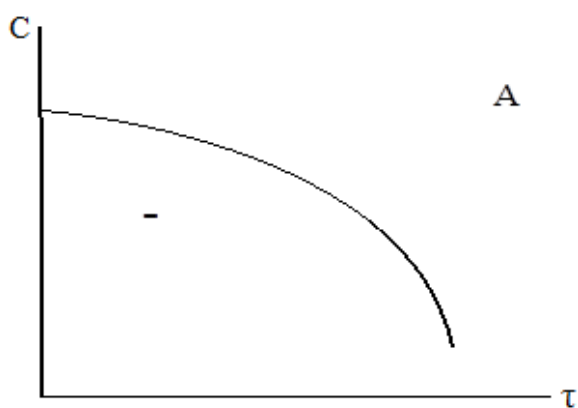


Рис. 2.8 – Крива для типу A

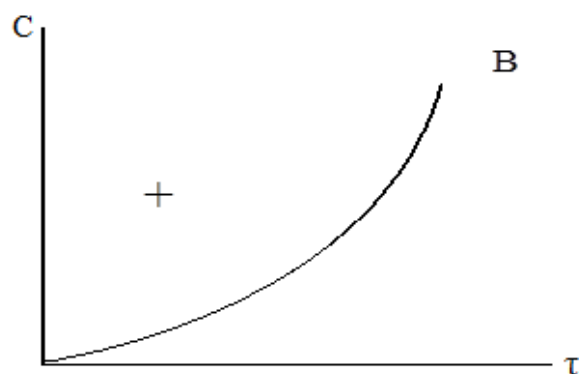


Рис. 2.9 – Крива для типу B

IV.

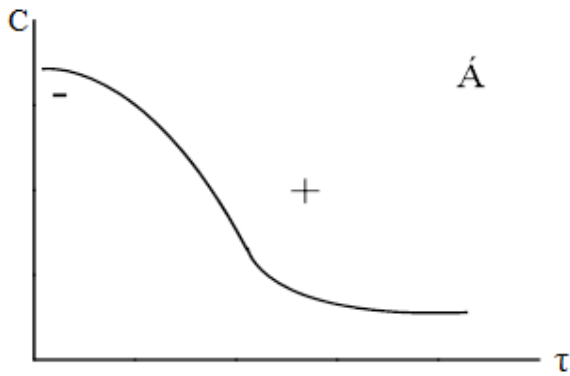


Рис. 2.10 – Крива для типу А  
(одна речовина)

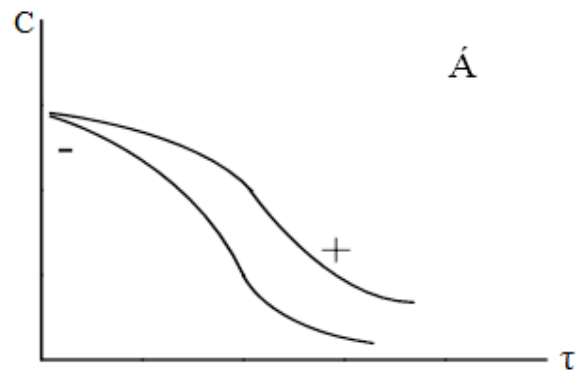


Рис. 2.11 – Крива для типу А  
(дві речовини)

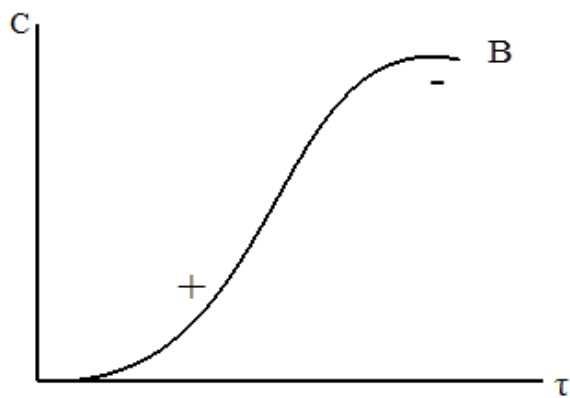


Рис. 2.12 – Крива для типу В

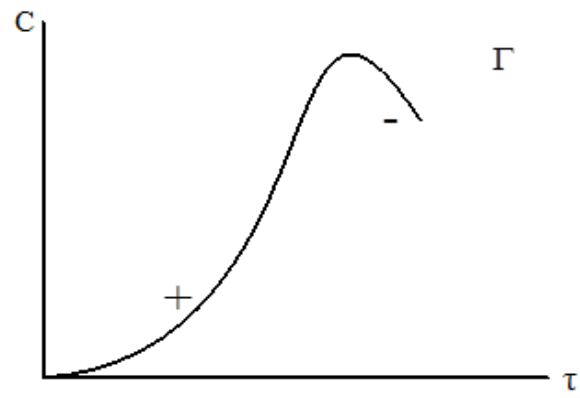


Рис. 2.13 – Крива для типу Г

V.

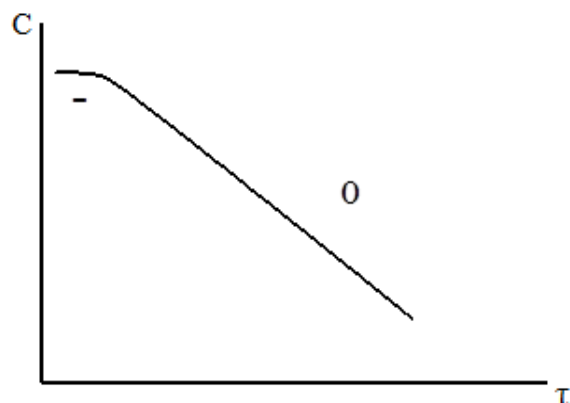


Рис. 2.14 – Крива для типу А

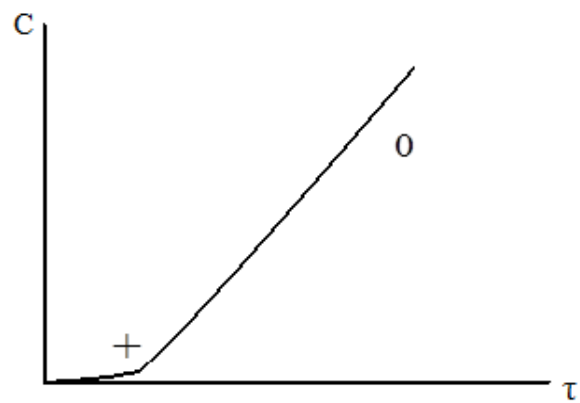


Рис. 2.15 – Крива для типу В

Самоприскорення може виявитися не на початку реакції, а в розвиненому процесі. Причини прискорення: утворення продукта-каталізатора, витрачання домішки-інгібітора, каталіз стінкою реактора і зростання її каталітичної активності, зміна середовища внаслідок утворення продуктів, накопичення



продуктів-ініціаторів (ланцюгова реакція), саморозігрів системи. В цих випадках реалізуються кінетичні криві групи VI.

VI.

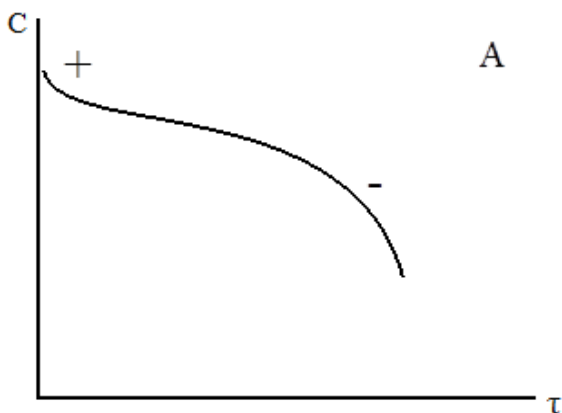


Рис. 2.16 – Крива для типу А

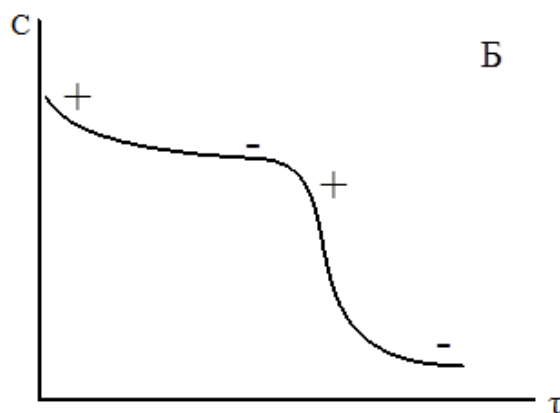


Рис. 2.17 – Крива для типу Б

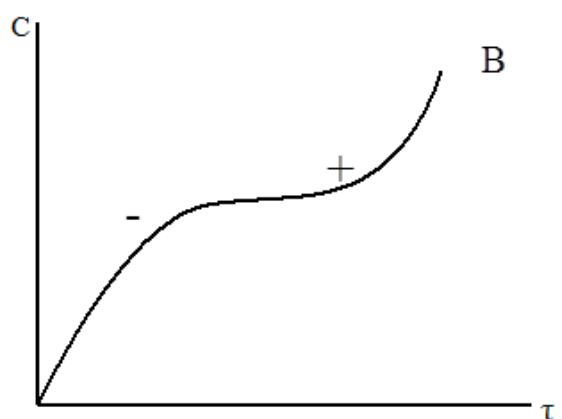


Рис. 2.18 – Крива для типу В

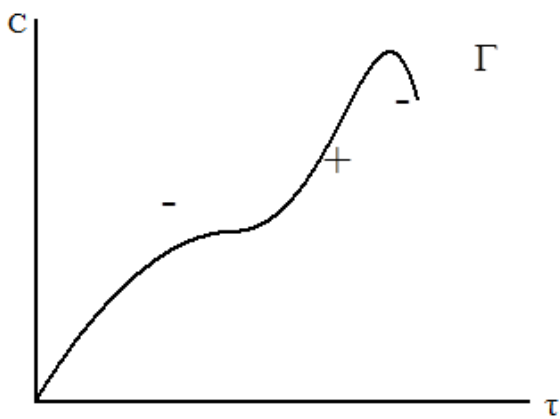


Рис. 2.19 – Крива для типу Г

Кінетичні криві використовують для визначення порядку реакції. За видом залежності концентрація / функція концентрації від часу встановлюють порядок реакції (рис. 2.20–2.22).

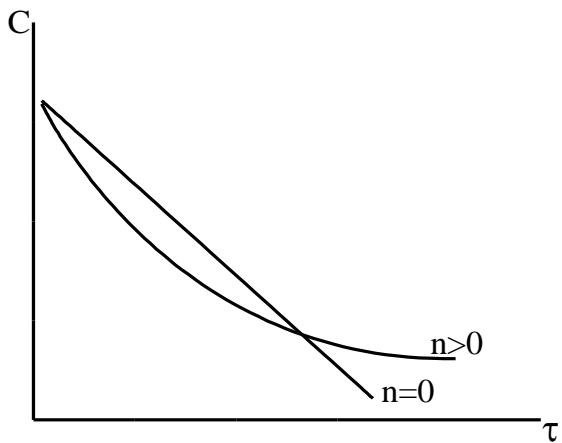


Рис. 2.20 – Крива в координатах C від t

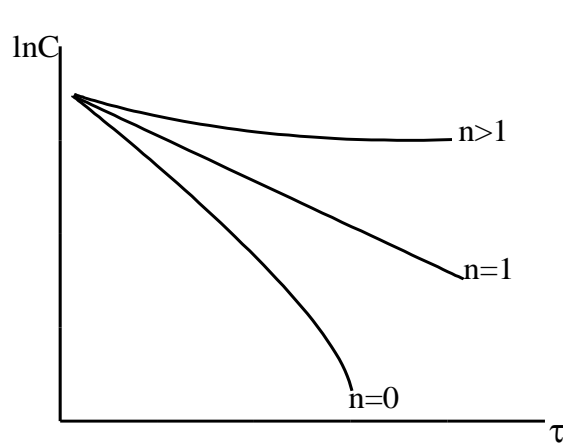
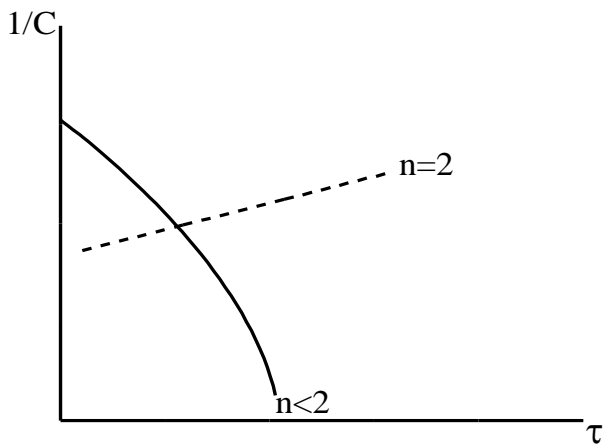


Рис. 2.21 – Крива в координатах ln C від t



Для  $n = 3$  в координатах  $\frac{1}{C^2}$  від  $t$   
крива лінійна

Рис. 2.22 – Крива в координатах  $1/C$  від  $t$

Найчастіше спочатку будують залежність в координатах  $\ln C$  від  $t$ , а потім, виходячи з форми кривої, будують інші залежності доти, доки не отримають пряму лінію.

### 3. КІНЕТИКА РЕАКЦІЙ ПРОСТИХ ПОРЯДКІВ

#### 3.1 Реакції першого порядку

Запишемо рівняння реакції в загальному вигляді, припускаючи, що в реакцію першого порядку вступає одна речовина А (це не обов'язково у разі, якщо концентрації інших учасників залишаються постійними (умови реакції псевдопершого порядку):



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

Концентрація речовини А виражається найчастіше в моль/л. Нехай в початковий момент ( $t = 0$ ) концентрація речовини А дорівнює  $a$ , а після закінчення часу  $t$  вона зменшилася до  $a - x$ . Отже,  $x$  показує зміну концентрації. Тоді швидкість реакції в момент часу  $t$  дорівнює:

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

Поділяємо змінні та інтегруємо в межах від 0 до  $t$  і від 0 до  $x$ :

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

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

або 
$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} . \quad (3.6)$$

Користуючись отриманою інтегральною формулою (3.6), можна перевірити, чи дійсно реакція протікає за першим порядком. Для цього визначають дослідним шляхом спад концентрації в різні моменти:  $t = 0, t_1, t_2, t_3$  концентрації дорівнюють відповідно:  $x = 0, x_1, x_2, x_3$ .

За рівнянням (3.6) розраховують  $k_1, k_2, k_3$  для відповідних  $t$  та  $x$ . Якщо в межах похибки експерименту одержують однакові значення  $k$ , то можна вважати  $k$  сталою величиною, а досліджувану реакцію – реакцією першого

порядку. Якщо ж  $k$  не зберігає сталість, потрібно припустити інший порядок реакції.

Запишемо інтегральну формулу (3.6) в експоненціальному вигляді:

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

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

З рівняння (3.8) видно, що в реакції першого порядку витрачання реагенту в часі відбувається експоненціально, тобто спостерігається експоненціальна залежність концентрації реагуючої речовини від часу. Вперше ці залежності отримані Вільгельмі в 1850 р. під час вивчення інверсії тростинного цукру:

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

З рівняння (3.9) витікає, що залежність  $\ln \frac{(a-x)}{a}$  від  $t$  є прямолінійною, тангенс кута нахилу якої дорівнює  $-k$  (знак « $-$ » вказує на зменшення  $a$  в часі).

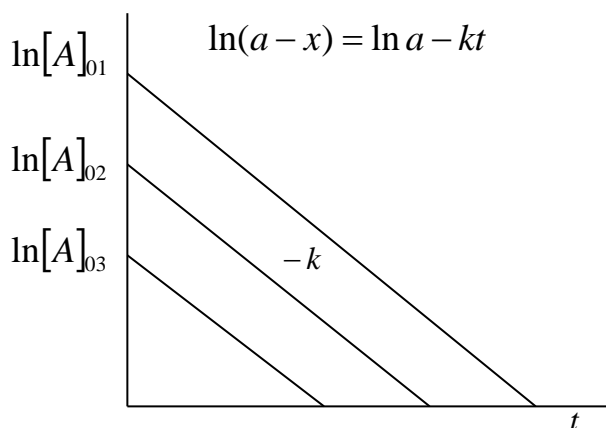


Рис. 3.1 – Залежність  $\ln [A]$  від  $t$  за різних початкових концентрацій

Це означає, що для різних  $[A]_0$  одержують паралельні прямих у напівлогарифмічних координатах, оскільки  $\ln a = k$  для всіх прямих. Константи швидкості першого порядку вимірюються в одиницях час $^{-1}$ , зазвичай, в с $^{-1}$ . Віднімемо два рівняння (3.9) для різних  $[A]$  одне від одного:

$$\frac{\Delta \ln\left(\frac{a-x_1}{a-x}\right)}{\Delta t} = k \left[ \begin{array}{l} \ln \frac{a}{a-x_1} - \ln \frac{a}{a-x_2} = k\Delta t \\ \ln \frac{a-x_2}{a-x_1} = -\ln \frac{a-x_1}{a-x_2} = k\Delta t \\ \ln \frac{a-x}{a-x_2} = -k\Delta t \end{array} \right] \quad (3.10)$$

Одержане рівняння (3.10) придатне для оцінки  $k$  у разі, коли невідома початкова концентрація вихідної речовини.

Кінетична крива першого порядку інваріантна за лінійного перетворення концентрації. Це видно з простої операції заміни  $[A]$  на пропорційну величину  $\alpha [A]$  в рівнянні (3.2):

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

Оскільки  $\alpha$  – постійна величина, то її можна винести за знак диференціала і потім скоротити:

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

Це означає, що кінетичне рівняння залишається незмінним при множенні  $[A]$  на будь-яку постійну величину. З цієї властивості випливають важливі наслідки:

1. Для оцінки  $k$ , замість концентрації, можна використовувати будь-яку іншу, пропорційну їй величину: спектральну поглинальну здатність, електропровідність, об'єм розчину, який пішов на титрування тощо. Логарифм такої величини також змінюється лінійно в часі, і нахил прямої відповідає  $-k$ . Крім того, оскільки концентрації входять в формулу (3.5) у вигляді співвідношення, то немає значення, в яких одиницях вони виражаються: значення  $k$  від цього не змінюється. Це ясно і з розмірності  $k$  (рівняння першого порядку) – концентрація в неї не входить. Замість концентрації можна взяти загальну кількість молекул  $N$ , тоді рівняння (3.5) і (3.7) мають вигляд:

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

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

2. У реакціях першого порядку однаковим інтервалам часу відповідають однакові частки прореагованої речовини (у Вільгельмі це положення було вихідним для отримання співвідношення  $(a - x) = ae^{-kt}$ ). Найчастіше розглядають періоди напіврозпаду, тобто час, необхідний для перетворення половини наявної кількості речовини. Відраховуючи час від початку реакції, вважаємо  $x = \frac{1}{2}a$ , тоді за рівнянням (3.5):

$$\ln \frac{a}{0,5a} = kt_{1/2}, \quad (3.15)$$

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

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

**Період напіврозпаду** ( $t_{1/2}$ ) для реакції першого порядку залежить виключно від константи швидкості. Як видно з рівняння (3.7) і рис. 3.2, речовина повністю реагує лише за нескінченно великий проміжок часу.

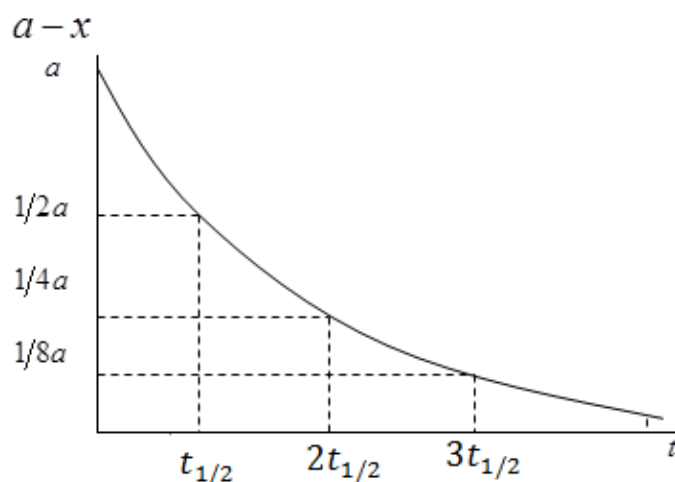


Рис. 3.1 – Залежність концентрації вихідної речовини від часу

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

3. Кінетичні криві, що отримані для різних початкових концентрацій  $a_i$ , можна поєднати з довільно обраною стандартною кривою для  $a_n$  шляхом множення ординат кривих на відповідні відношення  $a_n / a_i$  (рис. 3.2 і 3.3). Зокрема,

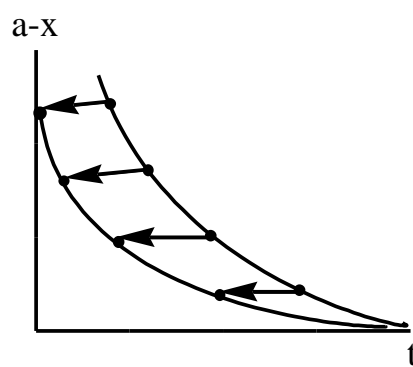
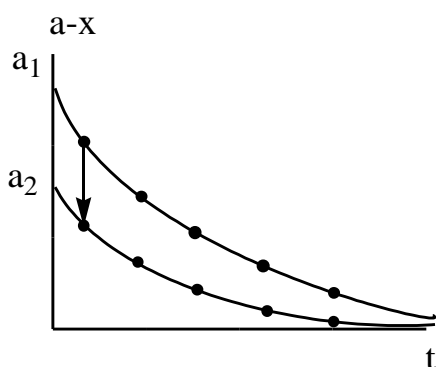


Рис. 3.2 – Перерахунок ординати кривої Рис. 3.3 – Перерахунок абсциси кривої

поділ навпіл ординат кривої, отриманої для подвоєної початкової концентрації, дає  $i$ -ту криву ( $a_2 - t$ ). З іншого боку, збільшення масштабу концентрації на останніх ділянках окремої кривої приводить до нової кривої, що збігається з початковою при зсуві ліворуч. Ця властивість називається *інваріантою I*.

4. Важливим поняттям кінетики першого порядку є *середня тривалість життя* ( $\tau$ ) молекул речовини. У момент  $t$ , коли в системі присутньо  $N$  молекул, швидкість реакції дорівнює:

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

$$\text{або} \quad -dN = kNdt \quad (3.20)$$

Очевидно,  $-dN$  – зменшення числа молекул в проміжок часу від  $t$  до  $(t + dt)$  і  $dN$  дорівнює числу молекул, які «дожили» до моменту  $t$  і розпалися в наступний нескінченно малий проміжок часу  $dt$ . Помноживши  $-dN$  на  $t$ , знайдемо сумарну тривалість життя цих молекул. Замінивши  $N$  в правій частині на його значення з рівняння (3.14), отримаємо

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

Усі молекули прореагують за нескінченно великий проміжок часу, тому сумарну тривалість життя всіх спочатку взятих молекул можна знайти, інтегруючи праву частину (3.21) від 0 до  $\infty$ . Розділивши інтеграл на загальне число молекул, визначаємо середню тривалість життя:

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

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

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

$$V = \int dU = \int_0^{\infty} -k e^{-kt} dt = -k e^{-kt} \Big|_0^{\infty} = -k e^0 - (-k e^{\infty}) = -k(1+0) = -k \quad (3.25)$$

Інтегруючи рівняння (3.24) і (3.25), отримуємо:

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

Тобто, середня тривалість життя молекул дорівнює зворотній величині константи швидкості. Співвідношення (3.26) дає змогу глибше зрозуміти фізичний зміст  $k$  реакції першого порядку.

Дотичні до кривих залежності  $C - \tau$  в точках, що відповідають різним значенням початкових концентрацій, перетинаються в одній точці  $\tau_1$  на абсцисі  $\tau$ . Дотична до точки початкової концентрації характеризує початкову швидкість  $W_0$ :

$$W_0 = \frac{[A]_0}{\tau_1} = k[A]_0 . \quad (3.27)$$

Звідси  $\tau_1 = \frac{1}{k}$ . Отже, величина  $\tau_1$  не залежить від початкової концентрації.

