

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА С.П. КОРОЛЕВА»
(САМАРСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

Р. В. ШАФИГУЛИН, К. А. КОПЫТИН, А. В. БУЛАНОВА

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Рекомендовано редакционно-издательским советом федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» в учебного пособия для обучающихся по основным образовательным программам высшего образования по направлению подготовки 04.03.01 Химия и специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия

САМАРА

Издательство Самарского университета

2023

УДК 544(075)+541.124(075)

ББК 24.5я7+24.54я7

ШЗ01

Рецензенты: д-р хим. наук, проф. С. В. Курбатова;

канд. хим. наук, доц. С. В. Востриков

Шафигулин, Роман Владимирович

ШЗ01 **Физическая химия. Химическая кинетика:** учебное пособие / *Р. В. Шафигулин, К. А. Копытин, А. В. Буланова.* – Самара: Издательство Самарского университета, 2023. – 105 с.

ISBN 978-5-7883-1856-1

В учебном пособии рассматриваются основные вопросы феноменологической химической кинетики в физической химии. Приведен кинетический анализ необратимых, обратимых, параллельных и цепных химических реакций. Рассмотрено влияние температуры на скорость химической реакции и способы определения энергии активации химического процесса. Особое внимание уделено физико-химическим методам определения констант скоростей реакций. В пособии глубоко рассматриваются способы определения порядка реакций с применением различных физико-химических методов (оптические, электрохимические и др.).

Предназначено для обучающихся по направлению подготовки 04.03.01 Химия и специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия.

УДК 544(075)+541.124(075)

ББК 24.5я7+24.54я7

ISBN 978-5-7883-1856-1

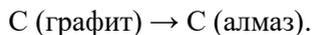
© Самарский университет, 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ГЛАВА 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЭМПИРИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ	4
Основные понятия и определения	7
ГЛАВА 2. КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОСТЫХ НЕОБРАТИМЫХ РЕАКЦИЙ	14
Реакции первого порядка	14
Реакции второго порядка	17
Реакции третьего порядка	20
Реакции n -го порядка	22
Реакции нулевого порядка	23
ГЛАВА 3. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРЯДКА И КОНСТАНТ СКОРОСТИ РЕАКЦИЙ ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ.....	24
ГЛАВА 4. КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЙ	33
Обратимые реакции первого порядка.....	33
Параллельные реакции первого порядка.....	37
Последовательные реакции первого порядка	39
ГЛАВА 5. ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ.....	52
ГЛАВА 6. ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ.....	60
ГЛАВА 7. НЕПРЕРЫВНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ РЕАКЦИЙ	67
ГЛАВА 8. РЕАКЦИИ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ	74
ГЛАВА 9. ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ.....	77
ГЛАВА 10. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ	83
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	103

ГЛАВА 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЭМПИРИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ

Физическая химия изучает химические системы с двух основных позиций – термодинамики и кинетики. Термодинамическое рассмотрение позволяет на основе изучения энергетических свойств системы и ее энтропии определить возможный конечный результат химического воздействия. При этом очень часто полученный вывод о возможности реакции не означает, что интересующая нас химическая реакция в действительности осуществится в рассматриваемых условиях. Рассмотрим процесс превращения одной кристаллической модификации углерода (графита) в другую его модификацию – алмаз:



При обычных условиях (298,15 К и 1 атм) графит устойчивее алмаза и возможно записать следующее неравенство химических потенциалов:

$$\mu_{\text{гр}} < \mu_{\text{ал}}.$$

Таким образом, этот процесс должен быть самопроизвольным. Однако на самом деле, как известно, это не так. Такое противоречие теоретических выводов и практических наблюдений связано с ограниченностью термодинамического метода, рассматривающего лишь начальное (графит) и конечное (алмаз) состояния системы. При обычных условиях мольная свободная энергия графита меньше свободной энергии алмаза. Эти энергетические соотношения можно пояснить графически (рис. 1.1).

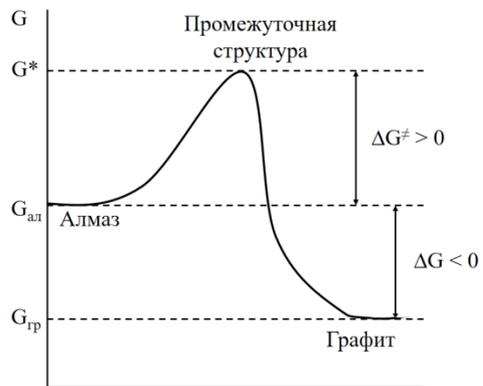
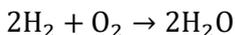


Рис. 1.1. Изменение мольной энергии Гиббса процесса перехода алмаза в графит при 298,15 К и 1 атм (произвольный масштаб)

Реальный процесс перекристаллизации, т.е. превращение кристаллической решетки типа алмаза в решетку типа графита, обязательно проходит через какие-то промежуточные стадии. Образование промежуточных структур, первоначально представляющих искаженную решетку алмаза, связано с затратой энергии, достигающей уровня G^\ddagger . Поэтому фактическое изменение энергии в процессе изобразится кривой с максимумом. Высота максимума по сравнению с энергией исходной конфигурации (алмаза) ΔG^\ddagger – свободная энергия активации. Таким образом, термодинамически возможный переход системы из начального состояния в конечное связан с преодолением энергетического барьера, затрудняющего реальное течение процесса, особенно при низких температурах. При более высоких температурах атомы в кристаллической решетке движутся интенсивнее и обладают большей избыточной энергией, что позволяет легче достичь промежуточной конфигурации – преодолеть энергетический барьер. Действительно, при достаточно высоких температурах алмаз самопроизвольно переходит в графит.