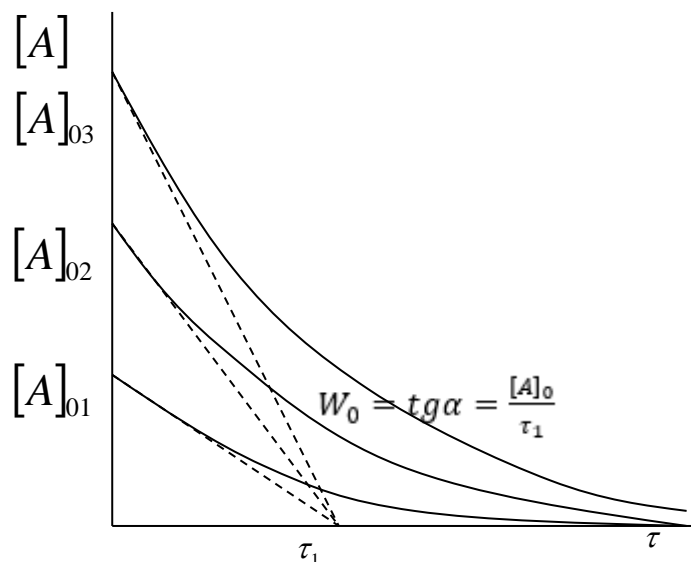


Рис. 3.4 – Графічне визначення середньої тривалості життя молекул

5. Розглянемо рівняння швидкості реакції, оцінене за збільшенням концентрації продукту (рис. 3.5):



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

Інтегральне рівняння швидкості реакції неважко отримати з рівняння:

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

заміною поточної концентрації реагента на концентрацію продукту:

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

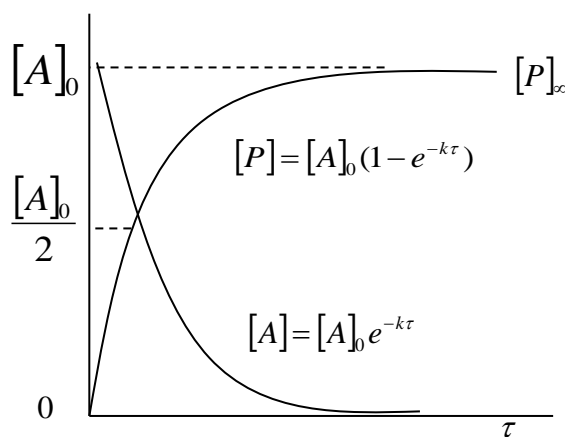
$$\begin{aligned} \frac{d[P]}{([A]_0 - [P])} &= k dt \\ -\frac{d([A]_0 - [P])}{([A]_0 - [P])} &= k dt \end{aligned} \quad (3.31)$$

$$\begin{aligned} -\ln([A]_0 - [P]) &= kt - \ln[A]_0 \\ -\ln([A]_0 - [P]) &= -\ln[A]_0 + kt \\ [P] &= [A]_0(1 - e^{-kt}) \end{aligned} \quad (3.32)$$

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

$$\text{тоді} \quad -\ln([A]_0 - [P]) + \ln[A]_0 = kt \quad (3.34)$$

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



*Рис. 3.5 – Залежність концентрації вихідної речовини і продукту реакції від часу*

Очевидно, для того, щоб отримати лінійну залежність вимірюваного значення  $[P]$  від часу, потрібно на графіку замість  $\ln [P]$  використовувати:

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

Розглянемо деякі реакції першого порядку:

1) термічний розклад пари ацетону за 504 °С. Ацетон розкладається за рівнянням:

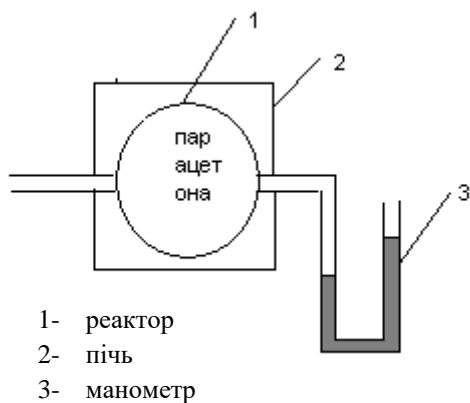
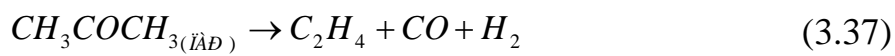
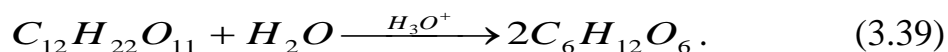


Рис. 3.6 – Схема установки для вивчення кінетики розкладання ацетону манометричним методом

Кінетика реакції вивчалася манометричним методом, коли за перебігом процесу стежать, вимірюючи тиск в замкнутій посудині. Рівняння швидкості реакції:

$$-\frac{dC_{ac}}{dt} = kC_{Ac}; \quad (3.38)$$

2) класичним прикладом реакції першого порядку (псевдопершого) є інверсії тростинного цукру (біози), що розпадається в водному розчині за наявності кислот на дві ізомерні монози – фруктозу і глюкозу:



Оскільки  $H_3O^+$  – каталізатор, а вода знаходиться у значному надлишку, то кінетичне рівняння реакції має вигляд:

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

Реакція інверсії цукру зручна для вивчення оскільки, по-перше, перебігає за температур, наближених до кімнатної, і, по-друге, під час неї змінюється кут обертання площини поляризації світла. Біоза обертає праворуч площину поляризації світла, а суміш моноз – ліворуч.

Помістивши розчин цукру в трубку поляриметра, можна стежити за перебігом реакції, не перериваючи її. Для розрахунків концентрацій при цьому використовується відоме співвідношення між кутом обертання площини поляризації світла і концентрацією речовини:

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

де  $x$  – концентрація прореагованої сахарози;

3) гідроліз естерів:



Оскільки одним з продуктів є кислота, то за перебігом реакції зручно стежити, відбираючи проби розчину і титруючи їх лугом.

### 3.2 Реакції другого порядку

Реакції другого порядку досить численні. Вони добре вивчені. До них вперше була застосована теорія активних зіткнень.

Розглянемо реакції другого порядку з погляду основного закону кінетики.

Розберемо спочатку більш простий варіант, коли або одна речовина реагує за другим порядком, або дві речовини, що вступають в реакцію в еквівалентних кількостях, наявні в однакових концентраціях. У цих випадках швидкість визначається однією концентрацією. Позначаючи її  $(a - x)$ , де  $a$  – початкова концентрація реагента, отримуємо диференціальне рівняння швидкості реакції:

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

де  $k'_2$  – константа швидкості другого порядку. Поділяючи змінні та інтегруючи, одержуємо:

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

$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = k_2' t \quad \text{або} \quad \frac{x}{a(a-x)} = k_2' t \quad (3.45)$$

$$x = \frac{a^2 k_2' t}{1 + a k_2' t} \quad (3.46)$$

Формули (3.44)–(3.46) виражають для реакції другого порядку залежність концентрації реагуючої речовини від часу.

Отже:

1. З рівнянь (3.45) і (3.46) витікає, що розмірність константи швидкості другого порядку:  $[k_2'] = \frac{\text{л}}{\text{с} \cdot \text{моль}}$ . Тобто, крім часу, в неї входить зворотня концентрація. Чисельне значення константи швидкості залежить від вибору одиниць виміру концентрації.

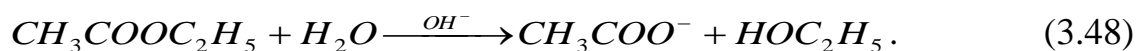
2. Застосування поняття періоду напівперетворення дещо ускладнюється для реакцій більш високих порядків. Найбільш прості випадки, коли одна речовина реагує за 2-м порядком або дві речовини присутні в однакових концентраціях. Для більш складних умов можна застосувати поняття періоду напівперетворення щодо якоїсь однієї речовини.

Розглянемо найбільш простий випадок. Підставляючи в формулу (3.46) значення  $x = 0,5a$ , отримаємо:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k_2' a} \quad (3.47)$$

Тобто, для реакції другого порядку період напівперетворення залежить не тільки від константи швидкості, але й від початкової концентрації. Залежність  $\tau_{1/2}$  від  $a$  використовується в одному з методів визначення порядку реакції.

Розглянемо розрахунок констант швидкості реакції другого порядку для омилення оцтового естеру лугом у водному розчині за 20,5 °С:



У посудині, що знаходиться в термостаті, змішують витримані в тому ж термостаті розчини етилацетату і луку з таким розрахунком, щоб концентрації речовин в суміші були рівні:  $a = C_{естеру} = C_{луку} = 0,02$  моль / л.

Момент змішування вважається початком реакції. Потім через певні проміжки часу відбирають проби і титрують їх кислотою, визначаючи концентрацію залишкового луку (та естеру). Результати наведені в табл. 3.1.

Таблиця 3.1 – Кінетика гідролізу етилацетату у водному розчині, 20,5 °С

t, с	$C_{естеру} = C_{луку} = (a - x) \cdot 10^2$ , моль/л	$k_2 = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$ , л / (моль · с)	$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \cdot 10^4$ , с <sup>-1</sup>
0	2,00	–	–
300	1,280	0,0938	0,00149
1 380	0,540	0,0980	0,00093
3 300	0,289	0,0897	0,00058
7 200	0,138	0,0937	0,00037
		$\bar{k}_2 = 0.0920$	$\bar{k}_1 = 0.00024$

Як видно з табл. 3.1,  $k_2$  задовільно зберігає сталість: спостерігаються відхилення, які не перевищують помилок досліду, а головне – відсутня будь-яка систематична зміна константи. Отже, можна вважати підтвердженим другий порядок реакції. Для порівняння наведені значення  $k_1$ , обчислені за першим порядком. Як видно,  $k_1$  систематично зменшується під час реакції. Дійсно, замість рівняння другого порядку:

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

взято рівняння першого порядку:

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

де в  $k_1$  включена концентрація вихідної речовини, яка з часом зменшується.

Систематичне зменшення  $k$  є ознакою зниження передбачуваного порядку реакції і навпаки.

Розглянемо застосування основного закону кінетики до реакції другого порядку, записаної в найбільш загальному вигляді:



Диференціальне рівняння швидкості реакції має вигляд:

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

Позначимо початкові концентрації А і В через  $a$  і  $b$ , а зменшення концентрації А до моменту  $t$  через  $x$ . Тоді:

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

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

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

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

Поділяючи перемінні, отримуємо:

$$\frac{dx}{(a - x) \left( b - \frac{\nu_B}{\nu_A} x \right)} = k_2 dt. \quad (3.57)$$

Після інтегрування:

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

За  $t = 0, x = 0$  
$$const = \frac{\nu_A}{\nu_B a - \nu_A b} \ln \frac{a}{b}. \quad (3.59)$$

Інтегральна формула для загального випадку реакції другого порядку:

$$\frac{\nu_A}{\nu_B a - \nu_A b} \ln \frac{b(a - x)}{a \left( b - \frac{\nu_B}{\nu_A} x \right)} = k_2 t. \quad (3.60)$$

Простіший варіант цієї формули, що найчастіше зустрічається, включає однакові стехіометричні коефіцієнти:

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

розмірність  $[k_2]$  та ж, що і в більш простому випадку, тобто:

$$[\text{концентрація}]^{-1} [\text{час}]^{-1}.$$

Поняття періоду напівперетворення можна застосовувати в цих випадках лише щодо якоїсь однієї з реагуючих речовин. Наприклад, якщо  $x = 0,5a$ :

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

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

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

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

Тобто період напівперетворення речовини А залежить від початкових концентрацій обох реагентів.

Розглянемо ще один варіант формули (3.61). За  $v \gg a$  малими величинами  $a$  і  $x$  можна знехтувати, порівняно з  $v$ . Отримаємо рівняння:

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

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

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

де  $k_2 b = k_1$ , концентрація  $v$  (практично постійна) введена в  $k_1$ . Очевидно, що рівняння (3.68) формально збігається з раніше розглянутим рівнянням для реакцій першого порядку. Подібні реакції, де спостерігаються

псевдопорядки, зустрічаються досить часто. Особливо поширені реакції, коли другий реагент є також і розчинником: гідроліз естерів, гідроксіпропілювання фенолів і кислот та інші.

Період напівперетворення для реагенту, який реагує повністю в умовах реакції псевдопорядку, розраховується за рівнянням (3.26), як у разі реакцій першого порядку.

У разі, коли  $a = v$ :

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

Дійсно, з рівняння (3.45) у разі, коли  $x = 0,5a$ , випливає:

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

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

якщо  $x = 0,75a$  або  $x = 0,875a$ :

$$t_{1/4} = \frac{1}{k} \cdot \frac{0,75a}{a(a-0,75a)} = \frac{1}{k} \cdot \frac{3}{a} = 3t_{1/2}$$

$$t_{1/8} = \frac{1}{k} \cdot \frac{0,875a}{a(a-0,125a)} = \frac{1}{k} \cdot \frac{7}{a} = 7t_{1/2}$$

$$\begin{cases} \tau_{1/2,2} = \tau_{1/2} + 2\tau_{1/2} \\ \tau_{1/2,2,2} = \tau_{1/2} + 2\tau_{1/2,2} \end{cases} \quad (3.71)$$

Перевіряючи властивості інваріантності, потрібно враховувати, що диференціальне рівняння реакції другого порядку не залишається незмінним при множенні  $a$  на  $n$ , якщо диференціал  $dt$  також не ділити на  $n$ :

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

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

(3.73)

Тепер  $n$  можна скоротити і повернутися до вихідного рівняння. Практичним наслідком цього є те, що криві для різних початкових



концентрацій  $a_i$  можна поєднати з довільно обраною стандартною кривою, що відповідає  $a_j$ , шляхом множення ординат цих кривих на відношення  $a_i/a_j$  відповідних абсцис на зворотне співвідношення  $a_j/a_i$  (рис. 3.8).

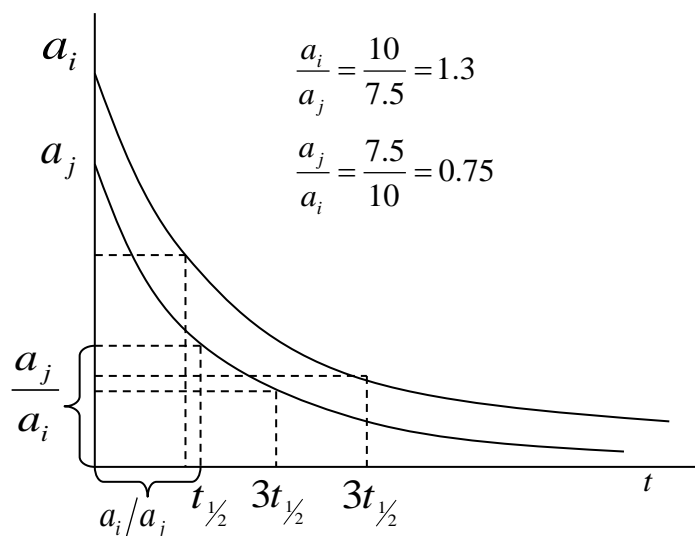
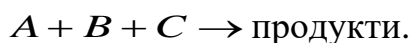


Рис. 3.7 – Залежність періоду напівперетворення реагенту від його концентрації для реакцій другого порядку

Звідси витікає, що стандартна крива будується з ряду експериментальних даних за лінійного зменшення та/ або збільшення масштабів X і Y вісей, відповідно, щодо початкових концентрацій. Таку властивість називають *інваріантою II*.

### 3.3 Реакції n-ого порядку

Розглянемо реакції третього порядку з погляду основного закону кінетики. Найпростішим з математичної точки зору є випадок, коли три речовини, що реагують в еквівалентних кількостях, наявні в системі в однакових концентраціях:



Початкові концентрації:  $C_A = C_B = C_C = a$ , поточні концентрації:  $a - x$ .

Швидкість реакції виражається рівнянням:

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

Поділяючи змінні та інтегруючи за формулою (3.75),

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

отримуємо інтегральну формулу:

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

Звідси:

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

Розмірність  $k_3$  виводиться з рівняння (3.76):

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

Отже, чисельне значення  $k_3$  в ще більшому ступені, ніж  $k_2$ , залежить від вибору одиниць вимірювання концентрації.

Вираз для періоду напівперетворення речовини в разі реакцій третього порядку виводиться з рівняння (3.77):

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

У табл. 3.2 наведені рівняння для розрахунку періоду напівперетворення реагенту для реакцій різних порядків та розмірності констант швидкості.

Таблиця 3.2 – Рівняння для розрахунку періоду напівперетворення реагенту залежно від порядку реакції та розмірності констант швидкості

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

Для реакцій, порядок яких вище за перший, вирази для  $\tau_{1/2}$  мають обмежене значення. Вони отримані для випадку, коли речовини, реагуючи

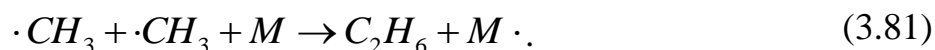
в еквівалентних кількостях, наявні в рівних концентраціях. У разі реакції третього порядку, коли три речовини реагують в еквівалентних кількостях, але присутні в різних концентраціях:  $A + B + C \rightarrow D + E + \dots$ , концентрації речовин: початкові  $a, b, c$ , поточні  $a - x, b - x, c - x$ , відповідно. Диференціальне рівняння швидкості:

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

Поділяючи змінні та інтегруючи шляхом поділу дробу на три елементарні, отримуємо рівняння:

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

Прикладом реакції третього порядку є рекомбінація радикалів за наявності якоїсь частки  $M$ , яка забирає надлишок енергії радикалів:



## 4. МЕТОДИ ВИМІРЮВАННЯ ШВИДКОСТІ РЕАКЦІЇ

### 4.1 Співвідношення між фізичними властивостями і концентраціями

Вимірювання швидкості реакції зводиться до визначення залежності концентрації речовини від часу. Це завдання вирішується за допомогою найбільш придатних для конкретного випадку методів кількісного аналізу.

Аналітичні методи, що застосовуються в кінетиці, можна умовно розподілити на дві групи: хімічні і фізичні.

Хімічний аналіз дає можливість прямого визначення концентрації однієї з реагуючих речовин або продуктів. Труднощі застосування хімічного аналізу пов'язані з необхідністю швидкого зіставлення результатів аналізу з досліджуваною реакцією. Якщо це неможливо через занадто повільну аналітичну процедуру, то вдаються до зупинки реакції шляхом різкої зміни будь-якої умови: зниження температури, видалення каталізатора, додавання інгібітора тощо. Хімічні методи аналізу мають ту перевагу, що надають абсолютні значення концентрацій.

Фізичні методи аналізу зазвичай зручніші за хімічні: вимірюється будь-яка фізична властивість реакційної суміші, що змінюється під час реакції. При цьому повинна мати місце істотна відмінність у внесках у вимірювану властивість вихідних речовин і продуктів реакції. Найбільш поширеними є такі фізичні методи:

- 1) вимірювання тиску для реакції в газовій фазі (манометричний метод);
- 2) вимірювання зміни об'єму (дилатометричний метод);
- 3) оптичні методи, такі як:
  - поляриметрія (вимір кута обертання),
  - рефрактометрія (вимір показника заломлення),
  - калориметрія (вимір зміни забарвлення);
- 4) електричні методи аналізу:
  - кондуктометрія (вимірювання опору),

- потенціометрія (вимірювання електропровідності),
- полярографія,
- мас-спектроскопія.

Теоретично будь-яка досить змінювана фізична властивість може використовуватися для стеження за перебігом реакції. Менш поширені такі фізичні методи визначення швидкості реакції, як:

- вимір теплопровідності,
- вимір температури тверднення,
- вимір в'язкості (для реакцій полімеризації),
- вимір теплоти реакції.

Переваги фізичних методів аналізу:

- 1) в їхній швидкості;
- 2) можливості отримувати велике число експериментальних точок за невеликий проміжок часу;
- 3) можливості, переважно, робити виміри в самій реакційній посудині, що дає змогу виключити операцію відбору проб і пов'язані з нею помилки вимірювання;
- 4) можливості застосувати автоматичний запис зміни властивості, оскільки фізичні вимірювання, переважно, не впливають на стан системи.

Недоліки фізичних методів аналізу:

- 1) безпосередньо не визначають абсолютні значення концентрації речовини;
- 2) можуть з'явитися помилки, що пов'язані із самою реакцією. Наприклад, при спектроскопічному визначенні малі кількості сильно забарвлених забруднень або побічних продуктів можуть абсолютно спотворити картину.

Отже, для повного вивчення будь-якої реакції варто застосовувати не один, а кілька фізичних методів. Це особливо бажано, коли необхідно перевірити стехіометрію досліджуваної реакції.

Одна з вимог, що висувається до фізичної властивості, полягає в необхідності суттєвої відмінності його значень для вихідних речовин і продуктів. Інша вимога до цієї властивості полягає в тому, що вона має бути у будь-який простий спосіб пов'язана з концентраціями вихідних речовин і продуктів. Найбільш зручною є лінійна залежність між фізичною властивістю і концентрацією, наприклад, між концентрацією, з одного боку, і електропровідністю, оптичною густиною, обертанням площини поляризації світла, тиском газів – з іншого. У розведених розчинах також низка інших фізичних властивостей лінійно залежить від концентрацій: питомий об'єм, коефіцієнт заломлення, тиск пари, текучість тощо. Часто ці лінійні співвідношення порушуються за спробів застосування до занадто широкої області концентрацій.

Виведемо загальне рівняння, що зв'язує вимірювану фізичну величину і концентрацію, для випадку їхнього лінійного співвідношення для реакції, що в загальному вигляді описується рівнянням:



де А, В, С – вихідні речовини, F включає всі продукти,

$\nu_A, \nu_B, \nu_C, \nu_F$  – стехіометричні коефіцієнти.

Нехай  $\lambda$  – це значення фізичної властивості в момент часу  $t$ :

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

де  $\lambda_{\text{середовища}}$  – внесок середовища,  $\lambda_A, \lambda_B, \lambda_C, \lambda_F$  – залежать від концентрацій речовин А, В, С, F відповідно до рівняння:

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

де  $k_A$  – коефіцієнт пропорційності.

Нехай початкові концентрації речовин А, В і С дорівнюють відповідно  $a, b, c$ , а  $x$  – кількість еквівалентів речовини, що прореагували за час  $t$ . Тоді:

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

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

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

де  $\lambda_0$  і  $\lambda_{\infty}$  – початкові і кінцеві значення властивості  $\lambda$ .

При складанні рівняння (4.4) прийнято, що речовина А була взята в обмеженій кількості і в кінцевій системі відсутня. Віднявши з рівняння (4.4) рівняння (4.5), отримаємо:

$$\lambda_{\infty} - \lambda_0 = k_F \left( v_F \frac{a}{v_A} \right) - k_A \frac{v_A}{v_A} a - k_B \left( v_B \frac{a}{v_A} \right) - k_C \left( v_C \frac{a}{v_A} \right). \quad (4.7)$$

Віднімаючи з рівняння (4.6) рівняння (4.5), отримуємо вираз:

$$\lambda - \lambda_0 = k_F v_F x - k_A v_A x - k_B v_B x - k_C v_C x \quad (4.8)$$

Позначимо  $k_F v_F - k_A v_A - k_B v_B - k_C v_C = \Delta k$ .

Тоді можна записати:

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

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

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

Рівняння (4.9)–(4.11) дають змогу замінити співвідношення концентрацій на співвідношення зміни фізичної властивості у відповідний момент часу:

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

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

Через вимірювану зміну фізичної властивості можна також виразити зміну концентрацій всіх реагуючих речовин ( $v - v_B x$ ,  $c - v_C x$ ). Наприклад для  $v - v_B x$ :

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

Всі наведені формули значно спрощуються при використанні еквівалентних концентрацій реагентів:  $b/a = v_B/v_A$ .

У разі, коли реакція не доходить до кінця, необхідні дані можна отримати розрахунковим шляхом, якщо відома константа рівноваги.

Одним з найбільш поширених методів вивчення реакцій в газовій фазі є манометричний метод. Безпосередні вимірювання тиску в системі можливі, якщо в реакції змінюється число молей газоподібних речовин, наприклад при розкладанні фосгену:



Манометричний метод застосовується також при безперервному видаленні продукту шляхом його абсорбції або конденсації. Наприклад, CO<sub>2</sub>, що утворюється при окисненні метану, можна поглинати лугом:



Розглянемо приклади кінетичних вимірювань із застосуванням різних фізичних методів.

#### 4.2 Манометричний метод

Застосування манометричного методу для розрахунку констант швидкості реакції доцільно розглянути на конкретних прикладах.

При розкладанні пероксиду третинного бутилу за реакцією:



за 154,6 °С отримані дані, що наведені в табл. 4.1. Алгоритм розрахунку константи швидкості реакції за цими даними такий.

Таблиця 4.1 – Кінетичні дані розкладу пероксиду третинного бутилу (P – загальний тиск в реакторі, мм. рт. ст.)

Час, хв	P	P <sub>∞</sub> -P	k · 10 <sup>4</sup> , с <sup>-1</sup>	Час, хв	P	P <sub>∞</sub> -P	k · 10 <sup>4</sup> , с <sup>-1</sup>
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	∞	491,8		

Виходячи з формул (4.12) і (4.13), виражаємо співвідношення концентрацій через зміну тиску в реакторі:

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

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



Припускаючи 1-й порядок реакції розкладання пероксиду, використовуємо формули:

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

$$k = \frac{1}{t_1 - t_2} \ln \frac{P_\infty - P_2}{P_\infty - P_1}. \quad (4.20)$$

Наведені дані дають змогу розрахувати константу швидкості реакції за

формулами:  $k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} = \frac{1}{t} \ln \frac{P_\infty - P_0}{P_\infty - P}$  або з урахуванням зміни кількості молів

продуктів реакції, порівняно з вихідною речовиною  $k = \frac{1}{t} \ln \frac{2P_0}{3P_0 - P}$ .

Відповідно до рівняння реакції після завершення процесу тиск повинен збільшитися в 3 рази. Насправді він зростає лише в 2,83 рази з огляду на з втрати у процесі проведення реакції. Збереження сталості значень  $k$  в межах помилок досліду, відсутність їхньої систематичної зміни також вказує на 1-й порядок реакції (див. табл. 4.1).

Представляючи формулу (4.20) у лінійному вигляді:

$$kt = \ln(P_\infty - P_0) - \ln(P_\infty - P) \quad (4.21)$$

знаходимо графічним методом константу швидкості реакції як тангенс кута нахилу прямої (рис. 4.1).

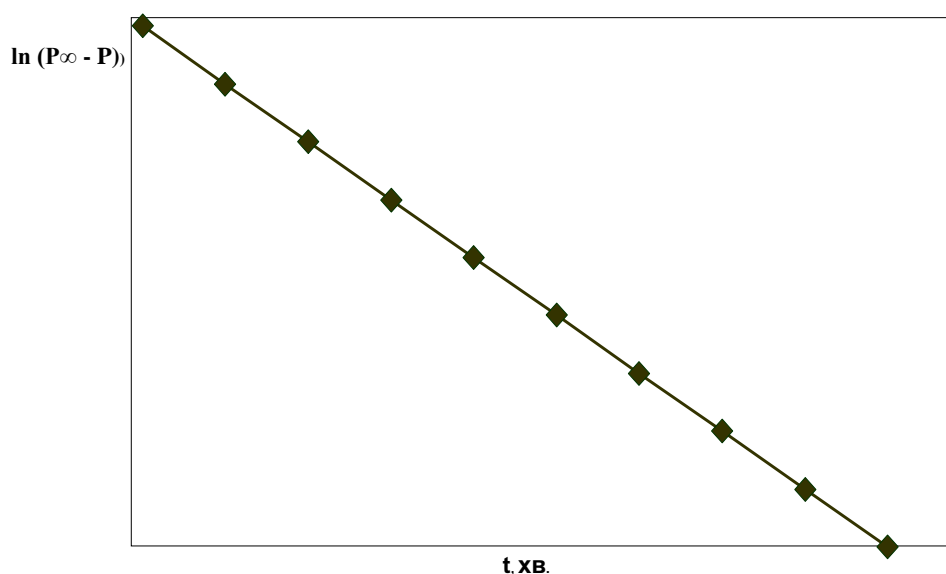


Рис. 4.1 – Залежність зміни тиску реакції від часу

Для реакцій першого порядку, і це є їхньою особливістю, можна не знати початкової концентрації (у манометричному методі тиску –  $P_0$ ). Необхідне значення  $P_0$  можна отримати екстраполяцією на  $t = 0$ .

При манометричних вимірюваннях швидкості реакцій для розрахунку  $k$  доцільно використовувати початковий тиск  $P_0$  і зафіксований загальний тиск ( $P$ ) в моменту часу  $t$ . Для необоротних реакцій 1-го порядку це є зручним, оскільки:

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

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

Манометричні вимірювання дають змогу розрахувати кількість частинок, що утворюються при розкладі 1 моль вихідної речовини. Для одержання необхідної формули використовують такий алгоритм, базуючись на аналізі парціального тиску в системі під час реакції.

Тиск	A $\longrightarrow$ B + C + ... + D				де $P_x$ – зменшення парціального тиску вихідної речовини; $n$ – кількість частинок, що утворюються в реакції; $P_a$ – парціальний тиск вихідної речовини, $nP_x$ – парціальний тиск продуктів
вихідний	$P_0$	0	0	... 0	
в реакції	$P_x$	$P_x$	$P_x$	... $P_x$	
в кінці	$P_0 - P_x$	$P_x$	$P_x$	... $P_x$	

Виходячи з даних таблиці,  $P_a = P_0 - P_x$ .

$P$  – загальний тиск в момент часу  $t$  дорівнює:

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

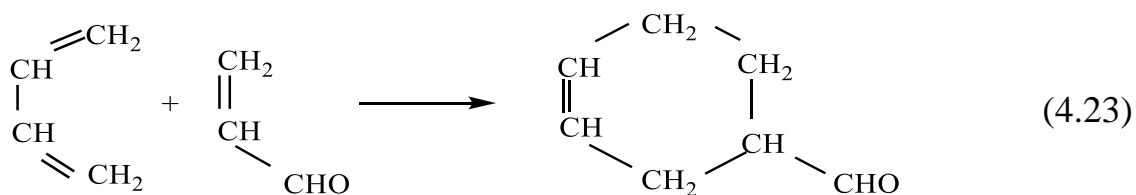
$$\begin{aligned} P_x = P_0 - P_a. \text{ Звідси: } P &= P_0 + (n-1)(P_0 - P_a), \\ P &= P_0 + nP_0 - P_0 - (n-1)P_a, \\ P &= nP_0 - (n-1)P_a, \\ P_a &= \frac{nP_0 - P}{n-1}. \end{aligned}$$

Виходячи з формули (4.22):  $\frac{a}{a-x} = \frac{(n-1)P_0}{nP_0 - P}$ ,  $k = \frac{1}{t} \ln \frac{(n-1)P_0}{nP_0 - P}$ .

У випадку  $n=2$ ,  $k = \frac{1}{t} \ln \frac{P_0}{2P_0 - P}$ , якщо  $n=3$ ,  $k = \frac{1}{t} \ln \frac{2P_0}{3P_0 - P}$ .

У процесі манометричних вимірювань виникає питання про допустимість використання теоретичного значення  $P_{\infty}$  замість експериментально граничного значення тиску. В цьому прикладі це призвело б до різниці розрахованих констант швидкості на кілька відсотків у всій вивченій області тисків. Зазвичай, краще використовувати в розрахунках експериментальні значення  $P_{\infty}$ . Якщо тільки не має місце будь-яка аномалія або неминучі помилки досліду. Наприклад, якщо реакція не проходить до кінця внаслідок встановлення рівноваги, то це береться до уваги під час внесення відповідних поправок в  $\lambda_{\infty}$ . Відносно повільні вторинні реакції, в які вступають продукти, також можуть призвести до помилок при визначенні  $\lambda_{\infty}$ . В такому разі краще використовувати теоретичне значення  $P_{\infty}$ .

Розглянемо більш складний випадок розрахунку кінетики реакції у газовій фазі, коли необхідно вносити поправки в кожне вимірювання тиску. Реакція конденсації акролеїну з 1,3-бутадієном з утворенням тетрагідробензальдегіду вивчена Кістяківським і Лахером за 291,2 °C:



Перебіг цієї реакції ускладнюється одночасним протіканням реакції 2-го порядку (димеризація) бутадієну:



У табл. 4.2 наведені значення загального тиску в системі та в різні моменти часу, починаючи від відомого початкового тиску акролеїну та бутадієну. На підставі цих даних для кожного наступного інтервалу часу обчислені зміни тиску акролеїну та бутадієну. Зроблено це у такий спосіб. Спочатку наближено визначається тиск за рахунок димеризації бутадієну:

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

де  $P_{\text{бут}}$  – парціальний тиск бутадієну на початок даного інтервалу часу,

$k$  – попередньо визначена константа димеризації.

Таблиця 4.2 – Кінетика реакції димеризації бутадієну

Час, с	$P_{\text{заг}}$	$-\Delta P$	$-\Delta P_{\text{дим}}$	$P_{\text{акр}}$	$P_{\text{бут}}$	$k \cdot 10^7 \text{ мм}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
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
$k_{\text{сер.}} = 9,7 \cdot 10^{-7} \text{ мм}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$						

Потім  $\Delta P_{\text{дим}}$  віднімається від  $\Delta P_{\text{заг}}$ , і це дає змогу обчислити падіння тиску внаслідок основної реакції. Виходячи зі стехіометрії загальних реакцій, знаходимо  $\Delta P_{\text{акр}}$  та  $\Delta P_{\text{бут}}$  – падіння парціального тиску акролеїну та бутадієну, відповідно:

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

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

Значення зміни парціального тиску акролеїну та бутадієну, знайдені за формулами (4.26) і (4.27), дають змогу розрахувати значення  $P_{\text{акр}}$  і  $P_{\text{бут}}$  в кінці кожного інтервалу часу. Припустимо, що реакція має 2-й порядок. Тоді в диференціальному вигляді:

$$-\frac{\Delta P_{\text{акр}}}{\Delta t} = k P_{\text{акр}} P_{\text{бут}}. \quad (4.28)$$

Розрахунок показує, що  $k$  другого порядку задовільно зберігає сталість, і припущення про 2-й порядок досліджуваної реакції виправдовується.

Можна застосувати й інший спосіб кінетичної обробки. Для досліджуваної реакції можна написати інтегральну формулу кінетичного рівняння і далі скористатися графічним методом:

$$kt = \frac{1}{P_{акр}^0 - P_{бум}^0} \ln \frac{P_{акр}}{P_{бум}} + const \quad (4.29)$$

$$\text{за } t = 0 \quad const = \frac{1}{a - \epsilon} \ln \frac{\epsilon}{a}, \quad (4.30)$$

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

Прямолінійна залежність  $\ln P_{акр}/P_{бум}$  від  $t$  (рис. 4.2) доводить 2-й порядок реакції. Тангенс кута нахилу прямої дорівнює константі швидкості реакції (рис. 4.2),

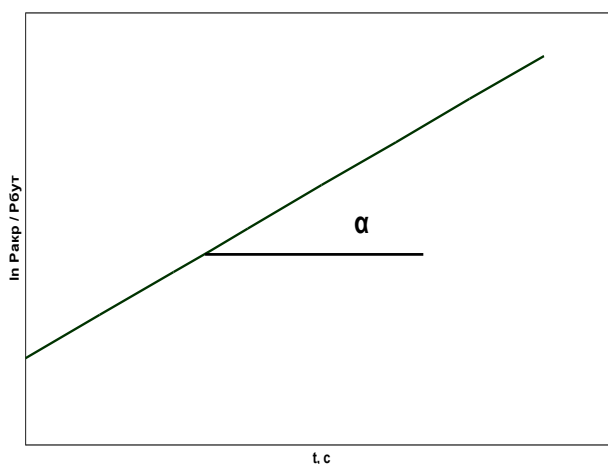


Рис. 4.2 – Графічна залежність  $\ln P_{акр}/P_{бум}$  від часу  $t$

$k = 10,9 \cdot 10^{-7} \text{ мм}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ , тобто значення  $k$ , що оцінено графічним методом, дещо відрізняється від  $k$ , розрахованого за кінетичними даними. Частково відмінність між значеннями  $k$  пов'язана з димеризацією, що включається в загальну швидкість при розрахунку за рівнянням (4.21). З іншого боку, позначається відмінність, що виникає при використанні інтегрованої та неінтегрованої форм рівняння швидкості.

Для вивчення реакцій в розчинах поряд з хімічними методами аналізу і вимірами, що базуються на визначенні швидкості виділення і

поглинання газу, найбільш широко використовуються три фізичні методи аналізу:

- 1) кондуктометричний;
- 2) колориметричний (або спектрометричний);
- 3) дилатометричний.

Розглянемо приклади використання кожного з цих методів.

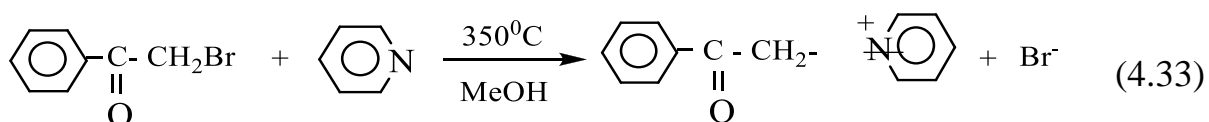
### 4.3 Кондуктометричний метод

Якщо будь-яка реакція відбувається зі зміною числа або типу іонів і пов'язана зі зміною електричного опору, то за її перебігом можна стежити, вимірюючи опір розчину. Тут зручно застосовувати міст змінного струму з безпосереднім відліком і осцилографа – як нуль-приладу. При цьому має бути забезпечена достатня сталість температури, регулювання якої з точністю до 0,03 °C досягається за допомогою звичайних термостатів. Є відомі обмеження для застосування цього методу. Зокрема, розчинник, що застосовується, повинен мати високу діелектричну проникність і достатню сольватуючу здатність. Інакше опір і концентрація не будуть пов'язані простим математичним співвідношенням. Оскільки опір обернено пропорційний електропровідності, яка, зі свого боку, пропорційна концентрації, то основні рівняння для вивчення кінетики шляхом вимірювання опору можна представити у вигляді:

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

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

Розглянемо реакцію між фенацилбромідом і піридином з утворенням амонієвої солі – бромистого фенацилпіридину:



При вивченні кінетики були взяті однакові концентрації реагентів 0,0385 моль/л. Реакція проводилася в розчині метанолу. Оскільки нейтральні молекули під час реакції утворюють іони, то опір розчину швидко зменшується. Оскільки концентрації реагентів однакові, то в припущенні 2-го порядку може бути застосована найбільш проста кінетична формула:

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

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

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

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

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

яка через опір має вигляд:

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

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

При відсутності вимірювань за  $t = 0$  за нульову точку обирають перше вимірювання опору розчину, а за початковий час  $t = 7$  хв. (перше вимірювання). В кожному розрахунку константи швидкості час реакції зменшується на 7 хв. ( $t_x - t_0$ ).

Згідно з рівняннями (4.38)–(4.39) в разі справедливості припущення щодо 2-го порядку реакції функція  $\frac{1}{a-x}$  або  $\frac{R}{R-R_\infty}$  має лінійно залежати від часу.

Таблиця 4.3 – Кінетика реакції кватернізації фенацилброміда піридином

$t$ , хв	$R$ , Ом	$-\frac{R}{R_\infty - R}$	$k \cdot 10^3$ , л/(моль·с <sup>-1</sup> )	$t$ , хв	$R$ , Ом	$-\frac{R}{R_\infty - R}$	$k \cdot 10^3$ , л/(моль·с <sup>-1</sup> )
7	45000			110	5100	1,186	0,694
28	11620	1,074	1,132	127	4560	1,213	0,691
53	9200	1,095	0,724	153	3958	1,253	0,686
68	7490	1,120	0,714	203	3220	1,330	0,697
84	6310	1,145	0,703	368	2182	1,580	0,662
99	5537	1,170	0,697	$\infty$	801	$k_{сер.} = 0,740 \cdot 10^{-3}$	

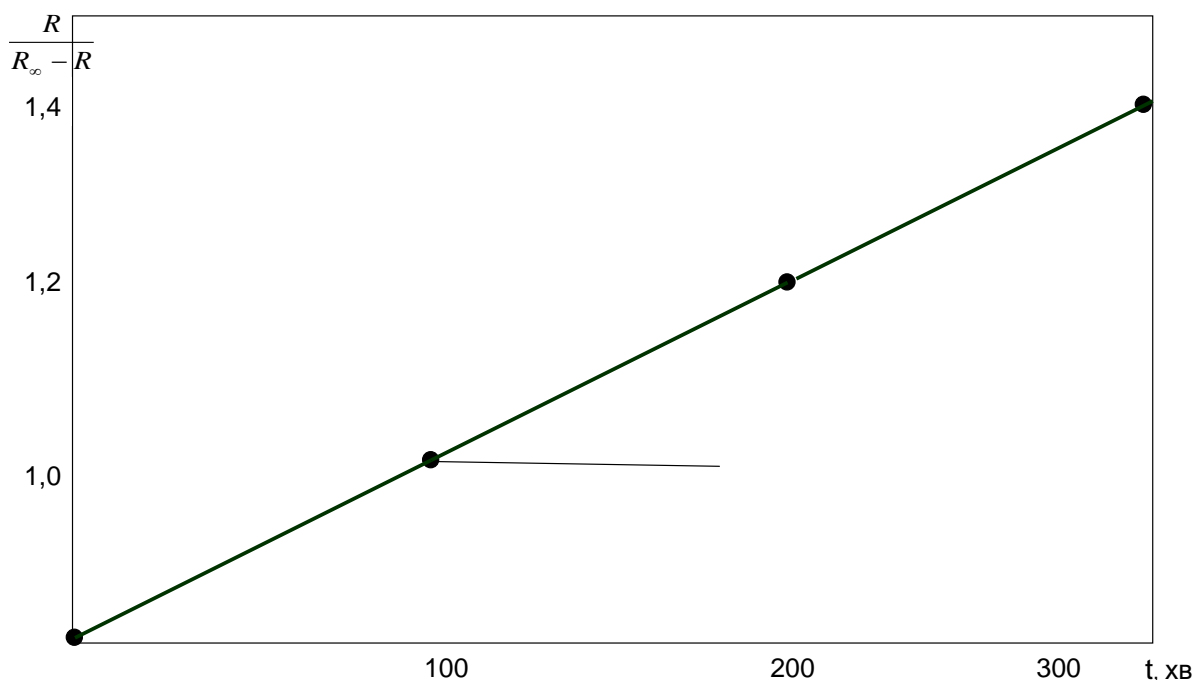


Рис. 4.3 – Графічна залежність зміни опору розчину від часу

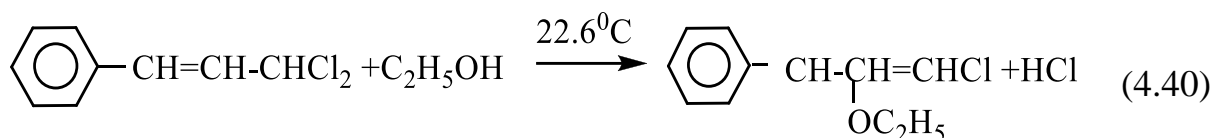
Константу швидкості знаходять, розділивши тангенс кута нахилу прямої на початкову концентрацію і на відрізок, що відсікається прямою



на вісі ординат, що дорівнює  $\frac{R}{R_0 - R_\infty}$ . В даному разі це відношення наближене до 1, оскільки  $R_0$ , тобто опір в початковий момент дуже великий. Крім того, в даному випадку точне значення  $R_0$  не має значення – з відрізка, що відсікається, і кінцевого опору можна за рівняннями (4.38), (4.39) розрахувати  $x$  або  $(a - x)$  для будь-якого моменту часу.

#### 4.4 Спектрометричний метод

Розглянемо як приклад кінетику реакції дихлорида стиролу з етанолом.



Дихлорид стиролу містить подвійний зв'язок, що зв'язаний з бензольним кільцем і поглинає випромінювання в області 260 нм, тоді як в продукті (1-хлор-3-етокси-3-фенілпропілен-1) цей зв'язок відсутній, і в області 260 нм він не поглинає. Відповідно вимір оптичної густини за 260 нм як функції часу можна використовувати для вивчення кінетики реакції. Ці вимірювання зручно проводити за допомогою фотоелектричного спектрофотометра. У разі ж відносно повільної реакції можна брати проби з термостатованої реакційної посудини. У табл. 4.4 наведені дані Андрю для цієї реакції  $C(\text{RCl}) = 2,11 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  $C(\text{NaOEt}) = 0,547$  моль/л.

Таблиця 4.4 – Кінетика реакції дихлорстирола з етанолом

t, хв	D, 260 нм	$K \cdot 10^3 \text{ хв}^{-1}$	t, хв	D, 260 нм	$k \cdot 10^3 \text{ хв}^{-1}$
0	0.406		127	0.184	6.00
10	0.382	6.20	178	0.143	6.48
31	0.338	6.07	1 200	0.01	
74	0.255	6.43	$k_{\text{сер.}} = 6,24 \cdot 10^{-3} \text{ хв}^{-1} = 1.04 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$		

Згідно із законом Ламберта–Бугера–Бера  $D = \varepsilon lC$ , де  $\varepsilon$  – молярний коефіцієнт екстинції;  $l$  – товщина поглинаючого шару;  $C$  – молярна концентрація розчину.

Реакційна суміш містить алкоголь натрію, але швидкість реакції не залежить від його концентрації. Константу швидкості розраховували у разі псевдопершого порядку за формулою:

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

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

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

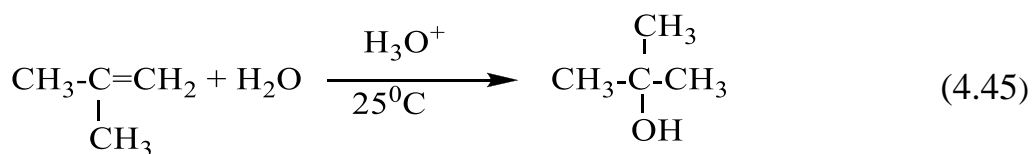
оскільки  $D_{\infty} \ll D$ ,  $D_{\infty} \ll D_0$ ,

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

Припущення про 1-й порядок реакції виправдовується.

#### 4.5 Дилатометричний метод

Дилатометричний метод використовують тільки за умови, якщо реакція супроводжується зміною об'єму. Гідратація ізобутилена в *трет.*-бутанол каталізується перхлоратною кислотою ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) і супроводжується зменшенням об'єму:



За її перебігом можна стежити, відраховуючи рівень рідини в капілярі, з'єднаному з досить великою посудиною з реакційною сумішшю. При цих вимірах необхідно підтримувати постійну температуру з точністю до тисячної частки градуса.

Згідно з даними табл. 4.5 різниця у показниках на дилатометрі на початку та в кінці реакції дорівнює:  $V_0 - V_\infty = 6.68$ . Відлік за дилатометром виражено в умовних одиницях. Вважаючи постійними концентрації води та іонів водню і припускаючи 1-й порядок реакції щодо ізобутилену, побудуємо графік  $\ln(V - V_\infty)$  від  $t$ . Для розрахунку використано формули (4.46)–(4.48):

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

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

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{V_0 - V_\infty}{V - V_\infty}. \quad (4.48)$$

Таблиця 4.5 – Кінетичні дані гідратації ізобутилену (0,0048 моль/л) при каталізі перхлоратною кислотою (0,3979 моль/л)

t, хв	Відлік за дилатометром в момент часу (V)		t, хв	Відлік за дилатометром в момент часу(V)	
	t	t + 120 хв		t	t + 120 хв
0	18,84	13,50	25	16,86	13,12
5	18,34	13,42	30	16,56	13,05
10	17,91	13,35	35	16,27	13,00
15	17,53	13,27	40	16,00	12,94
20	17,19	13,19	$\infty$	12,16	

В умовах експерименту спостерігається псевдоперший порядок реакції, оскільки вода, що вступає в реакцію, знаходиться у значному надлишку (рівняння (4.49)). За графічною залежністю  $\ln(V - V_\infty)$  від  $t$  (рис. 4.4) константа швидкості:  $k_1 = 2,90 \cdot 10^{-4} \text{с}^{-1}$ .

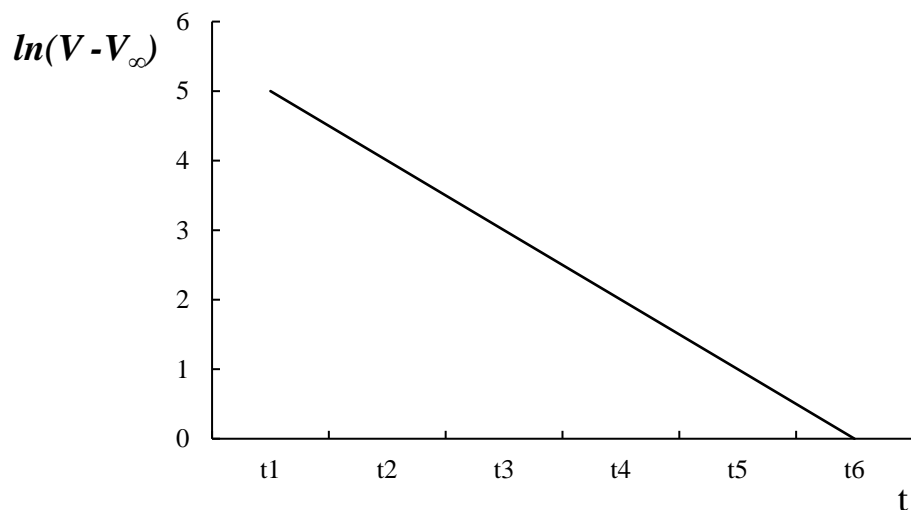


Рис. 4.4 – Графічна залежність  $\ln(V - V_{\infty})$  від  $t$

З урахуванням концентрації води одержуємо  $k_2$  (рівняння (4.50)), що не залежить від  $[\text{HClO}_4]$  за умови збереження постійної іонної сили розчину. З урахуванням концентрації кислоти одержуємо  $k_3$ .

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} = 2.59 \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}, \quad (4.49)$$

$$k_2 = \frac{1}{tb} \ln \frac{a}{a-x} = 4.45 \times 10^{-6} \text{ л/моль} \cdot \text{c}, \quad (4.50)$$

$$k_3 = 1.18 \times 10^{-5} \text{ л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{c}. \quad (4.51)$$

## 5. МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ ПОРЯДКУ РЕАКЦІЇ

**1. Метод сталості констант.** З прикладів, що наведені у попередніх розділах, очевидно, що одним із способів визначення порядку реакції є підстановка результатів вимірювань зміни будь-якої фізичної властивості речовини під час реакції у відповідне кінетичне рівняння з тим, щоб отримати ряд значень констант швидкості реакції, які задовільно зберігають сталість у межах похибки експерименту.

**2. Графічний метод** визначення порядку реакції полягає у пошуку математичного рівняння, у якому вимірювана властивість реакції чи функція вимірюваної властивості лінійно залежить від часу. Константа швидкості реакції визначається як тангенс кута нахилу прямої. Приклади подібних рівнянь є рівняння (5.1) та (5.2), що застосовуються у манометричному та дилатометричному методах, відповідно:

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

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

**3. Метод періода напівперетворення** – один з прямих методів визначення порядку реакції, заснований на вивченні залежності періоду напівперетворення від початкової концентрації. Метод застосовують, якщо кінетичне рівняння має вигляд:

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

за  $n = 1$

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

для  $n \neq 1$

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

Тоді залежність  $\tau_{1/2}$  від початкової концентрації в загальному вигляді:

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

де  $f$  – функція  $n$ ;  $k$  – стала для даної реакції за постійної температури. Логарифмуючи (5.6), отримуємо співвідношення:

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

З рівняння (5.7) витікає, що  $\lg \tau_{1/2}$  повинен лінійно залежати від  $\lg \alpha$  (початкова концентрація), а кутовий коефіцієнт прямої дорівнює  $(n-1)$ .

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

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

Якщо вихідна концентрація речовини  $\alpha'$ , то період напівперетворення її позначимо як  $\tau'_{1/2}$ :

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

Вираховуємо з рівняння (5.7) рівняння (5.10):

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

$$n = 1 + \frac{\lg \tau_{1/2} - \lg \tau'_{1/2}}{\lg \alpha' - \lg \alpha}. \quad (5.12)$$

За формулою (5.12) розраховується порядок реакції.

Можливий варіант **методу періоду напівперетворення**, заснований на використанні 2-х значень періоду перетворення речовини на будь-яку частку  $y$  для відповідних 2-х значень початкових концентрацій  $\alpha$  і  $\alpha'$ . За часом перетворення на частку  $y$  рівняння (5.7) можна узагальнити. Якщо концентрація зменшується від  $\alpha$  до  $\alpha(1-y)$ , то рівняння (5.7) набуває вигляду:

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

тоді залежність  $\lg \tau(y)$  від  $\lg \alpha$  повинна бути лінійною. Можна записати (5.13) у вигляді:

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

Рівняння (5.14) дає змогу розрахувати порядок реакції за періодом перетворення на будь-яку частку  $y$ .