Таким образом показано, что термодинамика, не рассматривающая промежуточных состояний, ничего не может сказать о фактической реализуемости термодинамически возможного процесса. Термодинамика дает возможность судить, исходя из энергетических свойств системы и ее энтропии, о возможном конечном результате химического воздействия и о состоянии равновесия. Но она ничего не говорит о том, за какое время этот результат будет достигнут. Понятие «время» выпадает из избыточного термодинамического рассмотрения.

Можно привести большое количество примеров, когда термодинамически возможные химические процессы практически не совершаются из-за очень малых скоростей. Например, реакция взаимодействия водорода и кислорода



характеризуется большой убылью свободной энергии $-\Delta G_{298}^0 = -109,0$ ккал. При комнатной температуре равновесие этой реакции практически полностью сдвинуто в сторону образования воды. Но *гремучая смесь* может стоять сколь угодно долго без заметного образования воды – это связано с высоким энергетическим барьером и необходимостью большей затраты энергии на образование промежуточных стадий. При использовании катализатора (например, губчатая платина) реакция пойдет с очень большой скоростью, сопровождающаяся взрывом.

Таким образом показано, что изучение химических систем с одной лишь термодинамической точки зрения недостаточно. Важно их изучение с точки зрения скоростей процессов – т.е. с точки зрения кинетики. Кинетика позволяет проникнуть в механизм реакции, определить с большей или меньшей степенью надежности промежуточные ступени или стадии реакций на пути к конечному продукту.

Основные понятия и определения

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

$$\omega = \pm \frac{1}{V} \frac{dN}{dt}, \quad (1.1)$$

где $\frac{dN}{dt}$ – изменение количества данного вещества в системе в единицу времени, N – число молей вещества, t – время, V – объем системы.

Выражение (1.1) используют со знаком плюс, если скорость определяется по образующемуся в реакцию веществу, в противном случае – со знаком минус. Таким образом, скорость реакции всегда положительна. Выражение (1.1) является строгим определением скорости, пригодном в общем случае и для системы переменного объема. Однако часто пользуются более простым уравнением, пригодным для реакции в системе постоянного объема. Отношение $N/V = c$ – концентрация вещества; можно записать следующее выражение для скорости реакции:

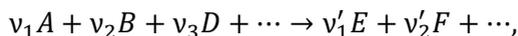
$$\omega = \pm \left(\frac{dc}{dt} \right)_V. \quad (1.2)$$

Уравнение (1.2) показывает, что скорость реакции (при постоянном объеме) представляет собой изменение концентрации данного вещества в единицу времени.

Соблюдая постоянство объема, можно еще более упростить выражение (1.2):

$$\omega = \pm \frac{dc}{dt}.$$

Если в системе протекает реакция с участием нескольких веществ, например, A, B, D, \dots , где $c_1, c_2, c_3, c'_1, c'_2$ текущие концентрации соответствующих веществ:



то для однозначного определения скорости достаточно следить за изменением концентрации какого-либо одного вещества. Изменения концентраций других участников реакции всегда можно найти по соотношениям стехиометрических коэффициентов v_i .

Так, например, скорость по веществу A можно записать как:

$$\omega = - \frac{dc_A}{dt}.$$

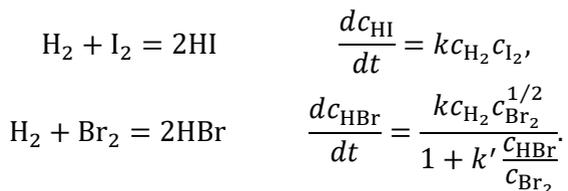
В свою очередь эта скорость связана со скоростями по другим веществам следующим соотношением:

$$\omega = - \frac{dc_A}{dt} = - \frac{v_1}{v_2} \cdot \frac{dc_B}{dt} = - \frac{v_1}{v_3} \cdot \frac{dc_D}{dt} = \dots = \frac{v_1}{v'_1} \cdot \frac{dc_E}{dt} = \dots.$$

Если температура системы поддерживается постоянной, то скорость реакции определяется концентрациями веществ, участвующих в реакции. В основном следует учитывать концентрации исходных для данной реакции веществ. Однако достаточно часто и концентрации продуктов влияют на скорость. Если продукты реакции ускоряют реакцию, то говорят об *автокатализе*, если же продукты тормозят реакцию, это процесс *автоингибирования*.