**4. Метод Нойса–Оствальда** базується на визначенні порядку реакції при зіставленні періодів перетворення речовини ( $\tau_y$ ) на різні частки  $y$ .

Нехай  $t_1$  відповідає концентрація  $\alpha(1-y)-\alpha/2$ , а  $t_2$  відповідає концентрація  $\alpha(1-y)^2 - \alpha/4$ . Тоді  $\tau(y') = t_2 - t_1$  і рівняння (5.14) набуває вигляду:

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

З урахуванням співвідношень між періодами перетворення на частку  $y$  та вихідною концентрацією:

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

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

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

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

Якщо  $\frac{t_2}{t_1} = \frac{3}{1}$  і  $y = \frac{1}{2}$ , то (рис. 5.1):

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

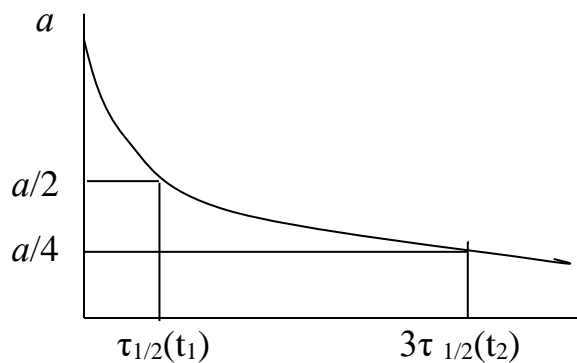


Рис. 5.1 – Залежність періоду напівперетворення від вихідної концентрації

Співвідношення періодів перетворення речовини на різні частки у залежить від порядку реакції (табл. 5.1).

Таблиця. 5.1 – Залежність періоду перетворення від порядку реакції

$\tau_y$	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 дає змогу визначати порядок реакції, виходячи не тільки з паралельних дослідів, але й в межах одного досліді при зіставленні ступеня перетворення речовини на частки  $p$  і  $q$ :

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



Методи 3 і 4 визначення  $n$  зв'язані з проведенням двох або більшої кількості дослідів з різними початковими концентраціями речовини. Аналогічно можна проводити розрахунки, якщо в межах одного досліду взяти два або більшу кількість інтервалів часу, а концентрацію реагента на початку кожного інтервалу часу приймати за вихідну.

**5. Метод Паулла** дає змогу визначати порядок реакції у випадку, коли кінетичне рівняння має вигляд:

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

Для визначення порядку реакції використовують два підходи, які спрямовані на приведення рівняння (5.22) до виду рівняння (5.3).

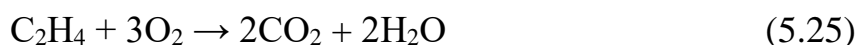
I. Концентрації всіх речовин, крім **A**, залишаються під час реакції практично сталими, тобто реакція проводиться в умовах псевдопорядка (у випадку рівняння (5.22) псевдопорядок дорівнює  $p$ ). Необхідну сталість концентрацій **B**, **C** можна забезпечити, взявши значний надлишок цих речовин, порівняно з речовиною **A**. Тоді константа швидкості реакції, що спостерігається, і швидкість реакції описуються рівняннями:

$$k_{cn.} = k[B]^q[C]^r, \quad (5.23)$$

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

Рівняння (5.24) відповідає рівнянню (5.3). Отже, можна використовувати раніше розглянуті методи. Цим шляхом можна знайти порядок реакції за кожним реагентом або навіть за продуктом реакції, якщо останній впливає на швидкість реакції.

II. Другий спосіб спрощення рівняння (5.22) полягає у підборі таких концентрацій реагуючих речовин, щоб під час досліду вони залишалися в незмінних співвідношеннях один до одного. Наприклад, якщо для реакції



мольна концентрація або парціальний тиск  $C_2H_4$  втричі менші, ніж  $O_2$ , то речовини присутні в еквівалентних кількостях. Для рівняння реакції в

загальному вигляді за сформульованих умов сталості співвідношень можна записати:  $[B] = \nu_1[A]$ ,  $[C] = \nu_2[A]$ , де  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  – сталі, які визначаються значеннями стехіометричних коефіцієнтів у рівнянні реакції. Тоді рівняння (5.22) набуває вигляду:

$$\frac{dx}{dt} = k \nu_1^q \times \nu_2^r [A]^{p+q+r} \quad (5.26)$$

або, якщо  $k \nu_1^q \times \nu_2^r = k_H$ , а  $n = p + q + r$  ( $n$  – загальний порядок реакції), то:

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

Рівняння (5.27) узгоджується з рівнянням (5.22).

У методі Паулла є важливе обмеження, яке пов'язане з виключенням впливу продуктів на швидкість реакції, оскільки їхня концентрація не може під час досліду залишатися пропорційною концентрації вихідних речовин.

Для надійного визначення порядку реакції необхідно проводити реакцію на достатню глибину. Розглянемо для прикладу реакції першого і другого порядків ( $\Delta x = 1 - x$ ). Тоді:

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

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

Порядок реакції встановлюється однозначно, коли експериментальні дані описуються тільки однією з двох формул, а для цього різниця між  $-\ln(1 - \Delta x)$  і  $\Delta x (1 - \Delta x)^{-1}$  повинна суттєво перевищувати похибку вимірювання  $\delta$ . Цьому відповідає умова  $\Delta x > \sqrt{2\delta}$ .

**6. Метод Вант-Гоффа** базується на безпосередньому порівнянні швидкості реакції і концентрації реагентів. По-перше, вводиться наближена оцінка швидкості реакції, що замінює миттєву швидкість реакції (похідну  $\frac{dx}{dt}$ ) на середню (співвідношення  $\frac{\Delta x}{\Delta t}$ ). Далі вимірюють швидкість реакції за двох значень початкових концентрацій одного з реагентів, припустимо  $A$ , зберігаючи сталими концентрації інших реагентів.

Тоді, виходячи з рівняння (5.22), можна записати:

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

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

Співвідношення рівнянь (5.30) і (5.31) дає змогу одержати формулу:

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

Логарифмування рівняння (5.32) приводить до формули:

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

Розв'язок (5.33) відносно  $p$  дає рівняння Вант-Гоффа:

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

$$p = \frac{\lg v_1 - \lg v_2}{\lg[A]_1 - \lg[A]_2} = \frac{\lg v_1 \lg v_2}{\lg a_1 - \lg a_2}. \quad (5.34)$$

Методом Вант-Гоффа можна визначати не лише цілочисельний, але й дробовий порядок реакції. Наприклад, термічний розклад тетрагідрофурану у газовій фазі має порядок реакції 1,5.

**7. Метод Вількінсона** базується на залежності глибини перетворення речовини від часу  $t$ . Позначимо відносну глибину перетворення як

$$y = 1 - \frac{C_A}{C_{A_0}}. \quad (5.35)$$

Оскільки в загальному випадку:

$$C_A = C_{A_0}[1 + (n-1)\tau]^{n-1}, \quad (5.36)$$

звідси:

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

де  $\tau = kC_0^{n-1}t$ .

Розклавши ступеневу функцію в ряд Маклорена та обмежившись членами з  $y$  в першому і другому ступені, одержуємо:

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

Розділивши обидві частини рівняння (5.38) на  $ykC_o^{n-1}$ , одержуємо:

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

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

Побудувавши кінетичну криву в координатах  $t/y - t$ , знаходимо значення порядку реакції  $n$  і константи швидкості  $k$ . Метод є точним за будь-яких значень  $y$  для  $n = 2$  та надає достатньо надійні значення  $n$  в інтервалі  $0 < n < 3$  за  $y \leq 0,4$  (до 40 %).

## 6. ЗАДАЧІ ДО РОЗДІЛІВ 1–6

### 6.1 Методичні вказівки до розв'язання задач

#### Прості реакції: визначення порядку, розрахунок констант швидкості

##### Задача 1

Під час вивчення кінетики приєднання хлороводню до ізобутилену отримані такі дані для стехіометричного співвідношення концентрацій вихідних речовин:

Час, хв	0	101	286	919	2359
$C_{HCl}$ , моль/л	0,381	0,346	0,302	0,224	0,156

Визначте порядок реакції та константу швидкості.

##### Розв'язок

#### 1. Визначення порядку реакції

Передусім треба визначити порядок реакції, оскільки це дає змогу правильно обрати рівняння для розрахунку константи швидкості.

Порядок реакції можна знайти за одним із методів:

1.1 *За часом перетворення вихідних речовин на частку у:*

$n = 1 + \frac{\ln \tau'_y - \ln \tau_y}{\ln a - \ln a'}$ , де  $\tau_y$  – час перетворення речовини з початковою концентрацією  $a$  на частку  $y$ ,  $\tau'_y$  – час перетворення речовини з початковою концентрацією  $a'$  на частку  $y$ .

Цією формулою можна користуватися у разі проведення серії дослідів з різними початковими концентраціями  $a$  та  $a'$ , а також використовувати дані одного досліду, якщо концентрацію реагуючої речовини на початку кожного часового інтервалу приймати за вихідну. Для зручності вибору необхідних « $a$ » та « $\tau_y$ » краще користуватися графіком, побудованим в координатах  $C_{HCl}$  від  $t$  та  $\zeta$  від  $t$ , де  $\zeta(t) = \frac{a(t)}{a_0}$  (рис. 6.1).

З графіка визначаємо:  $a = 0,381$  моль/л,  $\tau_{1/4} = 365,8$  хв; в точці  $\tau_{1/4} - (a - x) = 0,286$  моль/л. Приймаємо це значення за  $a' = 0,286$  моль/л,  $\tau'_{1/4} = 684,4$  хв.

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

Розрахунок порядку реакції за даними одного досліду може бути здійснений у такий спосіб. В загальному випадку константа швидкості  $n$ -го порядку дорівнює:

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

Нехай частка  $a$  складає 1, тоді частка  $x'$  складає  $y$ . Звідси  $(a-x) = 1-y$  і

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

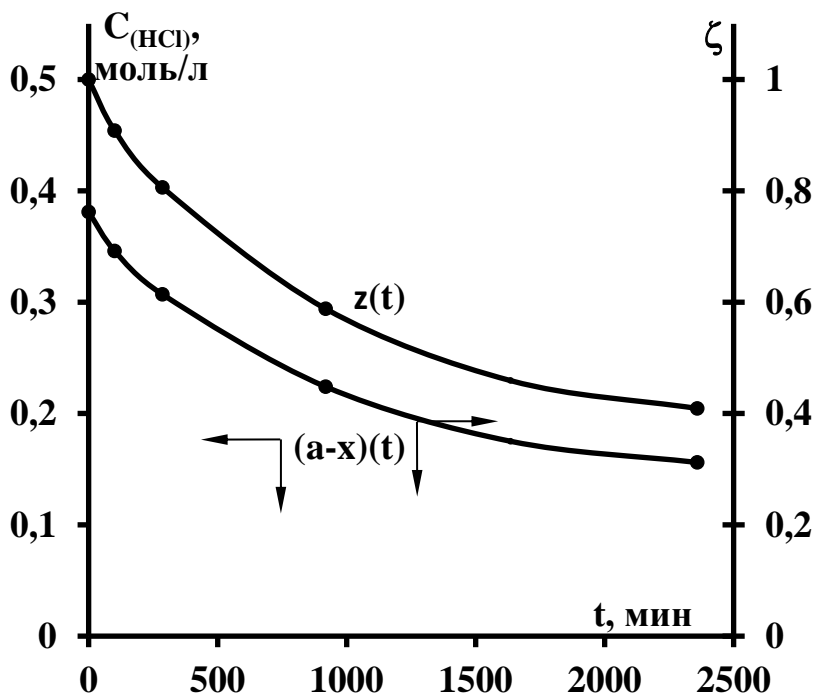


Рис. 6.1 – Залежність зміни концентрації хлороводню  $(a-x)$  та його витрачання  $\zeta$  від часу

Якщо частка речовини, що прореагувала, складає  $q$ , то:

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

Розділивши (6.2) на (6.3), одержуємо:

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

Рівняння (6.4) не залежить від концентрації вихідної речовини і константи швидкості, а залежить тільки від частки розпаду речовини (табл. 6.1).

Найкраще використовувати співвідношення  $t_{1/2}/t_{1/4}$ , оскільки різниця між відповідними значеннями  $\Delta \frac{t_y}{t_q}$  більша, ніж в інших випадках.

Використовувати  $t_{1/5}$  і нижче не рекомендується через малу різницю  $\Delta \frac{t_y}{t_q}$  для різних порядків.

Таблиця 6.1 – Залежність  $t_y/t_q$  від порядку реакції

$t_y/t_q \backslash n$	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

З рис. 6.1  $t_{1/2} = 1451,4$  хв;  $t_{1/4} = 365,8$  хв.  $\frac{t_{1/2}}{t_{1/4}} = \frac{1451,4}{365,8} = 3,97$ , що найближче

до 3,85. Це означає, що  $n = 3$ .

1.2 За методом початкових швидкостей (метод Вант-Гоффа):

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

де  $v_1$  і  $v_2$  – середня швидкість реакції (моль/л·с) для інтервалу часу з початковою концентрацією речовини  $a_1$  і  $a_2$  (моль/л) відповідно. Зокрема, середня швидкість ( $v_1$ ) в інтервалі часу від 0 до 101 хв:

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

концентрація речовини в момент часу  $t = 0$  є величина  $a_1 = 0,381$  моль/л. В інтервалі 101–286 хв:

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

Середня швидкість ( $v_n$ ) може бути розрахована для будь-якого інтервалу часу, концентрація речовини на початку даного інтервалу є  $a_n$ .

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

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

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

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

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

З урахуванням розрахунків за всіма методами вважаємо, що порядок реакції дорівнює трьом.

## 2. Розрахунок константи швидкості

Оскільки вихідні речовини були взяті в стехіометричних співвідношеннях, то кінетичне рівняння швидкості має вигляд:

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

Для цього рівняння

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



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

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

Константи, що визначені іншими методами:

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

### Задача 2

Під час вивчення кінетики реакції  $\text{NO}_2$  з  $\text{C}_2\text{H}_4$  отримані такі значення початкової швидкості, залежно від вихідної концентрації речовин:

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

Розрахуйте порядок реакції за кожним реагентом і константу швидкості

### Розв'язок

Загальне кінетичне рівняння має вигляд:  $v = k p_{\text{NO}_2}^n p_{\text{C}_2\text{H}_4}^m$ .

Для початкової швидкості:  $v_0 = k p_{0,\text{NO}_2}^n p_{0,\text{C}_2\text{H}_4}^m$ .

Оскільки  $p_{01,\text{NO}_2} \approx p_{03,\text{NO}_2}$ , то рівняння швидкості для певних початкових значень концентрацій (парціального тиску) вихідних речовин мають вигляд:

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

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

Розділивши ці рівняння почлено один на одне, отримаємо:

$$\frac{v_{03}}{v_{01}} = \left( \frac{P_{03, C_2H_4}}{P_{01, C_2H_4}} \right)^m. \text{ Прологарифмувавши цей вираз, одержуємо:}$$

$$\lg \frac{v_{03}}{v_{01}} = m \cdot \lg \frac{P_{03, C_2H_4}}{P_{01, C_2H_4}}, \text{ звідси: } m = \frac{\lg \frac{v_{03}}{v_{01}}}{\lg \frac{P_{03, C_2H_4}}{P_{01, C_2H_4}}}.$$

$$\text{Підставивши значення величин, одержимо: } m = \frac{\lg \frac{1893}{1066}}{\lg \frac{14,08}{7,57}} = 0,99 \approx 1.$$

Значення  $m = 1$ . Кінетичне рівняння має вигляд:

$$v_0 = k p_{0, NO_2}^n p_{0, C_2H_4}.$$

Щоб знайти  $n$ , треба взяти ще два стовпчики значень, у такий спосіб, щоб значення  $p$  не були близькі один до одного, інакше при діленні близьких чисел виходить мала величина, при логарифмуванні якої буде велика похибка. Наприклад, можна взяти третій та четвертий стовпці, але неможна четвертий і п'ятий, оскільки  $P_{04, C_2H_4} \approx P_{05, C_2H_4}$ .

$$v_{03} = k p_{03, NO_2}^n p_{03, C_2H_4}$$

$$v_{04} = k p_{04, NO_2}^n p_{04, C_2H_4}$$

Після перетворення, так само як в першому випадку, одержуємо:

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

Отже  $n = 2$ . Звідси  $v_0 = k_3 p_{0, NO_2}^2 p_{0, C_2H_4}$ .

З цього рівняння знайдемо константу:  $k_3 = \frac{v_0}{p_{0, NO_2}^2 p_{0, C_2H_4}}$ .

$p_{0,\text{NO}_2} \cdot 10^{-3}$ 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/хв	1066	453	1893	127	1333
$k_3 \cdot 10^{11}$ , Па <sup>2</sup> /с	3,84	4,20	3,67	3,96	2,47
	$k_{3,\text{cp}} = 3,63 \cdot 10^{-11}$ Па <sup>2</sup> /с				

Отже:  $v = k_3 p_{\text{NO}_2}^2 p_{\text{C}_2\text{H}_4}$   $k_3 = 3,63 \cdot 10^{-11}$  Па<sup>2</sup>/с.

### Задача 3

Розрахуйте порядок реакції та константи швидкості розпаду диметилового етеру, базуючись на таких кінетичних даних:

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

Початковий тиск диметилового етеру  $4,16 \cdot 10^4$  Па.

### Розв'язок

Побудуємо кінетичну криву розпаду диметилового етеру (рис. 6.2). Для цього необхідно знайти поточний тиск, оскільки в задачі наведено тільки зміну тиску. До  $\Delta p$  додаємо  $p_0$ . Це і буде поточний тиск  $p$  ( $\Delta p = p - p_0$ ). Одним з методів, описаним в першій задачі, знайдемо  $n$ . Наприклад, за порядком перетворення на частку у:

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

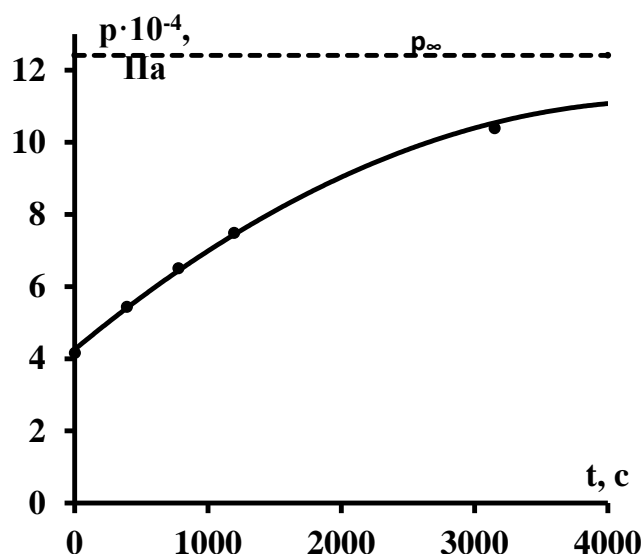


Рис. 6.2 – Залежність загального тиску в системі від часу

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

$$n = 1 + \frac{\lg \frac{t_{1/4,2}}{t_{1/4,1}}}{\lg \frac{p_{0,1}}{p_{0,2}}} \quad p_{0,1} = 4,16 \cdot 10^4 \text{ Па} \quad t_{1/4,1} = 690 \text{ с}$$

$$p_{0,2} = 6,22 \cdot 10^4 \text{ Па} \quad t_{1/4,2} = 660 \text{ с}$$

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

Отже, порядок реакції дорівнює 1.

Для  $n = 1$ :

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

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

Звідси:

$t, \text{ с}$	390	777	1195	3150	$\infty$
$\Delta p \cdot 10^{-4}, \text{ Па}$	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	—

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

Знайдемо  $k_1$  за  $t_{1/2}$ :

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

У межах похибки значення констант швидкості збігаються.

Отже:  $n = 1, k_1 = 4,36 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ .

## 6.2 Завдання для самостійної роботи

### Індивідуальне завдання 1

#### Варіант 1.1

1. Стехіометричне рівняння реакції:  $2A + B \rightarrow C$ . Порядок реакції перший за кожним реагентом. Початкові концентрації  $A$  і  $B$  дорівнюють  $a$  і  $b$ , а концентрація  $C$  в момент часу  $t$  дорівнює  $x$ . Напишіть рівняння швидкості реакції та виведіть формулу для розрахунку константи швидкості реакції.

2. Швидкість реакції 4,4'-діамінодифеніла з 2,4,6-тринітрохлорбензолом пропорційна концентрації реагентів. В надлишку аміну реакція має перший порядок і константу швидкості  $0,0007225 \text{ c}^{-1}$ . Розрахуйте константу швидкості реакції (вказіть її розмірність) за концентрації аміну  $0,00125 \text{ M}$ . Розрахуйте швидкість реакції для концентрації 2,4,6-тринітрохлорбензолу  $0,000125 \text{ M}$ .

3. Під час вивчення кінетики приєднання хлороводню до ізобутилену отримані дані для стехіометричного співвідношення концентрацій вихідних речовин:

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

Визначте порядок реакції та константу швидкості.

#### Варіант 1.2

1. Для реакції, що описується рівнянням  $A + 2B \rightarrow C$ , для стехіометричної концентрації реагентів, встановлено перший порядок реакції за кожним реагентом. Початкові концентрації  $A$  і  $B$  дорівнюють  $a$  і  $b$ , концентрація  $C$  в момент часу  $t$  дорівнює  $x$ . Напишіть рівняння швидкості реакції та виведіть формулу для розрахунку константи швидкості реакції.

2. Швидкість реакції бензидину з бензоїлхлоридом за  $6^\circ\text{C}$  пропорційна концентрації реагентів. В надлишку аміну реакція має перший порядок і константу швидкості  $0,000625 \text{ c}^{-1}$ . Розрахуйте константу

швидкості другого порядку (вказіть її розмірність) для концентрації діаміну 0,0025 М. Розрахуйте швидкість реакції для концентрації бензоїлхлориду 0,00025 М.

3. Під час вивчення кінетики реакції трифенілметилхлориду з метанолом, що перебігає за схемою  $A + B \rightarrow C + D$ , отримана така залежність глибини реакції від часу:

Час, хв	168	418	444	1440	1660	2900	195000
Ступінь перетворення, %	16,9	33,5	38,4	61,8	65,6	76,7	95,2

Визначте порядок реакції і константу швидкості, якщо початкові концентрації трифенілметилхлориду і метанолу відповідно дорівнюють 0,106 моль/л і 0,054 моль/л.

### Варіант 1.3

1. Стехіометричне рівняння реакції третього порядку  $A + C + B \rightarrow D + E$  має початкові концентрації реагентів відповідно  $a = b = c$ . Концентрація D в момент часу  $t$  дорівнює  $x$ . Напишіть рівняння швидкості реакції та виведіть формулу для розрахунку константи швидкості реакції.

2. Швидкість реакції бензидину з пікрилхлоридом за 15 °С прямо пропорційна концентрації реагентів. В надлишку аміну реакція має перший порядок і константу швидкості 0,00054 с<sup>-1</sup>. Розрахуйте константу швидкості другого порядку (вказіть її розмірність), якщо концентрація діаміна 0,00125 М. Розрахуйте швидкість реакції, якщо концентрація пікрилхлориду 0,000125 М.

3. Кінетика розкладу ацетальдегіду описується такими даними:

Ступінь розкладу, %	0	10	15	20	25	35	45	50
Швидкість розкладу, мм. рт. ст./хв	8,53	6,74	5,90	5,14	4,69	3,75	2,67	2,29

Розрахуйте константу швидкості та визначте порядок реакції.

### Варіант 1.4

1. Для реакції  $A + 2B \rightarrow 2C$  за стехіометричних концентрацій реагентів встановлено перший порядок реакції за кожним реагентом. Початкові концентрації  $A$  і  $B$  дорівнюють  $a$  і  $b$ , концентрація  $C$  в момент часу  $t$  дорівнює  $2x$ . Напишіть рівняння швидкості реакції та виведіть формулу для розрахунку константи швидкості реакції.

2. Швидкість реакції бензидину з пікрилхлоридом за  $6^\circ\text{C}$  пропорційна концентрації реагентів. Реакція у надлишку аміну має перший порядок і константу швидкості  $0,0003975\text{ c}^{-1}$ . Концентрація діаміна дорівнює  $0,00125\text{ M}$ . Яка буде константа швидкості другого порядку (вказіть її розмірність)? Розрахуйте швидкість реакції для концентрації пікрилхлорида  $0,000125\text{ M}$ .

3. Кінетика реакції трифенілметилхлориду з метанолом, що перебігає за схемою  $A + B \rightarrow D + C$ , описується даними:

Час, хв	168	174	426	1150	1510	2890	195000
Ступінь перетворення, %	16,9	20,4	35,0	58,9	63,9	77,4	95,2

Визначте порядок реакції і константу швидкості, якщо початкові концентрації трифенілметилхлориду і метанолу відповідно дорівнюють  $0,106\text{ моль/л}$  і  $0,054\text{ моль/л}$ .

### Варіант 1.5

1. Реакція  $A + B + C \rightarrow P$  за стехіометричного співвідношення реагентів має третій порядок реакції. Концентрація  $P$  в момент часу  $t$  дорівнює  $x$ . Напишіть рівняння швидкості реакції та виведіть формулу для розрахунку константи швидкості реакції у разі, коли вихідні концентрації компонентів  $a > b \gg c$ .

2. Швидкість реакції аніліну з пікрилхлоридом за  $25^\circ\text{C}$  прямо пропорційна концентрації реагентів. Реакція має псевдоперший порядок і константу швидкості  $0,0007225\text{ c}^{-1}$ . Концентрація аміну залишається

практично постійною протягом досліду і дорівнює 0,00125 М. Знайдіть істинну константу швидкості і швидкість реакції, якщо концентрація пікрилхлорида 0,000125 М.

3. Моноацілювання бензидину бензилхлоридом за 25 °С (вихідні концентрації бензидину – 0,0025 М, бензоїлхлориду – 0,00025 М) описується даними:

час , с	110	245	430	640	1055
вихід ,%	11,1	22,7	35,8	48,7	66,7

Побудуйте кінетичну криву, визначте порядок реакції і константу швидкості.