Если на скорость реакции влияет вещество, присутствующее в системе в неизменном количестве и не являющиеся непосредственно участником реакции, то такое вещество называют *катализатором*.

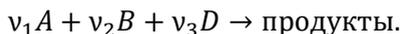
Математическую формулу, связывающую скорость с концентрациями, называют *уравнением скорости реакции* или *кинетическим уравнением*. Очень важно отметить, что в общем случае вид кинетического уравнения нельзя предсказать исходя из стехиометрического уравнения реакции. Например, реакции водорода с парами иода и брома выражаются одинаковыми стехиометрическими уравнениями, но кинетически уравнения для них совершенно различны:



Различия кинетических уравнений объясняется различиям механизмов реакций.

Основной закон кинетики (основной постулат химической кинетики) вытекает из большого числа экспериментальных данных и звучит следующим образом: *скорость элементарной химической реакции в каждый момент времени пропорциональна произведению текущих концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, стоящим перед этими реагентами в уравнении реакции*. В случае сложных реакций, протекающих в несколько стадий *скорость реакции в каждый момент времени пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в некоторые степени*.

Например, рассмотрим эмпирическое уравнение химической реакции:



Математическую формулировку основного закона можно представить в следующем виде:

$$\omega = - \frac{dc_A}{dt} = kc_A^p c_B^q c_D^r \dots$$

В этом уравнении коэффициент пропорциональности k – *константа скорости реакции* – не зависит от концентраций, очень различен для разных реакций и сильно зависит от температуры. **Физический смысл константы скорости – при $c_A = c_B = c_D = 1 \rightarrow \omega = k$.**

Таким образом, константа скорости реакции k численно равна скорости реакции при концентрациях реагирующих веществ, равных единице.

Константу скорости реакции k называют также, особенно в зарубежной литературе, *удельной скоростью реакции*.

Для реакций, подчиняющихся уравнению такого типа, можно ввести понятие общего *кинетического порядка* или *порядка реакции* – n . Общий порядок реакции n представляет собой сумму всех показателей степеней при концентрациях в выражении основного закона:

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

При изучении кинетики реакции обычно классифицируют по признаку кинетического порядка. Возможны следующие случаи:

нулевой порядок ($n=0$) – $\frac{dc}{dt} = k_0$;

первый порядок ($n=1$) – $\frac{dc}{dt} = k_1c$;

второй порядок ($n=2$) – $\frac{dc}{dt} = k_{II}c^2 = k_{II}c_1c_2$;

третий порядок ($n=3$) – $\frac{dc}{dt} = k_{III}c^3 = k_{III}c_1^2c_2 = k_{III}c_1c_2c_3$.

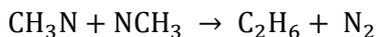
Общий порядок реакции выше третьего практически не встречается. Какой-либо показатель степени, взятый в отдельности, называется порядком реакции относительно данного вещества.

Иногда условия протекания реакции таковы, что концентрации одного или нескольких веществ остаются постоянными или приблизительно постоянными. Тогда соответствующие концентрационные множители можно включить в константу и кажущийся порядок реакции уменьшается. В таких случаях говорят о реакции псевдо n -го порядка. Примерами таких реакций могут служить каталитические реакции, когда концентрация катализатора постоянна, реакции в буферных растворах, поддерживающих приблизительное постоянство концентрации ионов водорода, и реакции, когда одно реагирующее вещество содержится в большом избытке по отношению к другим.

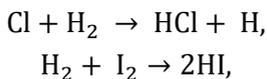
Показатели степеней p , q , r и т.д. могут быть положительные целые числа, дробные и иногда бывают даже отрицательные.

Иногда реакции первого, второго и третьего порядков называют соответственно моно-, би- и тримолекулярными реакциями. Однако это не совсем правильно, т.к. *молекулярность реакции* – число частиц, участвующих в одном элементарном реакционном акте. *Молекулярность*, таким образом, является понятием теоретическим, которое вводится после детального изучения кинетики, когда есть основания для суждения о механизме реакции. Численное значение *молекулярности* приписываемое данной реакции, может измениться с появлением более точных экспериментальных данных.

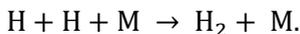
Вообще теоретическое понятие молекулярности можно применять только в случае простых элементарных реакций, т.е. когда имеется достаточно оснований считать реакцию протекающей в один элементарный акт. К числу элементарных реакций относится, например, разложение азотетана



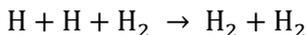
В элементарном акте участвует одна молекула – реакция мономолекулярна. Если в одном акте вступают в реакцию две молекулы:



то такие реакции являются бимолекулярными. При тримолекулярной реакции в одном элементарном акте участвуют три частицы (молекулы). Например, реакция рекомбинации атомов в молекулы являются тримолекулярной:



Здесь М – третья частица – в частном случае может быть молекулой водорода или любой другой частицей. Показано, что именно для таких элементарных реакций численные значения молекулярности и кинетического порядка совпадают. Таким образом, реакция типа



является и тримолекулярной и третьего порядка.

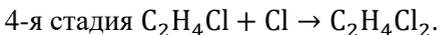
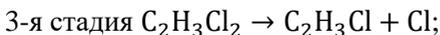
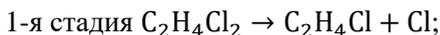
Однако большинство реакций не являются простыми, и порядок не совпадает с молекулярностью. Например, термическое разложение паров дихлорэтана представляется по анализу простой реакцией:



Первоначальное изучение кинетики реакции указывает на первый порядок, т.е. кинетическое уравнение можно представить в следующем виде:

$$-\frac{dc}{dt} = k_1 c_{\text{дихлорэтан}}.$$

Однако эта реакция не является мономолекулярной, так как более детальное изучение кинетики показало, что она протекает в несколько стадий:

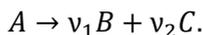


Видно, что первая и третья стадии характеризуются мономолекулярными механизмами, а вторая и четвертая – бимолекулярный механизм. Поэтому, говорить о молекулярности реакции разложения дихлорэтана в целом нельзя. Но можно говорить о ее опытном первом кинетическом порядке.

ГЛАВА 2. КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОСТЫХ НЕОБРАТИМЫХ РЕАКЦИЙ

Реакции первого порядка

Рассмотрим уравнение реакции первого порядка в общем виде:



Пусть a – число молей вещества A в начальный момент времени $t = 0$, x – число молей вещества A , превратившегося к моменту времени t . Используя основной постулат химической кинетики и понятия скорости реакции, можно записать следующее выражение:

$$\omega = -\frac{1}{V} \frac{d(a-x)}{dt} = k \frac{(a-x)}{V},$$

где $(a-x)$ – число молей вещества A , оставшегося к моменту времени t ; V – объем системы; $\frac{a-x}{V} = c$ – текущая концентрация вещества A .

После преобразований можно записать более простой вид кинетического уравнения:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x). \quad (2.1)$$

Разделяя в уравнении (2.1) переменные и интегрируя в пределах $0-x$ и $0-t$

$$\frac{dx}{a-x} = k dt ,$$

$$\int_0^x \frac{d\xi}{a-\xi} = k \int_0^t d\tau ,$$

получим следующие уравнения:

$$\ln \frac{a}{a-x} = kt,$$

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}. \quad (2.2)$$

Из формулы (2.2) видно, что размерность константы скорости реакции первого порядка выражается через обратное время:

$$[k] = \text{время}^{-1} = (\text{с}^{-1}, \text{мин}^{-1}, \text{ч}^{-1}).$$

В зависимости от используемых единиц измерения времени значения константы скорости реакции численно будут различаться. Например:

$$k (\text{ч}^{-1}) = \frac{1}{60} k (\text{мин}^{-1}) = \frac{1}{3600} k (\text{с}^{-1}).$$

Так как в формулу (2.2) входит отношение количеств (или концентраций) a и $a-x$, то значение k не изменится, если это отношение заменить отношением числа молекул или других величин, пропорциональных числам молей. Следовательно, формулу (2.2) можно записать в следующем виде:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} = \frac{1}{t} \ln \frac{N_0}{N} = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c},$$

где c – текущая концентрация вещества A ; N_0 – исходное число молекул вещества A ; N – текущее число молекул A .

Потенцирование уравнения (2.2) приводит к экспоненциальной зависимости количеств прореагировавшего и непрореагировавшего вещества A от времени:

$$x = a(1 - e^{-kt}),$$
$$a - x = ae^{-kt}.$$

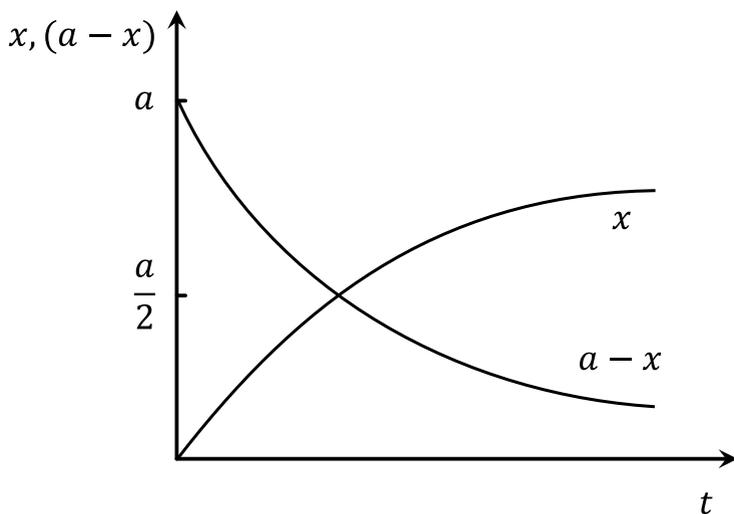


Рис. 2.1. Зависимость $a - x$ и x от времени в реакциях первого порядка

На рисунке 2.1 изображены зависимости $a - x$ и x от времени. Время $\tau_{1/2}$, по достижении которого прореагирует половина исходного количества вещества A , называют временем полупревращения вещества или (в случае реакции первого порядка) периодом полураспада вещества A . Время полураспада для реакции первого порядка равно:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}.$$

Видно, что в реакциях первого порядка время полупревращения не зависит от количества (концентрации) исходного вещества.