### Варіант 1.6

1. Рівняння реакції третього порядку  $A + B + C \rightarrow P$ . Початкові концентрації реагентів  $a \gg b > c$ . Концентрація Р в момент часу  $t$  дорівнює  $x$ . Напишіть рівняння швидкості реакції та виведіть формулу для розрахунку константи швидкості реакції.

2. Швидкість реакції бензидину з бензилхлоридом прямопропорційна концентрації реагентів. Реакція має перший порядок і константу швидкості 0,00078 с<sup>-1</sup>. Концентрація діаміна дорівнює 0,0025 М. Розрахуйте константу швидкості другого порядку (розмірність?) та швидкість реакції, якщо концентрація бензоїлхлориду 0,00025 М.

3. Реакція фенілендіаміну (В) з пікрилхлоридом (А) перебігає за схемою  $A + 2B \rightarrow P$ . За 35 °С і початкових концентрацій  $a = 0,000125$  М і  $b = 0,000625$  М отримані такі дані:

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

Побудуйте кінетичну криву, визначте порядок реакції та константу швидкості.

### Варіант 1.7

1. Рівняння реакції третього порядку  $A + B + C \rightarrow P$ . Початкові концентрації реагентів  $a = b \gg c$ . Концентрація Р в момент часу  $t$



дорівнює  $x$ . Напишіть рівняння швидкості реакції та виведіть формулу для розрахунку константи швидкості реакції.

2. Швидкість реакції *n*-фенілендіаміну з бензоїлхлоридом має перший порядок у надлишку аміну та константу швидкості  $0,005125 \text{ с}^{-1}$ . Концентрація діаміну дорівнює  $0,00625 \text{ М}$ . Розрахуйте константу швидкості другого порядку (розмірність?) і швидкість реакції за концентрації бензоїлхлориду  $0,000125 \text{ М}$ .

3. Реакція бензидину (В) з пікрилхлоридом (А) перебігає за схемою  $A + 2B \rightarrow P$ . За  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  і вихідних концентрацій  $a = 0,000125 \text{ М}$  і  $b = 0,00125 \text{ М}$  отримані такі дані:

Час, хв	8	12	18	25	34
Вихід, %	30,3	41,6	54,4	66,4	76,8

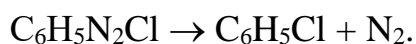
Побудуйте кінетичну криву, визначте порядок реакції та константу швидкості.

### Варіант 1.8

1. Рівняння реакції другого порядку  $2A + B \rightarrow P$ . Вихідні концентрації реагентів  $a = 2b$ , концентрація  $P$  в момент часу  $t$  дорівнює  $x$ . Напишіть рівняння швидкості реакції та виведіть формулу для розрахунку константи швидкості реакції.

2. Швидкість реакції *n*-фенілендіаміну з бензоїлхлоридом пропорційна концентрації реагентів. В умовах псевдопершого порядку константа швидкості дорівнює  $0,004375 \text{ с}^{-1}$ . Концентрація аміну  $0,00625 \text{ М}$ . Розрахуйте константу швидкості другого порядку (розмірність?) і швидкість реакції за концентрації бензоїлхлориду  $0,000125 \text{ М}$ .

3. Фенілдіазонійхлорид розкладається за рівнянням:



За  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  і початкової концентрації  $10 \text{ г/л}$  отримані такі дані:

Час, хв	6	12	18	24	30	$\infty$
Об'єм ( $\text{N}_2$ ), $\text{см}^3$	19,3	32,6	41,3	46,5	50,4	58,3

Побудуйте кінетичну криву, визначте порядок реакції та константу швидкості.

### Варіант 1.9

1. Реакція  $A + B \rightarrow 2C$  має перший порядок за кожним реагентом. Початкові концентрації  $A$  і  $B$  дорівнюють  $a$  і  $b$  ( $a \neq b$ ), концентрація  $C$  в момент часу  $t$  дорівнює  $x$ . Напишіть рівняння швидкості реакції та виведіть формулу для розрахунку константи швидкості реакції.

2. Реакція  $m$ -нітрофенолу з епіхлоргідрином (ЕХГ) в надлишку останнього має перший порядок та константу швидкості  $3,16 \cdot 10^{-8} \text{ c}^{-1}$  ( $80^\circ \text{C}$ ). За концентрації ЕХГ  $12,75$  моль/л розрахуйте константу швидкості (розмірність?) і швидкість реакції в момент, коли концентрація фенолу дорівнює  $0,30$  моль/л.

3. Кінетика реакції 2-аміно-3-нітродифеніламіна ( $\nu = 0,0050$  моль/л) з пікрилхлоридом ( $a = 0,0025$  моль/л) за  $25^\circ \text{C}$  в бензолі описується даними:

Час, год	100	160	235	340	510	840
Вихід, %	15,1	23,1	32,2	38,7	50,2	60,8

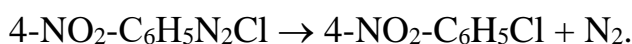
Побудуйте кінетичну криву, визначте порядок реакції та константу швидкості.

### Варіант 1.10

1. Реакція  $2A + B + C \rightarrow P$  має порядки реакції: перший за реагентами  $A$  і  $B$  та нульовий за реагентом  $C$ . Початкові концентрації  $A$ ,  $B$  і  $C$  відповідно дорівнюють  $a$ ,  $b$  і  $c$ , концентрація  $P$  в момент часу  $t$  дорівнює  $x$ . Напишіть рівняння швидкості реакції і виведіть формулу для розрахунку константи швидкості.

2. Швидкість реакції оксиду етилену з водою пропорційна концентрації реагентів. У надлишку води реакція має перший порядок і константу швидкості  $8,83 \cdot 10^{-6} \text{ c}^{-1}$ . За концентрації води  $12,0$  моль/л розрахуйте константу швидкості (розмірність?). Розрахуйте швидкість реакції, якщо концентрація оксиду етилену дорівнює  $0,015$  моль/л.

3. 4-нітрофенілдіазонійхлорид розкладається за рівнянням:



За 323 К і початкової концентрації 13,2 г/л отримані такі результати:

Час, хв	30	45	70	110	130	$\infty$
Об'єм (N <sub>2</sub> ), см <sup>3</sup>	19,3	26,0	36,0	45,0	48,3	58,3

Побудуйте кінетичну криву, визначте порядок реакції та константу швидкості.

### Варіант 1.11

1. Рівняння реакції другого порядку  $A + 2B \rightarrow P$ . Вихідні концентрації відповідно дорівнюють  $2a = b$ . Концентрація P в момент часу  $t$  дорівнює  $x$ . Напишіть рівняння швидкості реакції та виведіть формулу для розрахунку константи швидкості реакції.

2. Реакція 4-нітрофенолу з епіхлоргідрином (ЕХГ) в надлишку останнього має перший порядок та спостережувану константу швидкості  $1,27 \cdot 10^{-7}$  л/(моль·с). Концентрація ЕХГ дорівнює 12,54 моль/л. Розрахуйте константу швидкості другого порядку (одиниця виміру?) і швидкість реакції в момент, коли концентрація 4-нітрофенолу дорівнює 0,10 моль/л.

3. За 100 °С кінетика реакції 3-метилфенолу ( $a = 0,3472$  моль/л) з ЕХГ ( $b = 12,75$  моль/л) описується даними:

Час, хв	20	30	45	55	65
Вихід, %	21,4	30,0	42,1	48,7	55,4

Побудуйте кінетичну криву, визначте порядок реакції та константу швидкості.

### Варіант 1.12

1. Стехіометричне рівняння реакції третього порядку  $2A + B \rightarrow P$ . Початкові концентрації відповідно дорівнюють  $a = 2b$ . Концентрація P в момент часу  $t$  дорівнює  $x$ . Порядок реакції за A – другий, за B – перший. Напишіть рівняння швидкості реакції та виведіть формулу для розрахунку константи швидкості реакції.

2. Реакція фенолу з епіхлоргідрином (ЕХГ) в надлишку останнього має другий порядок та спостережувану константу швидкості  $2,61 \cdot 10^{-5}$  с<sup>-1</sup>. За концентрації ЕХГ, що дорівнює 12,75 моль/л, розрахуйте константу

швидкості другого порядку (розмірність?) і швидкість реакції за концентрації фенолу 0,15 моль/л.

3. За 80 °С кінетика реакції 4-нітрофенолу ( $a = 0,145$  моль/л) з ЕХГ ( $b = 12,54$  моль/л) описується даними:

Час, год	48	61	72	85	96
Вихід, %	15,9	17,9	22,8	26,9	32,4

Побудуйте кінетичну криву, визначте порядок реакції та константу швидкості.

### Варіант 1.13

1. Рівняння реакції третього порядку  $A + B + C \rightarrow P$ . Порядок реакції другий за А, перший за С і нульовий за В. Початкові концентрації  $a \neq b \neq c$ . Концентрація Р в момент часу  $t$  дорівнює  $x$ . Напишіть рівняння швидкості реакції та виведіть формулу для розрахунку константи швидкості реакції.

2. Реакція 3-метилфенолу з епіхлоргідрином (ЕХГ) в надлишку останнього має другий порядок та спостережувану константу швидкості  $4,72 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ . Концентрація ЕХГ дорівнює 12,75 моль/л. Розрахуйте константу швидкості другого порядку (розмірність?) та швидкість реакції в момент, коли концентрація 3-метилфенолу 0,20 моль/л.

3. За 100 °С кінетика реакції фенолу ( $a = 0,247$  моль/л) з ЕХГ ( $b = 12,75$  моль/л) описується даними:

Час, хв	50	60	70	91	120
Вихід, %	27,4	32,4	36,4	44,5	53,3

Побудуйте кінетичну криву, визначте порядок реакції та константу швидкості.

## 7. ЗАЛЕЖНІСТЬ ШВИДКОСТІ РЕАКЦІЇ ВІД ТЕМПЕРАТУРИ

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

### 7.1 Правило Вант-Гоффа

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

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot C_A^p \cdot C_B^q \quad (7.1)$$

Варто зазначити, що для реакцій у розчинах вплив температури на швидкість реакції зводиться до впливу на константу швидкості. Температурну залежність характеризують температурним коефіцієнтом  $\gamma$ , який визначається як зростання швидкості реакції або константи швидкості за умови підвищення температури на кожні 10 °С:

$$\gamma = \frac{k_{(T+10^\circ)}}{k_T} \quad (7.2)$$

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

$$\frac{k_{T+n10}}{k_T} = \gamma^n \quad \text{або} \quad \frac{k_1}{k_2} = \gamma^{\frac{T_1-T_2}{10}}, \quad \text{де} \quad n = \frac{T_{T+n10} - T}{10} \quad (7.3)$$

Правило Вант-Гоффа є наближенням та дає напівкількісну характеристику впливу температури. Правило Вант-Гоффа використовується

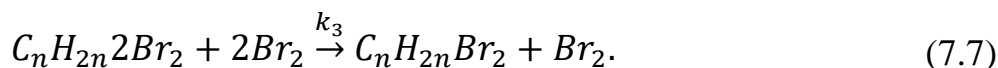
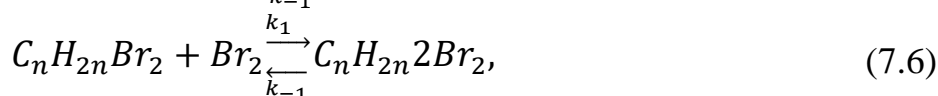
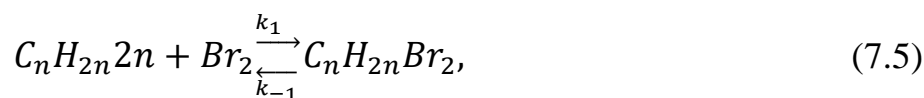
для реакцій у розчинах, що протікають за порівняно низьких температур. Під час підвищення температури  $\gamma$  не залишається постійною, а зменшується і наближається до 1. Зазвичай, швидкість реакції зі збільшенням температури зростає. Однак зустрічаються реакції або умови їхнього проведення, коли швидкість реакції зростає не з підвищенням, а зі зниженням температури. Негативне значення  $\gamma$  спостерігається у таких випадках:

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

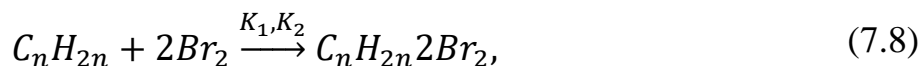


Значення  $\gamma < 0$  пояснюється теорією абсолютних швидкостей.

2. Для реакцій, що перебігають з екзотермічним утворенням проміжних комплексів. Наприклад, реакція алкену з бромом протікає через оборотні стадії утворення молекулярних комплексів (7.5) та (7.6):



Концентрація комплексів зростає зі зниженням температури. Сумарне рівняння утворення комплексів описується рівновагою (7.8), концентрацією комплексу  $C_nH_{2n}2Br_2$  та швидкістю його утворення – рівняння (7.9) і (7.10):



$$[C_nH_{2n}2Br_2] = K_1 K_2 [C_nH_{2n}] [Br_2]^2, \quad (7.9)$$

$$\frac{dx}{dt} = k_3 [C_nH_{2n}2Br_2] = K_1 K_2 k_3 [C_nH_{2n}] [Br_2]^2 = \quad (7.10)$$

$$A \cdot e^{-\frac{Q}{kT}} [C_nH_{2n}] [Br_2]^2,$$

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

Якщо концентрація комплексу  $C_nH_{2n}2Br_2$  незначна, порівняно з концентрацією реагенту, то енергія активації перетворення комплексу

менша, ніж теплота його утворення:  $Q > E_3$ , тому в діапазоні температур, де  $[C_nH_{2n}2Br_2] \ll [Br_2]$  спостерігається  $E_a < 0$ . Наприклад, для бромовання циклогексену  $E_a = -62$  кДж/моль за 303–283 К.

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

4. Для реакцій у заморожених розчинах. Негативне  $\gamma$  спостерігається тоді, коли прискорення реакції через концентрування реагентів (кристалізація розчинника призводить до зменшення об'єму рідкої фази і, як наслідок, концентрування реагентів у рідкій фазі) превалює над її уповільненням через зменшення константи швидкості. Концентрування сягає такого ступеня, що утворюється евтектична суміш, яка кристалізується, і подальше зниження температури призводить до зниження швидкості реакції. Завдяки цьому залежність  $dx/dt$  від  $T$  в заморожених розчинах має екстремум (рис. 7.1).

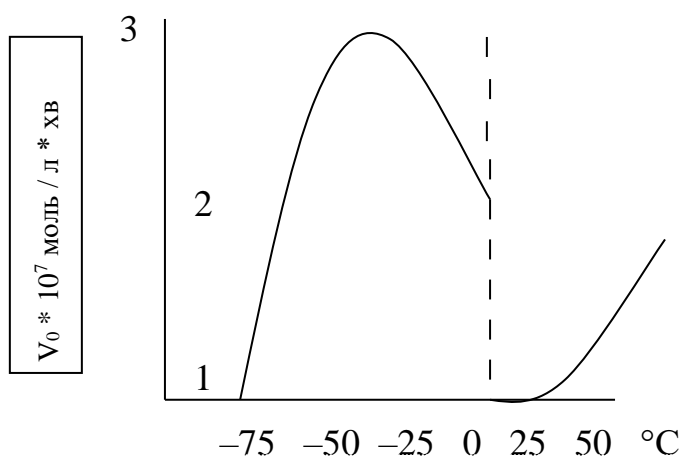


Рис. 7.1 – Залежність  $V_0$  від  $T$  для реакції 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипіперидин-1-оксиду (А) з гідразобензолом (В) в діоксані в рідких і заморожених розчинах:  $C_{A_0} = C_{B_0} = 1,1 \cdot 10^{-4}$  моль/л

## 7.2 Рівняння Арреніуса

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

Рівняння Арреніуса спочатку було запропоноване як емпіричне рівняння:

$$\ln k = -\frac{B}{T} + C. \quad (7.11)$$

Рівняння (7.11) виконується для великого числа реакцій, що відбуваються як у газах, так і в розчинах. Його можна вивести теоретично, виходячи з термодинамічних та кінетичних закономірностей.

Для реакції першого порядку  $A \rightarrow B$  швидкість визначається рівнянням:

$$dx/dt = kC_A. \quad (7.12)$$

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



В окремому випадку, коли

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

рівняння швидкості має вигляд

$$\begin{aligned} dx/dt &= k_2 [A^*] \\ [A^*] &= \frac{k_1 [A]}{k_1 + k_2} \approx \frac{k_1}{k_{-1}} [A] \\ dx/dt &= \frac{k_1}{k_{-1}} k_2 [A] = K_C k_2 [A], \end{aligned} \quad (7.14)$$

де  $K_C$  – концентраційна константа.

Після підстановки  $[A^*]$  в (7.14) отримано рівняння:

$$k = k_2 K_C. \quad (7.15)$$

Після логарифмування (7.15) одержуємо рівняння:

$$\ln k = \ln k_2 + K_C. \quad (7.16)$$

Диференціювання (7.16) за температурою, вважаючи, що  $k_2$  не залежить від температури, дає рівняння (7.17):

$$\frac{d \ln k}{dT} = 0 + \frac{d \ln K_C}{dT}. \quad (7.17)$$

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



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

$$\ln K = \frac{-E_{a,1} - E_{a,-1}}{RT} \quad (E_{a,1} - E_{a,-1}) = \Delta H^0,$$

де  $\Delta H^0$  – теплота утворення  $A^*$

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

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

$$d \ln K_C = \frac{E_a^*}{R} \cdot \frac{dT}{T^2} \quad \frac{d \ln K_C}{dT} = \frac{E_a^*}{RT^2}, \quad (7.18)$$

$$\text{тому з (7.19)} \quad \frac{d \ln k}{dT} = \frac{d \ln K_C}{dT},$$

$$\text{тоді} \quad \frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a^*}{RT^2} \quad \text{і} \quad d \ln k = \frac{E_a^*}{RT^2} dT, \quad (7.19)$$

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

Інтегрування (7.20) приводить до рівняння Арреніуса:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A, \quad (7.20)$$

або в експоненційній формі:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (7.21)$$

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

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A.$$

$$k_1 = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_1}}; \quad k_2 = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_2}}$$

$$\frac{k_1}{k_2} = e^{-\frac{E_a}{R}(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2})}$$

$$E_a = \frac{\frac{\Delta T}{10}(\ln \gamma)R}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = \frac{(\ln \gamma)RT_1RT_2}{10}$$

$$E_a = \frac{RT_2 \cdot T_1 \ln \frac{k_1}{k_2}}{\Delta T}$$

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{-\frac{E_a}{R}(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1})}; \quad \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R}(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}) = \frac{E_a \cdot \Delta T}{RT_1 \cdot T_2}$$

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{\Delta T} \ln \frac{k_2}{k_1}; \quad \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{\Delta T}{10} \ln \gamma$$

$$\text{звідси } E_a = \frac{RT_1T_2}{\Delta T} \cdot \frac{\Delta T}{10} \ln \gamma = \frac{RT_1T_2 \ln \gamma}{10}.$$

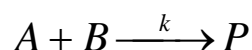
Хоча для пояснення температурної залежності, швидкості реакції розроблено кілька більш досконалих теорій (Laidler KJ Theories of Chemical Reaction Rates, McGraw-Hill, New York etc., 1969; Nicholas J. Chemical Kinetics, Harper and Row, London, 1976) у процесі з'ясування механізмів реакцій першорядний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

### 7.3 Теорія активованого комплексу

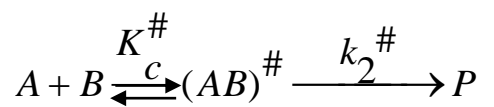
Теорія активованого комплексу є розвитком ідей Арреніуса. Відповідно до цієї теорії, елементарна реакція перебігає безперервно від початкового до кінцевого стану через перехідний стан, утворення якого характеризується максимальною енергією.

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

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



можна подати у вигляді:



Тоді за аналогією до рівняння (7.18) ( $k = K_c k_2$ ) константу швидкості реакції можна записати:

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

де  $K_c^\#$  – константа рівноваги утворення  $AK$ :

$$K_c^\# = \frac{[(AB)^\#]}{[A][B]},$$

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

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

де  $k_B$  – стала Больцмана,  $h$  – стала Планка.

Константа рівноваги пов'язана зі зміною енергії Гіббса рівнянням:

$$-RT \ln K_c^\# = \Delta G^\#. \quad (7.22)$$

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

$$\Delta G^\# = \Delta H^\# - T\Delta S^\#. \quad (7.23)$$

Підстановка (7.22) та (7.23) в (7.20) приводить до рівняння Ейрінга–Поляні:

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^\#}{R}} \cdot e^{\frac{-\Delta H^\#}{RT}}, \quad (7.24)$$

або в логарифмічній формі:

$$\ln k = \ln(k_B / h) + \ln T + \frac{\Delta S^\#}{R} - \frac{\Delta H^\#}{RT}, \quad (7.25)$$

яку зручно перетворити:

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \left[ \ln(k_B / h) + \frac{\Delta S^\#}{R} \right] - \frac{\Delta H^\#}{RT}. \quad (7.26)$$

Для знаходження ентальпії та ентропії активації будують графічну залежність в координатах  $\ln(k/T)$  від  $(1/T)$  відповідно до рівняння (7.26). Згідно з одержаним графіком знаходять кут нахилу прямої, який дорівнює  $-\frac{\Delta H^\#}{R}$ . Виходячи зі значення першого доданку з рівняння (7.25), відрізок на вісі ординат, розраховують  $\Delta S^\#$ . Варто зазначити, що константа швидкості в рівнянні Ейрінга–Поляні має

розмірність  $\text{с}^{-1}$ . Звідси можна обчислити  $\Delta S^\ddagger$  для реакцій першого порядку (розмірність концентрації втрачається при трансформуванні (7.22) у (7.23) тому, що  $K_c^\ddagger$  вимірюється в  $\text{моль}^{-1}\cdot\text{л}$ , а величина  $e \cdot \Delta G^\ddagger / RT$  безрозмірна). Зазвичай, рівняння Ейрінга можна застосовувати до реакцій будь-якого порядку, але варто мати на увазі, що абсолютні величини  $\Delta S^\ddagger$  суттєво залежать від вибору стандартних станів. Отже, необхідно обережно порівнювати ентропії активації реакцій, що мають різний порядок. Як показав Мелвін-Хьюз, відповідно до теорії зіткнень ентропія активації бімолекулярної реакції за температури  $25^\circ\text{C}$  на  $47,2 \text{ Дж}/(\text{моль К})$  більша, ніж  $\Delta S^\ddagger$ , обчислена за формулою Ейрінга. Проте потрібно ще довести, чи пов'язано це з тим спостереженням, що тільки вказана різниця в  $\Delta S^\ddagger$  була експериментально знайдена для двох реакцій, з яких одна першого, а інша другого порядку. У протилежному випадку залишається припустити, що ці реакції відбуваються за однаковим «внутрішнім механізмом».

#### 7.4 Теорія активних зіткнень

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

$$n^*/n = e^{-\frac{E}{RT}}. \quad (7.27)$$

Для того щоб зіткнення могло привести до хімічних змін, молекули під час удару повинні бути сприятливим чином зорієнтовані в просторі. Відносне число зіткнень, за яких молекули мають відповідну орієнтацію,

визначається фактором ймовірності  $P$ , що називають також сферичним фактором. Тоді константа швидкості визначається за формулою:

$$k = PZ \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (7.28)$$

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

$$Z = \frac{N_A}{1000} \cdot (\Gamma_A \cdot \Gamma_B)^2 \sqrt{\left(\frac{8k_B T}{\mu}\right)}, \quad (7.29)$$

де  $N_A$  – число Авогадро;

$r_A$  і  $r_B$  – радіуси реагентів;

$\mu$  – наведена маса.

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

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

Теорія активних зіткнень була розвинена для газоподібних реакцій, проте для великого числа реакцій другого порядку, що перебігають в розчинах, експериментально знайдені константи швидкості, наближені до констант, що розраховані відповідно до цієї теорії. Отже, ефективне число зіткнень в розчині порівнюється з відповідним числом у газовій фазі. Тобто число зіткнень у присутності молекул розчинника не зменшується. Вважається, що молекули розчинника оточують сольватною оболонкою («кліткою»), яка утримує молекули, що співударяються, деякий час, достатній для повторних зіткнень.

Для мономолекулярної реакції можна також вивести рівняння, яке є аналогічним (7.29). У цьому разі стеричний фактор недоречний, а частотний фактор вже не може бути нормальною частотою зіткнень – досить важко уявити, як зіткнення може «активувати» молекулу, оскільки молекули, що співударяються, мають велику енергію, але не реагують. Відтак для мономолекулярної реакції частотний фактор  $Z$  не є частотою

зіткнень, яка згідно з (7.29) пропорційна  $(k_B T)^{1/2}$ , а вважається середньою коливальною частотою, яку, принаймні, за деяких умов, можна прирівняти з величиною, що визначається співвідношенням  $\frac{k_B T}{h}$ . Це співвідношення входить в рівняння (7.26), яке виведено в теорії активованого комплексу, та дає змогу для розрахунку констант швидкості мономолекулярної реакції використовувати рівняння:

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{E}{RT}}. \quad (7.30)$$

## 7.5 Порівняння івнянь Арреніуса, Ейрінга та теорії активних зіткнень

Порівняємо рівняння (7.23), (7.26) та (7.30):

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

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

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

Вони мають математично еквівалентну форму, тому цікаво провести порівняння відповідних добутків і спробувати з'ясувати фізичний зміст арреніусівських параметрів  $A$  та  $E_a$ . Насамперед розглянемо залежності між різними параметрами, що характеризують енергію активації ( $E_a$ ,  $\Delta H^\ddagger$ ,  $E$ ). З цією метою рівняння (7.27) диференціюють за температурою та одержують рівняння:

$$d \ln k = \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H^\ddagger dT}{RT^2} \quad \frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta H^\ddagger}{RT^2}. \quad (7.31)$$

Аналогічно з (7.30) з урахуванням (7.31) одержують рівняння:

$$\frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{1}{2T} + \frac{E}{RT^2}. \quad (7.32)$$

Порівнюючи рівняння (7.31) та (7.32) з аналогічним виразом рівняння Арреніуса  $\left(\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}\right)$ , отримуємо:

$$E_a = \Delta H^\# + RT = E + 1/2RT. \quad (7.33)$$

Це означає, що експериментальна енергія активації з рівняння Арреніуса  $E_a$  пов'язана з іншими величинами, що характеризують енергію активації реакції, а саме  $\Delta H^\#$  (рівняння (7.27)) та  $E$  (рівняння (7.30)).