Обратная величина константы скорости реакции первого порядка имеет смысл средней продолжительности жизни молекул A .

Примерами необратимых реакций первого порядка являются все реакции радиоактивного распада, реакции изомеризации молекул, разложения некоторых сложных молекул в газовой фазе (N_2O_5 , CH_3OCH_3 , $CH_3N = NCH_3$ и т.п.), некоторые реакции в растворе – инверсия сахарозы, гидролиз сложных эфиров в присутствии сильных кислот как катализаторов.

Примечание: реакции, подобные рассмотренным в растворах, часто называют реакциями псевдопервого порядка из-за того, что в них истинный второй порядок снижен благодаря значительному избытку одного из реагентов (воды или другого растворителя), концентрация которого практически не меняется в ходе реакции и порядок реакции определяют по одному из реагентов.

Реакции второго порядка

Рассмотрим реакцию второго порядка



На основании основного постулата химической кинетики можно записать следующее выражение:

$$\omega = k(a - x)(b - x),$$

где a и b начальные концентрации A и B ; x – текущая концентрация C или D . Разделим переменные и проинтегрируем левую часть этого уравнения методом неопределенных коэффициентов, для чего представим дробь $\frac{1}{(a-x)(b-x)}$ в виде суммы двух дробей:

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = kdt, \quad (2.3)$$

$$\frac{1}{(a-x)(b-x)} = \frac{A}{a-x} + \frac{B}{b-x}$$

или

$$\frac{1}{(a-x)(b-x)} = \frac{Ab + aB - (A+B)x}{(a-x)(b-x)}. \quad (2.4)$$

Сопоставляя числители слева и справа в этом уравнении, получим:

$$A + B = 0, \text{ или } A = -B;$$

$$Ab + aB = 1, B = 1/(a-b), A = -1/(a-b).$$

Подставим эти значения A и B в уравнения (2.3) и (2.4) и, интегрируя последнее, получим:

$$\int_0^x \frac{d\xi}{(a-\xi)(b-\xi)} = -\frac{1}{a-b} \int_0^x \frac{d\xi}{a-\xi} + \frac{1}{a-b} \int_0^x \frac{d\xi}{b-\xi} =$$

$$= \frac{1}{a-b} \left[-\ln \frac{a}{a-x} + \ln \frac{b}{b-x} \right]$$

и

$$\frac{1}{a-b} \ln \left[\frac{b(a-x)}{a(b-x)} \right] = kt,$$

откуда

$$k = \frac{1}{t(a-b)} \ln \left[\frac{b(a-x)}{a(b-x)} \right]. \quad (2.5)$$

Из формулы (2.5) видно, что размерность константы следующая:

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

В зависимости от используемых единиц измерения времени (с, мин и т.п.) и концентраций (моль/л, молекул/см³ и т.п.) численные значения одних и тех же констант скорости реакций второго порядка будут различаться и иногда на несколько порядков. Например, константы скорости газовых реакций, выражаемые обычно в см³/(молекула·с), отличаются на 22 порядка от тех же констант скорости реакций, выраженных в л/(моль·мин):

$$\begin{aligned} k \left(\frac{\text{см}^3}{\text{молекула} \cdot \text{с}} \right) &= \frac{6 \cdot 10^{23} \cdot 60}{1000} k \left(\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{мин}} \right) = \\ &= 3,6 \cdot 10^{22} k \left(\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{мин}} \right). \end{aligned}$$

Если вещества A и B взяты в равных количествах или реакция идет с участием молекул только одного вещества, то при постоянстве объема удобно в качестве переменной использовать текущую концентрацию исходных веществ $[A] = [B] = c$ и рассматривать кинетическое уравнение:

$$-\frac{dc}{dt} = kc^2.$$

Константа скорости рассчитывается по следующим уравнениям:

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right),$$
$$k = \frac{1}{t} \frac{c_0 - c}{c_0 c}.$$

Период полупревращения рассчитывается по следующему уравнению:

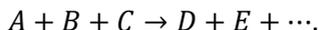
$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k c_0}.$$

Время полупревращения для реакции второго порядка зависит от начальных концентраций реагирующих веществ.

По типу необратимых реакций второго порядка протекает большое число гомогенных реакций в газовой фазе и в растворе.