Замінімо величину  $\Delta H^\#$  в рівнянні (7.26) на  $E_a$  з урахуванням рівняння (7.32):

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S^\#}{R}} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot e. \quad (7.34)$$

Порівняння формул (7.33) та (7.34) дає змогу зіставити передекспоненціальні множники в цих рівняннях та показати, що величина  $A$  пов'язана з ентропією активації:

$$A = \frac{ek_B \cdot T}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S^\#}{R}}. \quad (7.35)$$

Порівняння формул (7.30) та (7.35) дає змогу зіставити передекспоненціальні множники в рівняннях (7.23) та (7.30) і показати, що величина  $A$  пов'язана не лише з ентропією активації, але й зі стеричним та частотним множниками рівняння:

$$A = \frac{ek_B T}{h} \cdot e^{\Delta S^\# / R} = PZe^{1/2}. \quad (7.36).$$

Практично найважливішими є залежності між  $\Delta H^\#$  і  $E_a$  та між  $\Delta S^\#$  і  $A$ . Однак рівняння (7.35) і (7.36) справедливі тільки для реакції першого порядку. Для реакції другого порядку:

$$\Delta H^\# = E_a - 2RT, \quad (7.37)$$

$$A = \frac{e^2 k_B T}{h} \cdot e^{\Delta S^\# / R}. \quad (7.38)$$



Рівняння (7.36) і (7.38) можна перетворити до вигляду, більш зручного для проведення розрахунку:

$$\Delta S^\# = R \left( \ln A - n - \ln \frac{k_B T}{h} \right), \quad (7.39)$$

де  $n$  – молекулярність реакції.

Тоді для реакції першого порядку:

$$\Delta S^\# = R \left( \ln A - \ln T - \ln \frac{k_B}{h} - 1 \right) = R(\ln A - \ln T - 24.76). \quad (7.40)$$

Для реакції другого порядку:

$$\Delta S^\# = R \left( \ln A - \ln T - \ln \frac{k_B}{h} - 2 \right) = R(\ln A - \ln T - 25.76). \quad (7.41)$$

Варто зазначити, що рівняння (7.35) і (7.41) досить задовільні як наближення для характеристики реакцій у конденсованій фазі.

Аналіз рівнянь (7.26) і (7.30) з погляду вибору координати для отримання оптимального лінійного співвідношення між константами швидкості і температурою показує, що можливі різні залежності  $A$  від температури. Відповідно до теорії активованого комплексу,  $A$  має лінійно змінюватися з температурою, тоді як згідно з теорією активних зіткнень передбачається лінійна залежність між  $A$  і  $\sqrt{T}$ . Однак на практиці часто використовується настільки малий температурний інтервал, що обидва ці графіки виявляються еквівалентними. Наприклад, в інтервалі від 300 К до 350 К величина  $Z$  змінюється від  $Z$  до  $Z\sqrt{350/300}$ , тобто лише на 8%. Отож, для простоти інтерпретації даних експерименту віддають перевагу графіку Арреніуса. Тоді  $\Delta S^\#$  можна обчислити у такий спосіб. За нахилом арреніусівського графіка визначають  $E_a$ , за рівнянням (7.36) встановлюють  $\Delta H^\#$ . Наприклад, за 300 К значення  $E_a$  на 2,5 кДж більше, ніж  $\Delta H^\#$ . Далі, користуючись набором значень константи швидкості і температур за рівнянням Ейрінга (7.26), обчислюють  $\Delta S^\#$ .

Для обчислення  $E_a$  немає необхідності знати абсолютні значення констант швидкості, а можна використовувати величини, їм пропорційні,

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

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

### 7.6 Фізична сутність ентропії активації

Аналіз рівняння (7.38) показує, що ентропія активації пов'язана зі стеричним фактором. Це впливає також із закону Больцмана

$$S = k_B \ln W, \quad (7.42)$$

де  $W$  – термодинамічна ймовірність стану.

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

$$\Delta S^\ddagger = k_B \ln(W_\ddagger / W_i) = \left( \frac{R}{N_A} \right) \ln(W_\ddagger / W_i) = R \ln \sqrt[N_A]{\frac{W_\ddagger}{W_i}}, \quad (7.43)$$

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

З рівняння (7.43) переходимо до величини  $P$ , яка характеризує ймовірність того, що під час зіткнення частинки мають таку стеричну орієнтацію, яка необхідна для протікання реакції:

$$e^{\Delta S^\ddagger / R} = \sqrt[N_A]{\frac{W_\ddagger}{W_i}} = P. \quad (7.44)$$

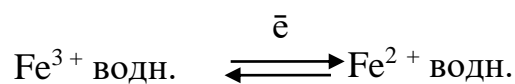
Згідно з рівнянням (7.44) стеричний фактор, що дорівнює 1, повинен відповідати нульовій ентропії активації. Це спостерігається в разі

елементарної реакції першого порядку, де молекулярна орієнтація не має значення. Чим більше молекул беруть участь в утворенні АК, тим більшу роль має відігравати їхня просторова орієнтація. Згідно з рівнянням (7.45) величина  $P < 1$ , що реалізується у разі негативної ентропії активації. Позитивні величини  $\Delta S^\ddagger$ , що знайдено експериментально, не можна пояснити з погляду стеричного фактора, оскільки останній не може бути більшим за одиницю. Відтак поняття ентропії активації ( $\Delta S^\ddagger$ ), що може бути як позитивною, так і негативною величиною, має певні переваги перед менш точним поняттям фактора ймовірності  $P$ . Головна перевага пов'язана з тим, що теорія активованого комплексу допускає внутрішній рух молекулярних частинок. Отож, величина  $\Delta S^\ddagger$  є різницею функцій розподілу АК і реагуючих частинок та мірою зміни ступенів свободи внутрішнього руху під час переходу від початкового стану до активованого комплексу. Збільшення і втрата ступенів свободи відбиваються відповідно в позитивних та негативних величинах  $\Delta S^\ddagger$ . Наприклад, для елементарної реакції першого порядку  $\Delta S^\ddagger$  має бути позитивною або невеликою негативною величиною, якщо система приходить до кінцевого стану через циклічний АК. Чим складніше конфігурація АК, тим більш негативною стає  $\Delta S^\ddagger$ . Однак у розчині може бути настільки складна ситуація, що цей прогноз не буде реалізований. Це пов'язано з тим, що в розчині і реагенти, і активований комплекс не можна розглядати як ізольовані частинки, бо тією чи іншою мірою вони є сольватованими. На загальній величині  $\Delta S^\ddagger$  позначається відмінність в ступені сольватації, тобто в ступені взаємодії з розчинником, під час переходу від початкового стану до АК. Саме тому величину  $\Delta S^\ddagger$  можна розглядати як суму зовнішнього (за рахунок сольватації) і внутрішнього (за рахунок власне реакції) вкладів:

$$\Delta S^\ddagger = \Delta S_{\text{іст. реакції}}^\ddagger + \Delta S_{\text{сольватації}}^\ddagger \quad (7.45)$$

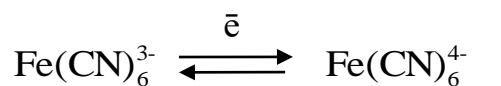
Чим сильніше пов'язані між собою молекули розчинника, тим більше вони взаємно орієнтовані, тим менше вони мають число ступенів свободи. Втрата поступальних і обертальних ступенів свободи у зв'язаних

молекулах розчинника призводить до зниження ентропії активації. Така інтерпретація підтверджується зміною парціальної молярної ентропії, що спостерігається за умови оборотного перенесення електрона в розчині, яка отримана шляхом вимірювання потенціалу комірки як функції температури. Встановлено, що зміни ентропії електродної реакції між двома позитивно зарядженими частинками позитивні, наприклад:



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

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



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

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

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

Очевидно, що експериментальні значення  $\Delta S^\ddagger$  не дають змоги зробити певні висновки про молекулярність досліджуваної стадії реакції. Однак разом з іншими даними значення  $\Delta S^\ddagger$  дає виключно корисні відомості про природу активованого комплексу.

## 7.7 Фізична сутність енергії активації

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

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

Деякі емпіричні кореляції між  $E_a$  та ентальпією реакції ( $\Delta H$ ) встановлено для екзотермічної реакції в гомолітичних рядах:

$$E_a = \alpha \Delta H + c, \quad (7.46)$$

де  $\alpha$  і  $c$  – емпіричні константи (Семенов, 1958 р.).

Рівняння (7.46) виконується для реакцій, екзотермічність яких лінійно пов'язана з енергією зв'язків, що розриваються. Це означає, що утворені зв'язки лише незначною мірою відрізняються за енергією від зв'язків, які розірвалися.

Для реакцій:



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



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

Залишається ще відкритим очевидне запитання про фізичну суть величини  $\alpha$  в рівнянні (7.46): чому саме той чи інший відсоток енергії зв'язків, що розриваються, необхідний для активації.

Виходячи з правила Вант-Гоффа, згідно з яким швидкість реакції подвоюється або потроюється за рахунок підвищення температури на 10 °С,

можна стверджувати, що для  $E_a$  типовими величинами є  $50 \div 80$  кДж/моль.

Наприклад, в інтервалі температур  $298 \div 308$  К за умови  $\gamma = 2$ :

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

за умови  $\gamma = 4$ :

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

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

за умови  $\gamma = 4$ :  $E_a = 188$  кДж/моль.

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

$$\gamma^n = \frac{k_1}{k_2} = \frac{A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_1}}}{A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_2}}}, \quad (7.47)$$

$$\gamma^n = e^{E_a \left( \frac{1}{RT_2} - \frac{1}{RT_1} \right)}, \quad (7.48)$$

$$\ln \gamma^n = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right), \quad (7.49)$$

$$T_2 T_1 \ln \gamma^n = \frac{E_a}{R} (T_1 - T_2). \quad (7.50)$$

Отже,  $E_a$  низька для таких випадків:

1) коли реакція включає швидку екзотермічну передрівновагу,  $E_a$  може бути дуже низькою або мати навіть від'ємне значення. Тоді вимірювана величина  $E_a$  є різницею  $E_a - \Delta H$ ;

2) коли процеси контролюються дифузією.

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

### 7.8 Форми арреніусівських графіків

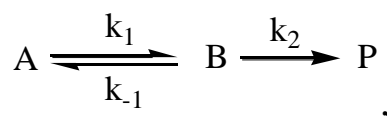
Виходячи з рівняння Арреніуса (7.21), графічна залежність в координатах  $\ln k$  від  $1/T$  (арреніусівські) повинна бути лінійною в широкому діапазоні температур. Проте згідно з рівнянням Ейрінга аналогічна залежність не може бути лінійною. Розглянемо фізичну сутність відхилення від лінійності графічної залежності в координатах  $\ln k$  від  $1/T$ . Варто підкреслити, що з теоретичного погляду навіть для елементарної реакції кут нахилу прямої  $\ln k$  від  $1/T$  залежить від температури. Наприклад, перетворення рівняння, виведеного для константи швидкості зі статистичної теорії хімічної кінетики, в рівняння типу Арреніуса показує, що обидва доданки – і передекспоненціальний множник, і  $E_a$  – включають середнє значення температури дослідження. Однак, відхилення від лінійності графічної залежності в координатах  $\ln k$  від  $1/T$  можна визначити експериментально, якщо вимірювання швидкості проводити в температурному інтервалі  $\sim 100$  К. Такий великий інтервал, переважно, важко реалізується в експерименті, особливо для реакції в розчинах. Іноді за точними вимірами температурної залежності  $E_a$  вдається визначити число коливальних ступенів свободи, яке, як припускають, пов'язане з числом зв'язків, довжина яких змінюється в розглянутій елементарній стадії.

Отже, можна зробити висновок, що в невеликих інтервалах температур, що зазвичай використовуються для виміру швидкостей, зміни  $E_a$  і  $A$ , які пов'язані з температурою, настільки незначні, що для елементарної реакції залежність в координатах  $\ln k$  від  $1/T$  має вигляд майже прямої лінії. Лінійні співвідношення часто виявляються уявними через різний масштаб координат. Іноді невеликі відхилення від лінійної залежності в координатах  $\ln k$  від  $1/T$  можуть бути замасковані розкидом

експериментальних точок. Нелінійний характер цієї залежності може також вказувати на те, що вимірювана константа швидкості (що спостерігається) належить до більш ніж однієї стадії реакції, тобто є складною величиною. Однак зворотнє твердження не завжди є справедливим, бо в межах певного невеликого температурного інтервалу будь-який графік у координатах  $\ln k$  від  $1/T$  практично лінійний. Відтак лінійний графік у координатах  $\ln k$  від  $1/T$  необов'язково вказує на елементарну реакцію. Цілком очевидно, що залежність швидкості реакції від температури дає тим більше інформації, чим більшим є температурний інтервал в експерименті. Якщо нелінійний характер залежності  $\ln k$  від  $1/T$  пов'язаний зі складною кінетичною схемою реакції, то достатнім для виявлення криволінійної залежності є інтервал температур 30–40 °С.

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

Ефективна константа швидкості послідовної реакції може включати константу рівноваги:



для якої

$$k_{\text{ефф}} = \frac{k_2 k_1}{(k_{-1} + k_2)}. \quad (7.51)$$

Є два граничні випадки ( $\Delta H$  – теплота рівноваги першої стадії):

$$1) k_{-1} \ll k_2 \quad \text{тоді} \quad k_{\text{ефф}} = k_1 = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (7.52)$$

$$2) k_2 \ll k_{-1} \quad \text{тоді} \quad k_{\text{ефф}} = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} = A \cdot e^{\frac{E_a \pm \Delta H}{RT}}. \quad (7.53)$$

Через температурну залежність константа рівноваги в певному інтервалі  $T$  випадок 1) переходить у випадок 2), і арреніусівський графік стає нелінійним, тобто за рахунок зміни температури лімітуюча стадія змінюється (рис. 7.2).



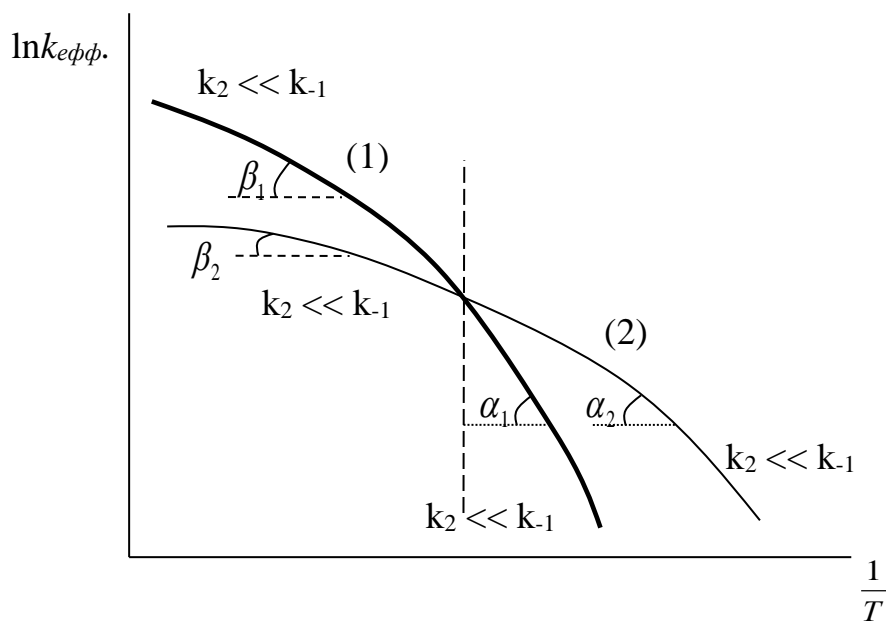
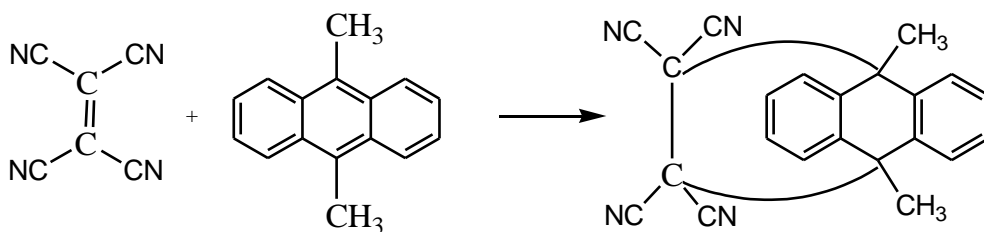


Рис. 7.2 – Графічна залежність  $\ln k_{\text{eff}}$  від  $1/T$ , де:

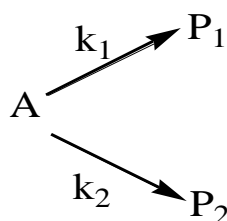
$$k_{\text{eff}} = \frac{k_2 k_1}{k_{-1} + k_2} \qquad \text{tg } \alpha_2 = \text{tg } \beta_1$$

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



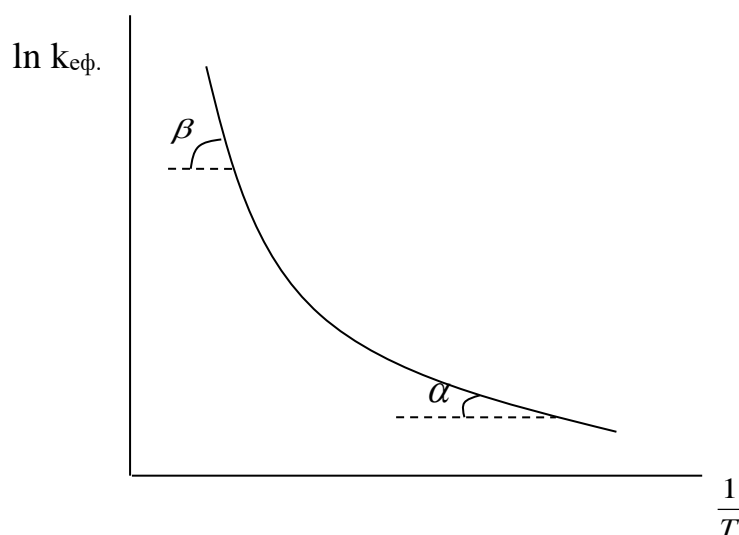
Дослідження цієї реакції показує, наскільки корисно вивчати вплив температури на швидкість реакції. У цьому разі неможливо кінетично визначити, чи дійсно реакція відбувається через утворення інтермедіата. Відповідь на це питання дає вивчення впливу температури на швидкість реакції.

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



$$k_{\text{ефф}} = k_1 + k_2 = A_1 \cdot e^{-\frac{E_{a,1}}{RT}} + A_2 \cdot e^{-\frac{E_{a,2}}{RT}}.$$

Внесок двох процесів у сумарну енергію активації реакції залежить від температури. Підвищення температури сприяє процесу з більш високою  $E_a$ . У такому разі арреніусівський графік має вигляд, зображений на рис. 7.3.



*Рис. 7.3 – Графічна залежність  $\ln k_{\text{ефф}}$  від  $1/T$  для двох паралельних реакцій першого порядку*

Якщо  $E_{a,1} < E_{a,2}$ , то

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

Узагальнюючи результати розглянутих випадків, треба визначити, що нелінійні арреніусівські графіки поділяються на дві категорії: опуклі (або спадаючі) криві (рис. 7.2), що відповідають змінам у лімітуючій стадії послідовності реакції; увігнуті (або зростаючі) (рис. 7.3) криві, що відповідають паралельним реакцій, у яких енергії активації окремих стадій помітно відрізняються. Іноді такі криві можна розбити на дві частини, кожна з яких наближається до лінійної залежності, і, у такий спосіб, отримати приблизні значення енергії активації для окремих стадій. Якщо різниця  $E_a$  не настільки значна, щоб криву можна було розбити на дві

прямі лінії, то окремі активаційні параметри можна розрахувати більш складним методом. Іноді до останньої групи кривих належать інші випадки, наприклад, наявність тунельного ефекту (тобто не подолання бар'єра, а проникнення через енергетичний бар'єр, особливо електронів). Для таких процесів арреніусівські криві завжди увігнуті.

## 8. ЗАЛЕЖНІСТЬ ШВИДКОСТІ РЕАКЦІЇ ВІД РОЗЧИННИКА

### 8.1 Основні положення

Найбільш чутливими до змін умов проведення реакцій є термодинамічні параметри реакції. Наприклад, зміна  $\Delta H^\ddagger$  на 6 кДж/моль або  $\Delta S^\ddagger$  на 21 Дж/(моль·К) за 20 °С відповідає зміні констант швидкості на 1 порядок. Розглянемо вплив розчинника на швидкість реакції з погляду зміни енергії Гіббса (G) (рис. 8.1).

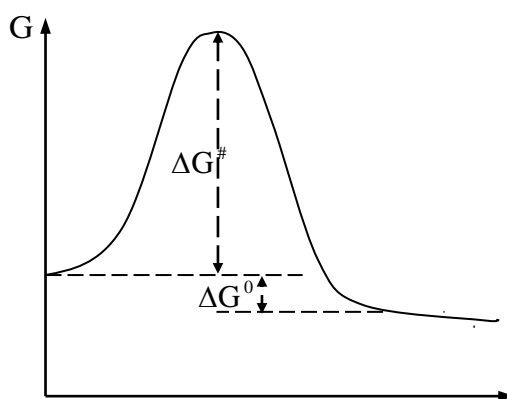
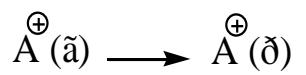


Рис. 8.1 – Енергетична діаграма реакції, що відбувається через утворення активованого комплексу

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

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



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

3. Зміна  $\Delta G^0$  відбувається при перенесенні в розчинник незаряджених полярних частинок, хоча в цьому разі величина  $\Delta G^0$  менша. Наприклад,

енергія Гіббса перенесення *трет.*-бутилхлориду значно менша, ніж  $\text{Cl}^-$ . Чим більша полярність молекули, тим вищий ступінь її сольватації.

4. Відносне зниження  $\Delta G^0$  розчинених речовин при перенесенні з газової фази в певний розчинник зазвичай зменшується в ряді:

Іони > полярні молекули > неполярні молекули.

Варто зазначити, що іон необов'язково більш здатний до сольватації, ніж нейтральна молекула, оскільки поверхневий заряд іона може бути меншим, ніж поверхневий заряд електронодонорного або електронodefіцитного центру диполя. Наприклад, поверхневий заряд  $\text{I}^- \ll \text{O}$  в незарядженому аміді гексаметилфосфорної кислоти.

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

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

2) два іони із зарядами одного знака рухаються разом, тоді збільшення швидкості реакції відбувається завдяки концентрації заряду. Наприклад, двозарядний іон, переважно, більш чутливий до перенесення розчинником, ніж два однозарядні іони.

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

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

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

3) два іони протилежного знака рухаються разом (сумарний ефект – зменшення заряду).

Наприклад, реакція Меншуткіна:

$C_2H_5I + (C_2H_5)_3N \rightarrow (C_2H_5)_4NI$  за температури 100 °С має кінетичні параметри, що наведено в табл. 8.1.

Таблиця 8.1 – Кінетичні параметри реакції етилідодиду з триетиламіном за температури 100 °С в різних розчинниках

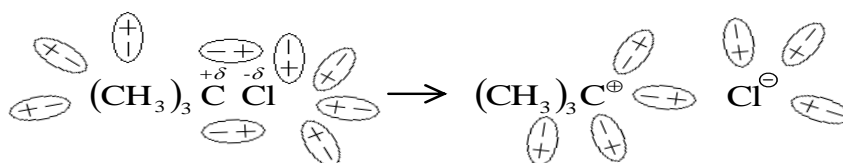
Розчинник	л/моль · с		$E_a$ , ккал/моль
	$k \cdot 10^5$	$A$	
Гексан	0,5	$1,0 \cdot 10^4$	16,0
Циклогексан	1,0	$1,0 \cdot 10^5$	17,0
Толуол	25,3	$1,0 \cdot 10^4$	13,0
Бензол	39,8	$2,0 \cdot 10^3$	11,4
Дифенілметан	64,0	$4,0 \cdot 10^3$	11,8
Дифеніловий ефір	117	$8,0 \cdot 10^3$	11,7
Бромбензол	160	$4,0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

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

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

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

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



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

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

## 8.2 Типи міжмолекулярних взаємодій у розчинах

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

Розрізняють дві групи міжмолекулярних сил:

- 1) сили, що зумовлені електростатичною взаємодією (неспецифічною), приводять до утворення маломіцних асоціатів за рахунок вандерваальсових сил; нестабільних донорно-акцепторних комплексів; комплексів за рахунок водневого зв'язку;
- 2) сили, що обумовлені хімічною (специфічною) взаємодією приводять до утворення достатньо міцних асоціатів за рахунок донорно-акцепторної взаємодії, водневого зв'язку.

Неспецифічна взаємодія здійснюється завдяки орієнтаційним, індукційним і дисперсійним силам.

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

$$F_{\text{дип.-дип}} = \frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3kTr^6}, \quad (8.1)$$

де  $\mu_1$  і  $\mu_2$  – дипольні моменти розчиненої речовини і розчинника;

$k$  – const Больцмана;

$T$  – температура в К;

$R$  – відстань між диполями різних молекул.