Реакции третьего порядка

Рассмотрим наиболее простой случай таких реакций, когда все вещества взяты в равных количествах (числа молей) и реагируют в эквивалентных соотношениях:



Скорость такой реакции может быть записана в следующем виде:

$$\omega = -\frac{1}{V} \frac{d(a-x)}{dt} = k' \left(\frac{a-x}{V} \right)^3,$$
$$-\frac{dc}{dt} = kc^3. \quad (2.6)$$

После разделения переменных в уравнении (2.6) и его интегрирования получим:

$$-\frac{dc}{c^3} = kdt,$$
$$k = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2} \right) \quad (2.7)$$

или

$$k = \frac{1}{2t} \left(\frac{c_0^2 - c^2}{c_0^2 c^2} \right).$$

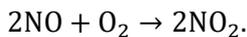
Из уравнения (2.7) видно, что размерность константы скорости реакции третьего порядка выражается:

$$[k] = \text{время}^{-1} \cdot \text{концентрация}^{-2}.$$

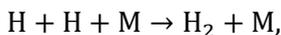
Выражение для времени полупревращения в реакциях третьего порядка имеет следующий вид:

$$\tau_{1/2} = \frac{3}{2kc_0^2}.$$

Реакций третьего порядка между молекулами известно очень мало. Например, это реакции взаимодействия оксида азота (II) с кислородом, водородом или с галогенами:



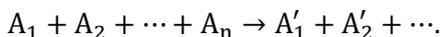
Широко распространены реакции рекомбинации свободных атомов и радикалов в газовой фазе в присутствии третьей частицы, например:



идущие по третьему порядку.

Реакции n -го порядка

Хотя реакции более высокого порядка, чем третий, практически не встречаются, в общем случае можно получить выражения для константы скорости и времени полупревращения в реакции n -го порядка. Пусть все вещества взяты в равных количествах (числа молей) и реагируют в эквивалентных соотношениях:



Кинетическое уравнение имеет следующий вид:

$$-\frac{dc}{dt} = kc^n. \quad (2.8)$$

Разделяя переменные в уравнении (2.8), и интегрируя, найдем выражение для константы скорости:

$$-\frac{dc}{c^n} = kdt,$$
$$k = \frac{1}{t(n-1)} \left(\frac{1}{c^{n-1}} - \frac{1}{c_0^{n-1}} \right).$$

Время полупревращения в реакциях n -го порядка рассчитывается по формуле:

$$\tau_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k (n - 1) c_0^{n-1}}.$$

Реакции нулевого порядка

Константа скорости для реакций нулевого порядка рассчитывается по следующему уравнению:

$$k = \frac{c_0 - c}{t}.$$

Размерность константы скорости следующая:

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

Время полупревращения для реакции нулевого порядка:

$$\tau_{1/2} = \frac{c_0}{2k}.$$

Нулевой порядок по веществу встречается в гетерогенных реакциях и в реакциях с нетермической активацией.

ГЛАВА 3. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРЯДКА И КОНСТАНТ СКОРОСТИ РЕАКЦИЙ ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ

В случае простых реакций возможны лишь целочисленные порядки, в то время как для сложных возможны и дробные. В сложных реакциях константы скорости будут некоторыми эффективными величинами, зависящими от констант скорости элементарных стадий.

Рассмотрим основные методы определения констант скорости и порядка реакции.

К группе *интегральных методов* определения порядка реакции относятся все методы, основанные на использовании интегральных форм кинетических уравнений соответствующих порядков. При этом можно воспользоваться различными приемами.

1. Один из них заключается в опробовании уравнений, отвечающих первому, второму, третьему порядку реакции. В эти уравнения подставляются опытные данные, то есть значения концентраций и соответствующее им время, прошедшее от начала реакции. Например, исследуя какую-нибудь реакцию, сначала предполагаем, что эта реакция первого порядка и исследуем соответствующее кинетическое уравнение для первого порядка. Если величина константы скорости, рассчитанная по этому уравнению, остается постоянной, то выбор сделан правильно – исследуемая реакция отвечает первому порядку. В противном случае испытывают пригодность уравнений второго порядка, третьего и т.д. Если же ни одно из уравнений не подходит, то это значит, что реакция идет более сложным путем. Наряду с алгебраической интерпретацией этот способ имеет и графическое решение, состоящие в построении экспериментальной зависимости $c = f(t)$ в определен-

ной системе координат, наличие линейности в которой подтверждает правильность выбора порядка (рисунки 3.1-3.3).

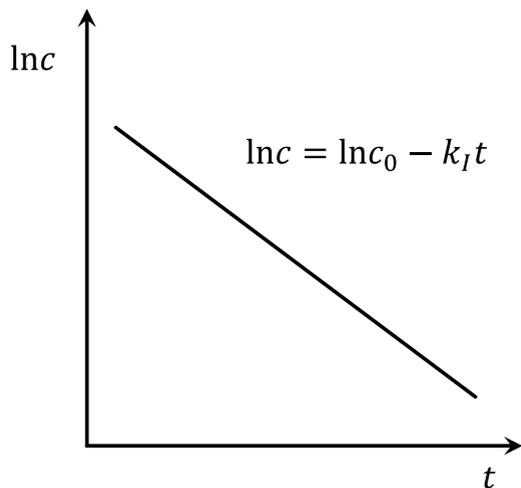


Рис. 3.1. Зависимость $c = f(t)$ в координатах кинетического уравнения первого порядка