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

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

$$F_{\text{дип.-інд.дип}} = \frac{2\alpha\mu^2}{r^6}. \quad (8.2)$$

Дисперсійні сили виникають завдяки появі миттєвих дипольних моментів у будь-яких молекулах внаслідок безперервного руху електронів.



Ці миттєві дипольні моменти поляризують сусідні молекули. У результаті між ними виникає взаємодія, яка тим більша, чим більша поляризованість молекул:

$$F_{\text{дисп.}} = -\frac{3\alpha^2 I}{4r^6}, \quad (8.3)$$

де  $I$  – іонізаційний потенціал атома або молекули.

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

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

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

Однак, у малополяризованих молекул із великими  $\mu$  ( $\text{H}_2\text{O}$ , HF) диполь-дипольна взаємодія > дисперсійної взаємодії.

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

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

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

### 8.3 Фізичні константи розчинників та їхня класифікація

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

Неспецифічні взаємодії мають місце за наявності у розчинника дипольного моменту  $\mu$  (полярність –  $У$ ).

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

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

$$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \cdot \frac{3}{4\pi} \cdot \frac{M}{d} = N\alpha + N \frac{\mu^2}{3kT}, \quad (8.4)$$

де  $M$  – молекулярна маса;  $d$  – густина розчинника;  $\alpha$  – поляризованість;  $N$  – число Авогадро.

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

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

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

### Класифікація розчинників

Відповідно до типів міжмолекулярних взаємодій розчинники поділяють на три групи.

- I. Розчинники апротонні, що нездатні до утворення міцних комплексів у розчині, неполярні або малополярні і з малою  $\epsilon$  (гексан, циклогексан).
- II. Розчинники протонні, що містять в достатній мірі протонований атом Гідрогену і здатні внаслідок цього утворювати водневі зв'язки з розчиненою речовиною (жорстка взаємодія). Інтенсивність взаємодій розчинників цієї групи тим більша, чим менше їхня  $pK_a$ . ( $H_2O$ ,  $ROH$ ,  $RCOOH$ ).
- III. Апротонні – диполярні розчинники (протоноактивні) з великими  $\mu$  і  $\epsilon$ , що здатні до утворення міцних донорно-акцепторних комплексів (нітробензол, бензонітрил, тетрагідрофуран).

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

## 8.4 Застосування теорій активних зіткнень та активованого комплексу до реакцій у розчинах

Виходячи з теорії активних зіткнень, що запропонована для молекулярних газових реакцій, константа швидкості реакції (7.31) залежить від декількох чинників, зокрема частотного фактора  $Z$ :

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

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

За цією формулою Мелвін і Хьюз обчислили значення  $Z_{\phi}$  для великого числа реакцій другого порядку в розчинах і порівняли їх зі знайденими експериментальним шляхом передекспоненціальними множниками (табл. 8.2) з рівняння Арреніуса (7.24).

Таблиця 8.2 – Активаційні параметри реакцій другого порядку в розчинах

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

Реакція типу:



досліджена ще в XIX ст. Конрадом, Гехтом, Горюкнером, Арреніусом. Для цих реакцій  $\frac{k_{\text{роз}}}{k_{\text{екс}}} \approx 20 \div 1$ , що підтверджує придатність простої формули теорії зіткнень (7.31) для реакцій у розчинах. Навіть реакції за участю іонів також укладаються в цю схему. Хоча, в загальному випадку, відповідно до теорії Бренстеда, Бредінга, Крістіансена, для іонних реакцій необхідно враховувати вплив іонної сили.

Якщо співвідношення розрахованих та експериментальних констант  $\frac{k_{\text{роз}}}{k_{\text{екс}}} = 20 - 22$ , то в такому разі (7.31) необхідно ввести стеричний множник (P), виникнення якого можна пов'язати з дезактивацією реагуючих молекул внаслідок зіткнень з молекулами розчинника або зі стабілізуючою дією розчинника шляхом утворення будь-яких комплексів.

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

Аналіз даних табл. 8.2 показує, що значення  $Z_{\phi}$  для різних реакцій мало відрізняються одне від одного. Це пояснюється тим, що ефект, викликаний більш швидким рухом легких молекул, елімінується їхнім малим діаметром. З іншого боку, важкі молекули, що більш повільно рухаються, мають більший діаметр. У підсумку виходить усереднена теоретична величина передекспоненціального множника:  $Z_{\phi} = 2,8 \cdot 10^{11}$  л/моль·с.

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

$$k = \chi \frac{RT}{h} e^{-\frac{\Delta G_0^{\#}}{RT}}. \quad (8.4)$$

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

$$G = \bar{G}_0 + RT \ln c + RT \ln f, \quad (8.5)$$

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

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

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

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

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

$$k = \chi \frac{RT}{h} e^{-\frac{\overline{\Delta G_0^\#}}{RT}} \cdot \frac{f_A f_B \dots}{f^\#} = k_0 \frac{f_A f_B \dots}{f^\#}, \quad (8.6)$$

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

Співвідношення (8.6), відоме як рівняння Бренстеда–Бьєррума, що майже вирішує питання про вплив розчинника на швидкість елементарної хімічної реакції, зводячи завдання до визначення коефіцієнта активності, вихідних речовин і АК. Однак, існує низка методів, що дають змогу виміряти  $f$  вихідних речовин, величину  $f^\#$  не вдається виміряти експериментально з незалежних даних. Відтак співвідношення (7.6) знаходить обмежене застосування під час аналізу питання щодо впливу середовища на швидкість елементарної реакції. Рівняння (7.6) застосовується лише в тих випадках, коли можна висловити будь-які теоретичні судження, кількісні або якісні, про величину  $f^\#$ .

## 9. ЗАДАЧІ ДО РОЗДІЛУ 7–8

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

#### Задача 1

У присутності  $\text{CN}^-$ -іонів бензальдегід претворюється в бензоін. Визначте енергію активації цього перетворення, якщо відомі такі дані:

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

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

#### Розв'язок

Знаходимо енергію активації за формулою:

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

звідки

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

Для  $t = 40$  і  $t = 49,9$  °C

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

Для  $t = 60$  і  $t = 49,9$  °C

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

Для  $t = 40$  і  $t = 60$  °C

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

Отже,

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

$$A = k \cdot e^{E_a/RT}; \quad A_1 = 1,14 \cdot 10^8; \quad A_2 = 1,06 \cdot 10^8; \quad A_3 = 1,03 \cdot 10^8;$$

$$A_{\text{cp}} = 1,08 \cdot 10^8 \text{ (л/моль·хв).}$$

Із зіставлення рівнянь Арреніуса, Ейрінга–Поляні і з теорією активних зіткнень знаходимо:

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

де  $n$  – молекулярність реакції.

Звідси:

$$\Delta H_{313}^\# = 57768 - 2 \cdot 8,314 \cdot 313 = 52563 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} = 52,6 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}},$$

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

Температурний коефіцієнт реакції розраховуємо за рівнянням Вант-Гоффа:

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

За рівнянням Арреніуса розраховуємо  $k_{85}$ :

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

## Задача 2

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

### Розв'язок

Із рівняння Арреніуса:

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

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

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

Отже, енергія активації реакції дорівнює 51,85 кДж/моль.



## 9.2 Завдання для самостійної роботи

### Варіант 2.1

1. Для реакції термічного розкладання етану отримані дані:

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

Розрахуйте енергію активації, ентальпію та ентропію активації, передекспоненціальний множник. За експериментальними даними розрахуйте константу швидкості за температури  $600\text{ }^\circ\text{C}$ .

2. Передекспоненціальний множник реакції другого порядку дорівнює 1995 за температури  $250\text{ }^\circ\text{C}$ . Розрахуйте ентропію активації.

### Варіант 2.2

1. Для реакції термічного розкладання етану отримані дані:

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

Розрахуйте енергію активації, ентальпію та ентропію активації, передекспоненціальний множник. За експериментальними даними розрахуйте константу швидкості за температури  $650\text{ }^\circ\text{C}$ .

2. Дві реакції однакового порядку мають однакові передекспоненціальні множники, але їхні енергії активації різняться на  $10\text{ ккал/моль}$ . Розрахуйте відношення їхніх констант швидкості за температури  $300\text{ }^\circ\text{C}$ .

### Варіант 2.3

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

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

Розрахуйте енергію активації, ентальпію та ентропію активації і передекспоненціальний множник. За експериментальними даними розрахуйте константу швидкості за температури  $30\text{ }^\circ\text{C}$  та температурний коефіцієнт.

2. Розрахуйте ентропію активації, якщо  $\lg A$  (передекспоненціальний множник) дорівнює 2,2 за температури  $15\text{ }^\circ\text{C}$ .

### Варіант 2.4

1. Для реакції моноацілювання бензидину бензоїлхлоридом отримані дані:

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

Розрахуйте енергію активації, ентропію та ентальпію активації і передекспоненціальний множник. За експериментальними даними розрахуйте константу швидкості за температури  $40^\circ\text{C}$  та температурний коефіцієнт.

2. Дві реакції однакового порядку мають рівні енергії активації, але їхні ентропії активації розрізняються на 10 одиниць. Розрахуйте відношення їхніх констант швидкості за температури  $300^\circ\text{C}$ .

### Варіант 2.5

1. Для реакції піридину з етилбромацетатом отримані дані:

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

Обчисліть енергію активації, ентропію та ентальпію активації і передекспоненціальний множник. За експериментальними даними знайдіть константу швидкості реакції за температури  $100^\circ\text{C}$  та температурний коефіцієнт.

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

### Варіант 2.6

1. Для реакції аніліна з етилбромацетатом отримані дані:

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

Обчисліть енергію активації, ентропію та ентальпію активації і передекспоненціальний множник. За експериментальними даними знайдіть константу швидкості реакції за температури  $100^\circ\text{C}$  та температурний коефіцієнт.

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

### Варіант 2.7

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

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

Обчисліть енергію активації, ентропію та ентальпію активації, передекспоненціальний множник. Розрахуйте константу швидкості реакції за температури  $60^\circ\text{C}$  та температурний коефіцієнт.

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

### Варіант 2.8

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

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

Розрахуйте енергію активації, ентальпію та ентропію активації, передекспоненціальний множник і температурний коефіцієнт. Якою буде константа швидкості за температури  $90^\circ\text{C}$ ?

2. Реакція пройшла на 50 % за температури  $20^\circ\text{C}$  за 40 хв, а за температури  $50^\circ\text{C}$  – за 5 хв. Оцініть енергію активації і температурний коефіцієнт.

### Варіант 2.9

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

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

Розрахуйте енергію активації, ентальпію та ентропію активації, передекспоненціальний множник і температурний коефіцієнт. Якою буде константа швидкості за температури  $100^\circ\text{C}$ ?

2. Дві реакції однакового порядку мають рівні енергії активації, але їхні ентропії активації відрізняються на 20 одиниць. Розрахуйте відношення констант швидкостей цих реакцій за температури  $250^\circ\text{C}$ .

### Варіант 2.10

1. Кінетика реакції метану з водяною парою описується даними:

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

Визначте енергію активації, ентропію та ентальпію активації, передекспоненціальний множник реакції. Якою буде константа швидкості за температури  $900\text{ }^\circ\text{C}$ ?

2. Дві реакції однакового порядку мають рівні енергії активації, але їхні ентропії активації різняться на 12 одиниць. Розрахуйте відношення їхніх констант швидкостей за температури  $300\text{ K}$ .

### Варіант 2.11

1. Для реакції фенолу з епіхлоргідрином отримані дані:

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

Визначте енергію активації, ентропію та ентальпію активації, передекспоненціальний множник реакції. Розрахуйте константу швидкості реакції за температури  $110\text{ }^\circ\text{C}$  і температурний коефіцієнт.

2. Передекспоненціальний множник реакції дорівнює  $5,62\cdot 10^4\text{ л/моль}\cdot\text{с}$ . Обчисліть ентропію активації за температури  $100\text{ }^\circ\text{C}$ .

### Варіант 2.12

1. Для реакції 3-метилфенола з епіхлоргідрином отримані дані:

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

Визначте енергію активації, ентропію та ентальпію активації, передекспоненціальний множник. Розрахуйте константу швидкості реакції за температури  $70\text{ }^\circ\text{C}$  і температурний коефіцієнт.

2. Дві реакції однакового порядку мають рівні енергії активації, але їхні ентропії активації різняться на 30 одиниць. Розрахуйте відношення констант швидкості за температури  $200\text{ }^\circ\text{C}$ .

### Варіант 2.13

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

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

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

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

## 10. ТЕРМОДИНАМІЧНІ ПАРАМЕТРИ РЕАКЦІЇ ТА ВСТАНОВЛЕННЯ ЙМОВІРНОСТІ ЇЇ ПЕРЕБІГУ

### 10.1 Визначення термодинамічної ймовірності перебігу органічних реакцій

Будь-яка хімічна реакція характеризується пов'язаними з нею змінами ентальпії ( $\Delta H$ ), ентропії ( $\Delta S$ ) та енергії Гіббса ( $\Delta G$ ). Принципи термодинаміки гарантують незалежність величин  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  і  $\Delta G$  від шляху реакції. Вони пов'язані між собою фундаментальним рівнянням:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Крім того, величина  $\Delta G$  пов'язана з константою рівноваги реакції  $K$ :

$$\Delta G = -RT \ln K.$$

Оскільки всі ці величини не залежать від механізму реакції, вони не дають можливості визначення механізму. Однак, з табличних термодинамічних даних або з величин енергії зв'язку, таких як, наприклад, наведені в табл. 10.1, табл. 10.2, можна розрахувати ентальпію утворення багатьох органічних речовин. Нижченаведений приклад показує, як можна використовувати величини енергій зв'язку для розрахунку ентальпії реакції.

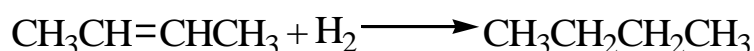
Таблиця 10.1 – Енергія зв'язків [24]

Зв'язок	Е, ккал/моль	Зв'язок	Е, ккал/моль	Зв'язок	Е, ккал/моль
H–H	103	C–H	98	C=C	145
C–C	81	N–H	92	C≡C	198
O–O	34	O–H	109	N≡N	225
Cl–Cl	57	Cl–H	102	C=O	173
Br–Br	45	Br–H	87	C–O	79
I–I	36	I–H	71	C–N	66

Таблиця 10.2 – Енергія дисоціації зв'язків [24]

Зв'язок	Е, ккал/моль	Зв'язок	Е, ккал/моль	Зв'язок	Е, ккал/моль
H <sub>3</sub> C-H	104	H <sub>3</sub> C-CH <sub>3</sub>	88	H <sub>3</sub> C-F	108
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -H	98	H <sub>3</sub> C <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	85	H <sub>3</sub> C-Cl	84
H <sub>2</sub> C=CH-H	104	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-CH <sub>3</sub>	83	H <sub>3</sub> C-Br	70
H <sub>2</sub> C=CHCH <sub>2</sub> -H	85	PhCH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	70	H <sub>3</sub> C-I	56
PhCH <sub>2</sub> -H	85	H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	87	H <sub>3</sub> C-OH	91
H <sub>2</sub> N-H	103	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH- -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	78		
CH <sub>3</sub> NH-H	92	H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	163		
CH <sub>3</sub> O-H	102	HC≡CH	230		

Приклад. Розрахуємо зміну ентальпії, пов'язаної з гідруванням бутена:



$\Delta H = \sum \text{енергія зв'язків(розірваних)} - \sum \text{енергія зв'язків(утворених)}$ .

Утворені зв'язки		Розірвані зв'язки	
2C-H	+196,4	H-H	+103,2
C-C	+80,5	C=C	+145
	<hr/>		<hr/>
	+276,9		+248,2

$$\Delta H = + 248,2 - 276,9 = -28,7 \text{ ккал/моль.}$$

Отже, з розрахунку виходить, що гідрування екзотермічне приблизно на 29 ккал/моль.

Розрахунки цього типу можуть дати тільки приблизне уявлення про зміну ентальпії, пов'язаної з даною реакцією. Наведені в табл. 10.1, табл. 10.2 усереднені значення енергії зв'язків припускають, що енергія зв'язку не залежить від структури іншої частини молекули.

Існують розширені довідникові матеріали по величинах  $\Delta H_{\text{утв}}^0$  і  $\Delta G_{\text{утв}}^0$  для багатьох сполук. Нижній індекс «утв» визначає їх відповідно як ентальпію і енергію Гіббса утворення сполуки із простих речовин. Верхній

індекс «0» використовується для позначення сполук, які належать до речовини в її стандартному стані, тобто до чистої речовини за температури 25 °С і тиску 1 атм. Ці довідникові матеріали можна використовувати для розрахунку ентальпії або енергії Гіббса даної реакції, якщо є значення для кожного реагенту і продуктів реакції:

$$\Delta H^0 = \sum \Delta H_{\text{утв}}^0 (\text{продуктів}) - \sum \Delta H_{\text{утв}}^0 (\text{реагентів})$$

або

$$\Delta G^0 = \sum \Delta G_{\text{утв}}^0 (\text{продуктів}) - \sum \Delta G_{\text{утв}}^0 (\text{реагентів}).$$

У випадку гідрування бутена-2 значення  $\Delta H_{\text{утв}}^0$  для бутану (газ) складає  $-30,15$  ккал/моль,  $\Delta H_{\text{утв}}^0$  для *транс*-бутену-2 (газ) складає  $-2,67$  ккал/моль,  $\Delta H_{\text{утв}}^0$  для  $\text{H}_2$  дорівнює 0. Отже, уточнене значення  $\Delta H^0$  для реакції гідрування складає  $-27,5$  ккал/моль.

Якщо дані для сполуки, яка нас цікавить, не були визначені і табульовані раніше, то значення  $\Delta H_{\text{утв}}^0$  і  $\Delta G_{\text{утв}}^0$  можна розрахувати, виходячи з табличних даних, які належать до окремих структурних одиниць. Більш точні методики розроблені для визначення термодинамічних характеристик вуглеводнів та деяких їхніх похідних шляхом сумування вкладів, очікуваних функціональних груп, які входять до їхнього складу.

Визначення зміни енергії Гіббса, що зв'язана з реакцією, дає змогу розрахувати положення рівноваги для реакції і служить ознакою здійсненності даного хімічного процесу. Позитивне значення  $\Delta G^0$  накладає обмеження на можливість перебігу реакції. Наприклад, використовуючи рівняння (4.2), можна розрахувати, що величина  $\Delta G^0$  дорівнює  $1,0$  ккал/моль, що обмежує ступінь перетворення в продукт в рівноважному стані 15 %. Помітне від'ємне значення  $\Delta G^0$  вказує, що реакція термодинамічно більш вірогідна.

Більшість реакцій протікають в розчині, для яких ентальпія, ентропія та енергія Гіббса залежать від розчинного середовища. Існує лише



обмежена кількість табличних даних, придатних для розрахунку реакцій в органічних розчинниках.

Найбільш принциповим обмеженням застосування термодинамічних даних для передбачення можливості перебігу реакцій є неможливість за термодинамічними даними визначити найбільш енергетично вигідний шлях, яким може перебігати потенційно можлива реакція, тобто термодинаміка не надає інформації про швидкість хімічних реакцій. За відсутності відносно низького за енергією шляху реакції дві молекули, які потенційно могли б вступити у реакцію, співіснують, не реагуючи, невизначений час. Отже, надзвичайно важливо досягнути розуміння механізмів реакції, енергетичних вимог і швидкостей різних стадій, за якими протікають органічні реакції.

## **10.2 Визначення термодинамічної ймовірності перебігу неорганічних реакцій**

У будь-яких процесах виконується закон збереження енергії як прояв більш загального закону природи – закону збереження матерії. Теплота  $Q$ , яка була поглинена системою, йде на зміну її внутрішньої енергії  $\Delta U$  і на здійснення роботи  $A$ :  $-Q = \Delta U + A$ .

**Внутрішня енергія системи  $U$**  – це загальний її запас, що охоплює енергію поступального і обертального руху молекул, енергію внутрішньомолекулярних коливань атомів і атомних груп, енергію руху електронів, внутрішньоядерну енергію тощо. Внутрішня енергія – це повна енергія системи без потенціальної енергії, яка обумовлена положенням системи в просторі, і без кінетичної енергії системи загалом. Абсолютне значення внутрішньої енергії  $U$  речовини невідоме, оскільки не можна перевести систему в стан, який позбавлений енергії. Внутрішня енергія, як і будь-який вид енергії, є функцією стану, тобто її зміна

однозначно визначається початковим і кінцевим станом системи і не залежить від шляху переходу, за яким протікає процес:

$\Delta U = U_2 - U_1$ , де  $\Delta U$  – зміна внутрішньої енергії системи при переході від початкового стану  $U_1$  до кінцевого  $U_2$ :  $U_2 > U_1$ , то  $\Delta U > 0$ ;  $U_2 < U_1$ , то  $\Delta U < 0$ .

Теплота і робота не є функціями стану, бо вони служать формами передачі енергії і пов'язані з процесом, а не зі станом системи. При хімічних реакціях  $A$  – це робота проти зовнішнього тиску, тобто в першому наближенні  $A = P\Delta V$ , де  $\Delta V$  – зміна об'єму системи ( $V_2 - V_1$ ).

**Ізобарно-ізотермічний процес.** Оскільки більшість хімічних реакцій проходить за постійного тиску, то для ізобарно-ізотермічного процесу ( $P = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ ) теплота:  $-Q_p = \Delta U + P\Delta V$ ;

$$-Q_p = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1);$$

$$-Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1).$$

Суму  $U + PV$  позначають  $H$ , тоді  $-Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$ .

Величина  $H$  – ентальпія. Отже, теплота за  $P = \text{const}$  і  $T = \text{const}$  має властивості функції стану і не залежить від шляху переходу, за яким протікає процес. Тож  $\Delta H_{p-ції}$  (зміна ентальпії під час реакції) – це  $Q_p$ , (теплота, яка виділяється або поглинається в ізобарно-ізотермічному процесі). Тепловий ефект реакції за постійного тиску дорівнює:  $-Q_p = \Delta H$ . Ентальпія, як і внутрішня енергія, є функцією стану; її зміна ( $\Delta H$ ) визначається тільки початковими і кінцевими станами системи і не залежить від шляху переходу.

У **ізохорно-ізотермічному процесі** теплота реакції ( $V = \text{const}$ ;  $T = \text{const}$ ) дорівнює  $-Q_v = \Delta U + P\Delta V$ , оскільки  $\Delta V = 0$ , то  $-Q_v = \Delta U$ .

Тепловий ефект реакції за постійного об'єму дорівнює зміні внутрішньої енергії системи  $\Delta U$ . Такі реакції протікають в герметично закритих ємкостях (автоклавах, калориметричних бомбах). Для реакцій, що протікають за постійного тиску, теплота розраховується як зміна ентальпії. Для ендотермічних реакцій ентальпія системи збільшується:

$\Delta H > 0$  ( $H_2 > H_1$ ); для екзотермічних реакцій ентальпія системи зменшується:  $\Delta H < 0$  ( $H_2 < H_1$ ).

Якщо кінцеві продукти реакції і початкові речовини знаходяться в стандартних умовах ( $P = 101,325$  кПа та  $T = 298$  К), то  $\Delta H$  називають *стандартною ентальпією* і позначають  $\Delta H^0$ .

Залежно від виду фізичних або хімічних процесів розрізняють такі види ентальпії: утворення речовини; згорання речовини; розчинення; нейтралізація; розрив зв'язку тощо.

*Стандартна ентальпія утворення  $\Delta H^0_{\text{утв.}}$*  – тепловий ефект реакції утворення 1 моль речовини з простих речовин, його складових, за стандартних умов. Стандартні ентальпії (теплоти утворення) відомі для 8 000 сполук. Деякі з них наведено в табл. 1. Теплота утворення простих речовин дорівнює нулю, наприклад:  $\Delta H^0_{\text{утв.}}(H_2) = 0$ ;  $\Delta H^0_{\text{утв.}}(C) = 0$ .

Таблиця 10.3 – Стандартні теплоти (ентальпії) утворення  $\Delta H^0_{\text{утв.}}$  Речовин [25]

Речовина	Стан	$\Delta H^0_{\text{утв.}}$ кДж/моль	Речовина	Стан	$\Delta H^0_{\text{утв.}}$ кДж/моль
$C_2H_2$	г	+226,75	CO	г	-110,52
$CS_2$	г	+115,28	$CH_3OH$	г	-201,17
NO	г	+90,37	$C_2H_5OH$	г	-235,31
$C_6H_6$	г	+82,93	$H_2O$	г	-241,83
$C_2H_4$	г	+52,28	$H_2O$	р	-285,84
$H_2S$	г	-20,15	$NH_4Cl$	к	-315,39
$NH_3$	г	-46,19	$CO_2$	г	-393,51
$CH_4$	г	-74,85	$Fe_2O_3$	к	-822,10
$C_2H_6$	г	-84,67	$Ca(OH)_2$	к	-986,50
HCl	г	-92,31	$Al_2O_3$	к	-1669,80

*Стандартна ентальпія згорання  $H^0_{\text{зг.}}$*  – тепловий ефект реакції згорання 1 моль речовини в атмосфері кисню (до відповідних оксидів) за 1 атм.

*Стандартна ентальпія нейтралізації  $\Delta H^0_n$*  – теплота, яка виділяється при взаємодії сильної кислоти і основи з утворенням 1 моль  $H_2O$ .

Термохімічні розрахунки засновано на законі Гесса (1840 р.) і наслідках з нього. Закон Гесса: тепловий ефект реакції залежить тільки від природи і фізичного стану початкових речовин і кінцевих продуктів, але не залежить від шляху протікання процесу.

Використовуючи закон Гесса, можна розрахувати тепловий ефект реакції шляхом підсумовування теплових ефектів проміжних реакцій. З термохімічними рівняннями можна оперувати так само, як і з алгебраїчними.

Із закону Гесса випливає низка наслідків:

1. Теплота утворення сполуки дорівнює теплоті її розкладу зі зворотним знаком.