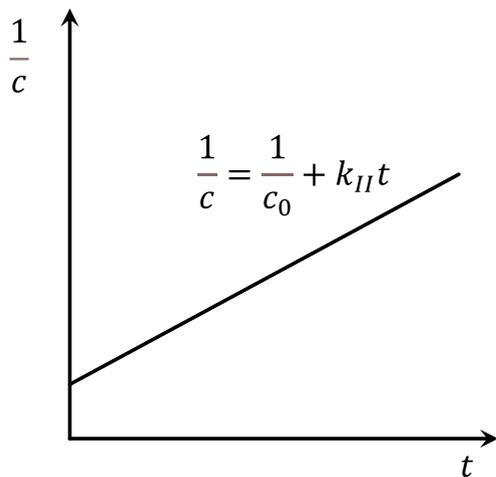


Рис. 3.2. Зависимость $c = f(t)$ в координатах кинетического уравнения второго порядка

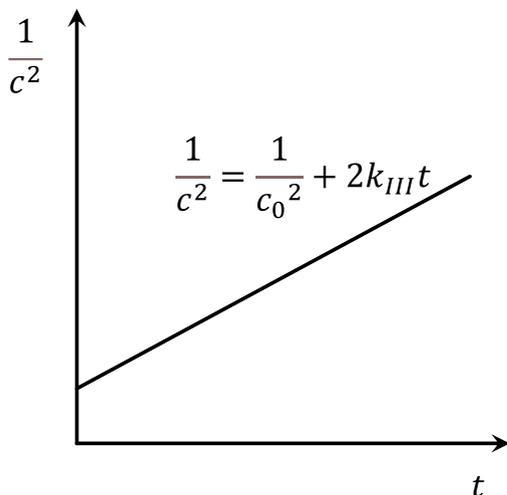


Рис. 3.3. Зависимость $c = f(t)$ в координатах кинетического уравнения третьего порядка

2. Способ Оствальда-Нойеса. Способ основан на исследовании соотношений между начальной концентрацией исходного вещества (c_0) и временем превращения (τ_λ) определенной его доли (λ) в продукт:

$$k\tau_\lambda = \frac{1}{(n-1)c_0^{n-1}} \left(\frac{1}{\lambda^{n-1}} - 1 \right),$$

где n – порядок реакции по веществу.

Возможны графическая и алгебраическая интерпретация способа. В первом случае строится зависимость в координатах $\lg\tau_\lambda - \lg c_0$ (рисунок 3.4). Тангенс угла наклона анализируемой прямой, равен $n - 1$.

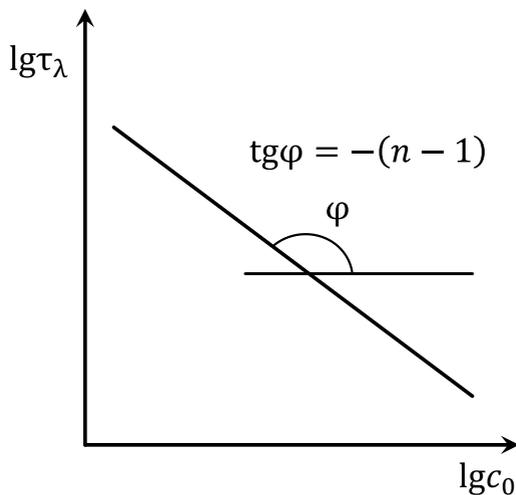


Рис. 3.4. Графическая интерпретация способа Оствальда-Нойеса

В аналитической интерпретации метода Оствальда-Нойеса для вычисления порядка реакции используют уравнение:

$$n = \frac{\lg \left(\frac{\tau_2}{\tau_1} \right)^\lambda}{\lg \frac{c_{0(1)}}{c_{0(2)}}} + 1.$$

Нужны экспериментальные данные минимум для двух измеренных значений времени превращения определенной доли исходного вещества в продукт при двух различных начальных концентрациях.

3. Определение порядка реакции по периоду полураспада (метод Раковского) является частным случаем вышеупомянутого способа:

$$\tau_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k_n c_0^{n-1} (n-1)} \text{ при } \lambda = 2.$$

Для реакций первого порядка время полураспада не зависит от начальной концентрации исходного вещества ($\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_I}$), для реакции второго порядка $\tau_{1/2}$ обратно пропорционально первой степени концентрации, для третьего порядка – обратно пропорционально второй степени концентрации. На основании этих соображений порядок реакции в случае необратимых реакций I и II порядков может быть установлен только по одному виду экспериментальной зависимости $c_{\text{исх}}$ от времени (рисунки 3.5 и 3.6).