2. Теплота згорання простої речовини дорівнює теплоті утворення її оксиду:  $\Delta H_{\text{зг.}}(\text{C}) = \Delta H_{\text{утв.}}(\text{CO}_2) = -393,7 \text{ кДж/моль}$ .

3. Тепловий ефект реакції ( $\Delta H_{\text{р-ції}}$ ) дорівнює різниці сум теплот утворення  $\Delta H_{\text{утв}}^0$  продуктів реакції та сум теплот утворення вихідних речовин з урахуванням коефіцієнтів перед формулами цих речовин в рівнянні реакції:

$$\Delta H_{\text{р-ції}}^0 = \sum_j n_j \cdot \Delta H_{\text{утв}}^0(\text{продукти}) - \sum_i n_i \cdot \Delta H_{\text{утв}}^0(\text{реагенти})$$

Так, для реакції  $aA + bB = cC + dD$

$$\Delta H_{\text{р-ції}}^0 = (c \cdot \Delta H_{\text{утв.}}(\text{C}) + d \cdot \Delta H_{\text{утв.}}(\text{D})) - (a \cdot \Delta H_{\text{утв.}}(\text{A}) + b \cdot \Delta H_{\text{утв.}}(\text{B})).$$

4. Тепловий ефект реакції дорівнює різниці між сумою теплот згорання вихідних речовин, які утворюють систему, і сумою теплот згорання продуктів реакції:

$$\Delta H_{\text{р-ції}}^0 = \sum_i n_i \cdot \Delta H_{\text{зг}}^0(\text{реагенти}) - \sum_j n_j \cdot \Delta H_{\text{зг}}^0(\text{продукти}),$$

де  $n_i$  – стехіометричні коефіцієнти в рівнянні реакції перед формулами реагентів,  $n_j$  – стехіометричні коефіцієнти перед формулами продуктів реакції.

5. Якщо дві системи переходять з різних початкових станів в однаковий кінцевий з тепловими ефектами  $\Delta H_1$  та  $\Delta H_2$ , то тепловий ефект переходу з одного початкового стану в інший дорівнює різниці їхніх теплових ефектів  $\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2$ .

**Ентропія та енергія Гіббса.** Самодовільно можуть протікати реакції, що супроводжуються не тільки виділенням, а й поглинанням теплоти. Реакція, яка перебігає за даної температури з виділенням теплоти, за іншої температури проходить з поглинанням теплоти. Тут виявляється діалектичний закон єдності і боротьби протилежностей. З одного боку, система прагне до впорядкування (агрегації), до зменшення  $H$ ; з іншого боку, система прагне до безладу (деагрегації). Перша тенденція росте з пониженням, а друга – з підвищенням температури. Тенденцію до безладу характеризує величина, яку називають ентропією. Ентропія  $S$ , так само як внутрішня енергія  $U$ , ентальпія  $H$ , об'єм  $V$ , є адитивною величиною, тобто підсумовуються. Ентропія  $S$  – це міра неупорядкованості системи. Вона зростає зі збільшенням руху частинок – при нагріванні, випаровуванні, плавленні, розширенні газу, при ослабленні або розриві зв'язків між атомами тощо. Процеси, які пов'язані з впорядкованістю системи, – конденсація, кристалізація, стиснення, зміцнення зв'язків, полімеризація тощо, ведуть до зменшення ентропії.

У термохімічних розрахунках користуються абсолютними значеннями стандартної ентропії  $S^0$ , тобто такими, які визначені за стандартних умов для 1 моль речовини (табл. 10.4). Ентропія простої речовини не дорівнює 0, оскільки за температури, відмінної від абсолютного нуля, мікрочастинки в кристалі перебувають в русі. З табл. 10.4 видно, що абсолютні значення  $S^0 > 0$  і не можуть бути негативними, оскільки це міра безладу, яка може бути тільки меншою або більшою, залежно від системи. Зміна ентропії може бути як позитивною величиною, так і негативною. Ентропія є функцією стану, тобто її зміна ( $\Delta S$ ) залежить тільки від початкового ( $S_1$ ) і кінцевого ( $S_2$ ) стану і не залежить від шляху переходу.

$$\Delta S_{p-цїї}^0 = \sum_j n_j S^0 (\text{продукти}) - \sum_i n_i \Delta S^0 (\text{реагенти})$$

$\Delta S = S_2 - S_1$ . Якщо  $S_2 > S_1$ , то  $\Delta S > 0$ . Якщо  $S_2 < S_1$ , то  $\Delta S < 0$ .

Оскільки ентропія зростає з підвищенням температури, то можна вважати, що міра безладу  $\approx T\Delta S$ . Ентропія виражається в Дж/(моль·К).

Таблиця 10.4 – Стандартні абсолютні ентропії  $S^0$  деяких речовин [25]

Речовина	Стан	$S^0$ , Дж/(моль·К)	Речовина	Стан	$S^0$ , Дж/(моль·К)
C	алмаз	2,44	H <sub>2</sub> O	г	188,72
C	графіт	5,69	N <sub>2</sub>	г	191,49
Fe	к	27,2	NH <sub>3</sub>	г	192,50
Ti	к	30,7	CO	г	197,91
S	ромб.	31,9	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	г	200,82
TiO <sub>2</sub>	к	50,3	O <sub>2</sub>	г	205,03
FeO	к	54,0	H <sub>2</sub> S	г	205,64
H <sub>2</sub> O	р	69,94	NO	г	210,20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	к	89,96	CO <sub>2</sub>	г	213,65
NH <sub>4</sub> Cl	к	84,5	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	г	219,45
CH <sub>3</sub> OH	р	126,8	Cl <sub>2</sub>	г	22,95
H <sub>2</sub>	г	130,59	NO <sub>2</sub>	г	240,46
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	к	146,4	PCl <sub>3</sub>	г	311,66
CH <sub>4</sub>	г	186,19	PCl <sub>5</sub>	г	352,71
HCl	г	186,68	SO <sub>2</sub>	г	248,1

Отже, рушійна сила процесу складається з двох сил: прагнення до впорядкування – **ентальпійний фактор (H)** і прагнення до безладу – **ентропійний фактор (TS)**. За  $P = \text{const}$  і  $T = \text{const}$  загальну рушійну силу процесу, яку позначають  $\Delta G$ , можна знайти зі співвідношення:

$$\Delta G = (H_2 - H_1) - (T \cdot S_2 - T \cdot S_1), \quad \Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S.$$

У табл. 10.5 наведено деякі значення стандартних енергій Гіббса утворення сполук з твердих речовин, тобто розраховані для стандартних умов на 1 моль речовини.  $\Delta G^0_{\text{утв}}$  простої речовини дорівнює 0.

Отже, мірою хімічної спорідненості є зменшення енергії Гіббса ( $\Delta G$ ), яка залежить від природи речовини, її кількості і від температури. Енергія Гіббса є функцією стану, тому:

$$\Delta G^0_{\text{р-ції}} = \sum_j n_j \cdot \Delta G^0_{\text{утв}}(\text{продукти}) - \sum_i n_i \cdot \Delta G^0_{\text{утв}}(\text{реагенти}).$$

Таблиця 10.5 – Стандартні енергія Гіббса утворення  $\Delta G^0_{\text{утв.}}$  Речовин [25]

Речовина	Стан	$\Delta G^0_{\text{утв.}}$ , кДж/моль	Речовина	Стан	$\Delta G^0_{\text{утв.}}$ , кДж/моль
BaCO <sub>3</sub>	к	-1138,8	FeO	к	-244,3
CaCO <sub>3</sub>	к	-1128,75	H <sub>2</sub> O	р	-237,19
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	к	-1014,2	H <sub>2</sub> O	г	-228,59
BeCO <sub>3</sub>	к	-944,75	PbO <sub>2</sub>	к	-219,0
CaO	к	-604,2	CO	г	-137,27
BeO	к	-581,61	CH <sub>4</sub>	г	-50,79
BaO	к	-528,4	NO <sub>2</sub>	г	+59,84
CO <sub>2</sub>	г	-394,38	NO	г	+86,69
NaCl	к	-384,03	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	г	+209,20
ZnO	к	-318,2	NaF	к	-541,0

Самодовільно протікаючі процеси йдуть у бік зменшення потенціалу і, зокрема, у бік зменшення  $\Delta G$ . Якщо  $\Delta G < 0$ , процес принципово здійснений.

Якщо  $\Delta G > 0$ , процес самодовільно протікати не може.

Чим менше  $\Delta G$ , тим сильніше прагнення до протікання даного процесу і тим далі він від стану рівноваги, за якої  $\Delta G = 0$  і  $\Delta H = T\Delta S$ .

Зі співвідношення  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  видно, що самодовільно можуть протікати і процеси, для яких  $\Delta H > 0$  (ендотермічні). Це можливо, коли:

$\Delta S > 0$ , але  $|T\Delta S| > |\Delta H|$ , і тоді  $\Delta G < 0$ .

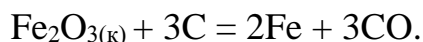
Екзотермічні реакції ( $\Delta H < 0$ ) самодовільно не протікають, якщо за  $\Delta S < 0$  з'ясується що  $\Delta G > 0$ .

## 11. ЗАДАЧІ ДО РОЗДІЛУ 10

### Приклади розв'язання задач

#### Задача 1

Розрахуйте  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$ ,  $\Delta G^0_T$  реакції, яка протікає за рівнянням



Чи можлива ця реакція за температур 500 і 1000 К?

#### Розв'язок

$\Delta H^0_p$  і  $\Delta S^0_p$  знаходимо за висновком із закону Гесса:

$$\Delta H^0_p = [3(-110,52) + 2 \cdot 0] - [-822,10 + 3 \cdot 0] = -331,56 + 822,10 = +490,54 \text{ кДж},$$

$$\Delta S^0_p = (2 \cdot 27,2 + 3 \cdot 197,91) - (89,96 + 3 \cdot 5,69) = 541,1 \text{ Дж/К}.$$

Енергію Гіббса за відповідних температур знаходимо зі співвідношення  $\Delta G^0_T = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ ;

$$\Delta G_{500} = 490,54 - 500 \frac{541,1}{1000} = +291,99 \text{ кДж};$$

$$\Delta G_{1000} = 490,54 - 1000 \frac{541,1}{1000} = -50,56 \text{ кДж}.$$

Оскільки  $\Delta G_{500} > 0$ , а  $\Delta G_{1000} < 0$ , то відновлення  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  вуглецем можливо за 1000 К і неможливо за 500 К.

#### Задача 2

Пряма або зворотна реакція протікатиме за стандартних умов в системі  $\text{CH}_{4(\text{г})} + \text{CO}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{CO}_{(\text{г})} + 2\text{H}_{2(\text{г})}$ ?

#### Розв'язок

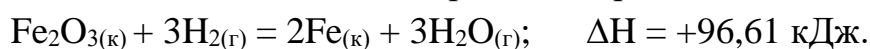
Для відповіді на питання потрібно розрахувати  $\Delta G^0_{\text{утв}}$  прямої реакції. Значення  $\Delta G^0_{\text{утв}}$  відповідних речовин наведено в табл. 10.5. Знаючи, що  $\Delta G$  є функцією стану і що  $\Delta G$  для простих речовин, які знаходяться в стійких за стандартних умов агрегатних станах, дорівнює нулю, знаходимо  $\Delta G^0$  процесу:

$$\Delta G^0_{\text{р-ції}} = 2(-137,27) + 2(0) - (-50,79 - 394,38) = +170,63 \text{ кДж}.$$

Те, що  $\Delta G^0 > 0$ , вказує на неможливість самодовільного протікання прямої реакції за  $T = 298 \text{ К}$  і  $P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па} = 760 \text{ мм рт. ст.} = 1 \text{ атм}$ .

#### Задача 3

Реакція відновлення  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  воднем протікає за рівнянням:



Чи можлива ця реакція за стандартних умов, якщо зміна ентропії  $\Delta S = 0,1387 \text{ кДж/(моль} \cdot \text{К)}$ ? За якої температури починається відновлення  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ?



### Розв'язок

Розрахуємо  $\Delta G$  реакції:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 96,61 - 298 \cdot 0,1387 = +55,28 \text{ кДж.}$$

Оскільки  $\Delta G > 0$ , то реакція за стандартних умов неможлива; навпаки, за цих умов йде зворотна реакція окислення заліза (корозія). Знайдемо температуру, за якої  $\Delta G = 0$ :

$$\Delta H = T\Delta S; T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{96,61}{0,1387} = 696,5 \text{ К.}$$

Отже, за температури 696,5 К починається відновлення  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Іноді цю температуру називають температурою початку реакції.

### Задача 4

Використовуючи довідникові дані, знайти наближене значення температури, за якої константа рівноваги реакції утворення водяного газу дорівнює одиниці:  $\text{C}_{(\text{т.})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г.})} \rightleftharpoons \text{CO}_{(\text{г.})} + \text{H}_2_{(\text{г.})}$ .

Залежністю  $\Delta H^0$  та  $\Delta S^0$  від температури знехтувати.

### Розв'язок

З рівняння  $\Delta G^0_T = -2,3RT \cdot \lg K_T$  видно, що за  $K_T = 1$  стандартна енергія Гіббса реакції дорівнює нулю. Зі співвідношення  $\Delta G^0_T = \Delta H^0_T - T \cdot \Delta S^0_T$  випливає, що за відповідної температури  $\Delta H^0_T = T \cdot \Delta S^0_T$ , звідки  $T = \frac{\Delta H^0_T}{\Delta S^0_T}$ . Для розрахунку можна використати значення  $\Delta H^0_{298}$  та  $\Delta S^0_{298}$  реакції (довідникові дані з термодинамічними властивостями неорганічних речовин):

Речовина	$\Delta H^0_{298}$ , кДж/моль	$\Delta S^0_{298}$ , кДж/(моль·К)	$\Delta G^0_{298}$ , кДж/моль
С (графіт)	0	5,7	0
CO (г.)	-110,5	197,5	-137,1
H <sub>2</sub> (г.)	0	130,5	0
H <sub>2</sub> O (г.)	-241,8	188,7	-228,6

Визначаємо зміну ентальпії та ентропії реакції за стандартних умов:

$$\Delta H^0_{298} = \Delta H^0_{\text{утв. CO}} - \Delta H^0_{\text{утв. H}_2\text{O}} = -110,5 - (-241,8) = 131,3 \text{ кДж;}$$

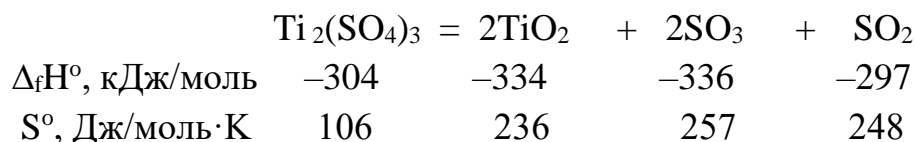
$$\Delta S^0_{298} = S^0_{298 \text{ CO}} + S^0_{298 \text{ H}_2} - S^0_{298 \text{ C}} - S^0_{298 \text{ H}_2\text{O}} = 197,5 + 130,5 - 5,7 - 188,7 = 133,6 \text{ Дж/К} = 0,1336 \text{ кДж/К.}$$

$$\text{Звідси } T = \frac{131,3}{0,1336} = 983 \text{ К.}$$

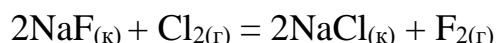
## Завдання для самостійної роботи

### Варіант 3.1

1. Доведіть можливість реакції.



2. Розрахуйте  $\Delta G_p^\circ$  реакції.

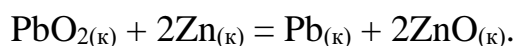


### Варіант 3.2

1. Розрахуйте  $E_{\text{Cl-F}}$ , якщо:  $\text{Cl}_2 + 3\text{F}_2 = 2\text{ClF}_3$   $\Delta H^\circ = -309$  кДж;

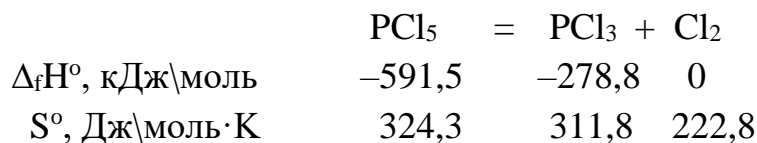
$E_{\text{F-F}} = 154,7$ ;  $E_{\text{Cl-Cl}} = 238,3$  кДж/моль.

2. Розрахуйте  $\Delta G_p^\circ$  реакції. Чи можлива реакція при стандартних умовах?

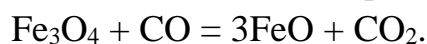


### Варіант 3.3

1. Визначте температуру помітного розкладу  $\text{PCl}_5$ .



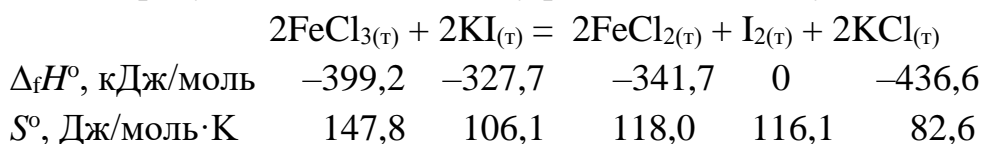
2. Відновлення оксидом карбону йде за рівнянням:



Розрахуйте  $\Delta G_p^\circ$  і зробіть висновок про можливість самодовільного протікання реакції за стандартних умов. Чому дорівнює  $\Delta S_p^\circ$  у цьому процесі?

### Варіант 3.4

1. Розрахуйте  $\Delta_r G^\circ$  і константу рівноваги синтезу за 450 К.



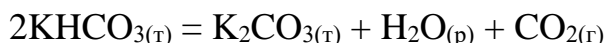
2. За якої температури настане рівновага в системі:



Хлор або кисень в цій системі є сильнішим окислювачем і за яких температур?

### Варіант 3.5

1. Розрахуйте  $\Delta_r G^\circ$  і визначте напрямок синтезу за 298 К.



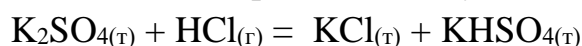
$\Delta_f H^\circ$ , кДж/моль	-959,3	-1146,1	-285,8	-393,5
$S^\circ$ , Дж/моль·К	128,7	156,32	70,1	213,7

2. Визначте умови, за яких йде самодовільний розклад сульфату алюмінію за рівнянням:  $2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{SO}_2 + 3\text{O}_2 - 1750$  кДж.

$S^\circ_{298}$ , Дж/моль·К	239	51	248	205
-----------------------------	-----	----	-----	-----

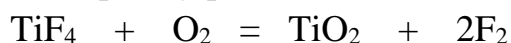
### Варіант 3.6

1. Розрахуйте  $\Delta_r G^\circ$  і визначте напрямок синтезу за 298 К.



$\Delta_f H^\circ$ , кДж/моль	-1439,3	-92,3	-436,6	-1158,1
$S^\circ$ , Дж/моль·К	175,6	186,8	82,6	142

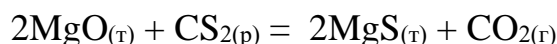
2. Визначте можливість перебігу реакції.



$\Delta_f H^\circ$ , кДж/моль	-1588,4	0	-942,6	0
$S^\circ$ , Дж/моль·К	133,8	204,9	50,2	22,73

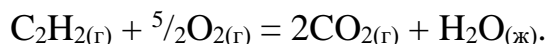
### Варіант 3.7

1. Розрахуйте  $\Delta_r G^\circ$  і константу рівноваги синтезу за 300 К.



$\Delta_f H^\circ$ , кДж/моль	-601,5	88,7	-347,0	-393,5
$S^\circ$ , Дж/моль·К	27,1	151,0	50,3	213,7

2. Реакція горіння ацетилену відбувається за рівнянням:



Розрахуйте  $\Delta G^\circ_p$  і  $\Delta S^\circ_p$ . Поясніть зменшення ентропії в результаті цієї реакції.

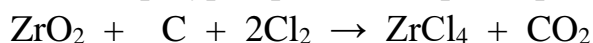
### Варіант 3.8

1. Розрахуйте  $\Delta_r G^\circ$  і константу рівноваги синтезу за 400 К.



$\Delta_f H^\circ$ , кДж/моль	-445,9	-279,5	0
$S^\circ$ , Дж/моль·К	170,8	311,7	223,0

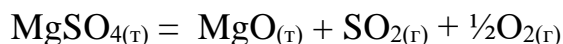
2. Розрахуйте, за якої температури пряма та зворотня реакції рівноможливі.



$\Delta_f H^\circ$ , кДж/моль	-1100,6	0	0	-979,8	-393,5
$S^\circ$ , Дж/моль·К	50,4	5,7	223,0	181,0	213,7

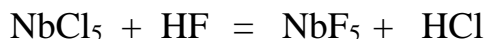
### Варіант 3.9

1. Розрахуйте  $\Delta_r G^\circ$  і визначте напрямок синтезу за 298 К.



$\Delta_f H^\circ$ , кДж/моль	-1287,4	-601,5	-296,9	0
$S^\circ$ , Дж/моль·К	91,5	27,1	248,1	205,0

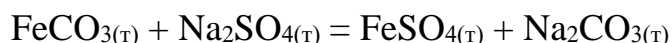
2. Доведіть можливість реакції:



$\Delta_f H^\circ$ , кДж/моль	-712	-271	-1813	-426
$S^\circ$ , Дж/моль·К	401	174	160	163

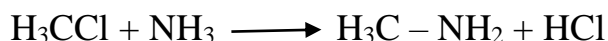
### Варіант 3.10

1. Розрахуйте  $\Delta_r G^\circ$  і визначте напрямок синтезу за 298 К.



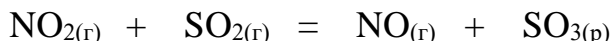
$\Delta_f H^\circ$ , кДж/моль	-738,2	-1389,5	-927,6	-1129,4
$S^\circ$ , Дж/моль·К	95,4	149,6	107,5	135,0

2. Розрахуйте ентальпію реакції, користуючись табл. 10.1 та 10.2:



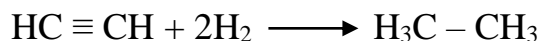
### Варіант 3.11

1. Розрахуйте  $\Delta_r G^\circ$  і константу рівноваги для синтезу  $\text{SO}_3$  за 300 К.



$\Delta_f H^\circ$ , кДж/моль	33,5	-296,9	90,2	-395,8
$\Delta S^\circ$ , Дж/моль·К	240,2	248,1	210,6	256,7

2. Розрахуйте ентальпію реакції, користуючись табл. 10.1 та 10.2:



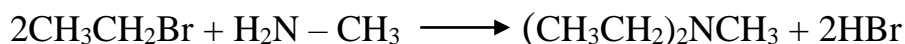
### Варіант 3.12

1. Розрахуйте  $\Delta_r G^\circ$  і константу рівноваги синтезу за 400 К.



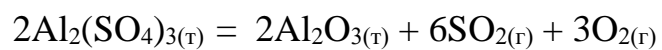
$\Delta_f H^\circ$ , кДж/моль	-190,1	-389,1	-436,6	-548,0	-285,8
$S^\circ$ , Дж/моль·К	63,0	143,0	82,6	72,0	70,1

2. Розрахуйте ентальпію реакції, користуючись табл. 10.1 та 10.2.



### Варіант 3.13

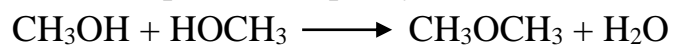
1. Розрахуйте  $\Delta_r G^\circ$  і визначте напрям перебігу синтезу за 298 К.



$$\Delta_f H^\circ, \text{ кДж/моль} \quad -3441,8 \quad -1675,7 \quad -296,9 \quad 0$$

$$S^\circ, \text{ Дж/моль}\cdot\text{К} \quad 239,2 \quad 50,9 \quad 248,1 \quad 205,0$$

2. Розрахуйте ентальпію реакції, користуючись табл. 10.1 та 10.2.



### Список рекомендованой літератури

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

16. Гаммет Л. Основы физической органической химии. Москва: Мир, 1972. 457 с.
17. Жданов Ю. А., Минкин В. И. Корреляционный анализ в органической химии. Ростов н/Д.: Изд-во Ростовского университета, 1966. 14 с.
18. Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций. Ленинград: Химия, 1977. 360 с.
19. Баталин Г. И. Сборник примеров и задач по физической химии. Киев: КГУ, 1960. С. 314–367.
20. Лабовиц Л., Аренс Дж. Задачи по физической химии с решениями. Москва: Мир, 1972. С. 127–151, 367–395.
21. Математическая статистика / В. Б. Горяинов, И. В. Павлов, Г. М. Цветкова и др. Москва: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2001. 424 с.
22. Швед Е. Н. Лекционный материал по курсам «Кинетика органических реакций», «Кинетика сложных реакций». Донецк, 2009. 134 с.
23. Швед Е. Н., Синельникова М. А., Беспалько Ю. Н. Кинетика органических реакций. Кинетика сложных реакций. Лабораторный практикум (для студентов специальности «Химия»). Донецк: ДонНУ, 2011. 71 с.
24. Кери Ф., Сандберг Р. Углубленный курс органической химии. Москва: Химия. Т. 1. 1981. 520 с.
25. Розанцев Г. М., Сазонова О. І., Ігнатов О. В. Загальна хімія в задачах та вправах: навч. посіб. Донецьк: ДонНУ, 2011. 186 с.

Навчальне видання

*Швед Олена Миколаївна  
Ютілова Ксенія Сергіївна  
Розанцев Георгій Михайлович  
та ін.*

**ТЕРМОДИНАМІЧНІ ТА КІНЕТИЧНІ АСПЕКТИ  
ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ**

*Навчальний посібник*

*Редактор А. О. Цяпало*

*Технічний редактор Т. О. Алімова*

Підписано до друку 21.09.2021 р.  
Формат 60x84/16. Папір офсетний.  
Друк – цифровий. Умовн. друк. арк. 8,37  
Тираж 100 прим. Зам. № 51

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