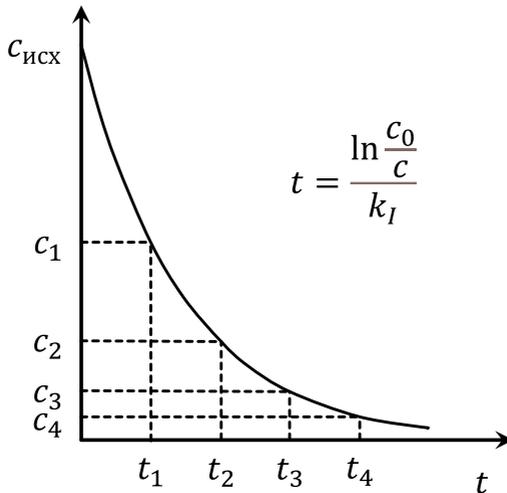


Рис. 3.5. Графическая зависимость, характеризующая реакцию первого порядка

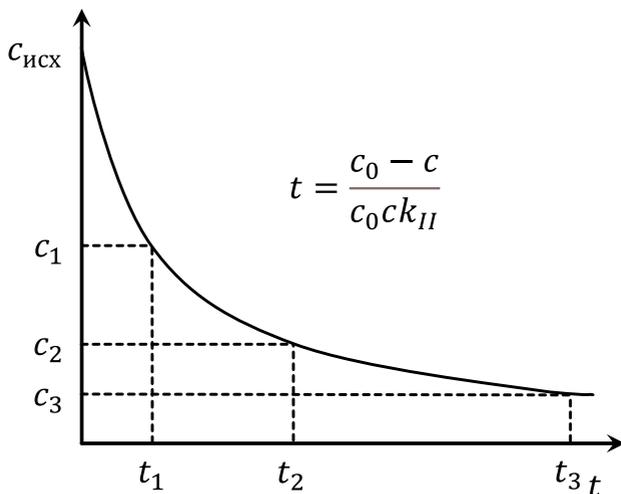


Рис. 3.6. Графическая зависимость, характеризующая реакцию второго порядка

Дифференциальный метод определения порядка реакции был впервые предложен Вант-Гоффом. Этот метод основан на исследовании логарифмической формы уравнения $\omega = k^* c_B^n$

$$\lg \omega = \lg k^* + n \lg c_B.$$

Из представленного уравнения видно, что порядок реакции можно определить при анализе начальных скоростей реакции, соответствующих различным начальным концентрациям реагента (рисунок 3.7).

Зависимость в координатах $\lg \omega - \lg c_0$ имеет вид прямой линии с тангенсом угла наклона, численно равным порядку реакции (рисунок 3.8).

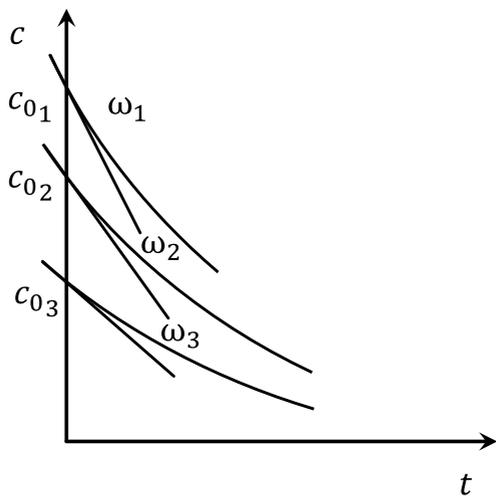


Рис. 3.7. Начальные участки кинетических кривых при различных начальных концентрациях

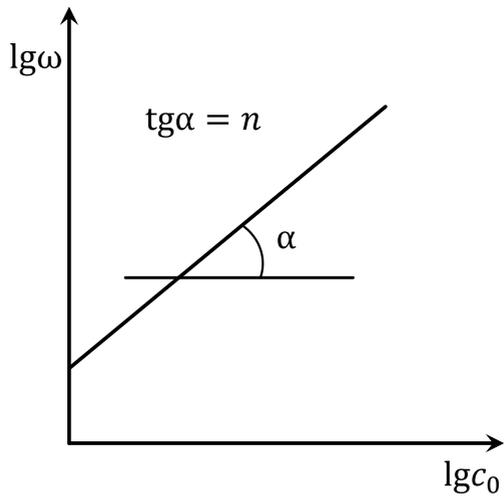


Рис. 3.8. Определение порядка реакции при различных начальных концентрациях реагента

Порядок реакции можно приблизительно оценить аналитически по уравнению:

$$n = \frac{\lg \frac{\omega_1}{\omega_2}}{\lg \frac{c_{0(1)}}{c_{0(2)}}}$$

Порядок реакции дифференциальным способом может быть определен при наличии одной полной кинетической кривой (рисунок 3.9).

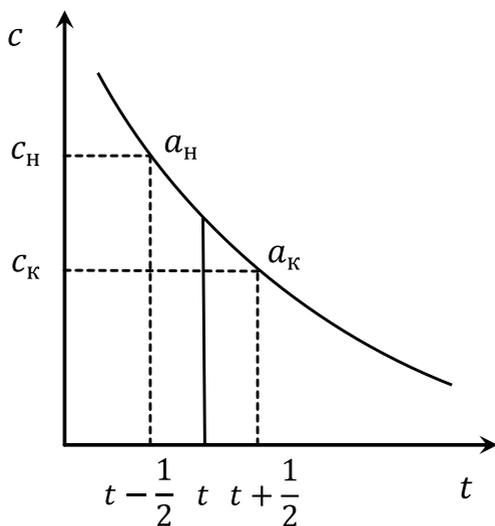


Рис. 3.9. Определение порядка реакции по полной кинетической кривой методом конечных разностей

Скорость реакции непрерывно меняется и в каждый момент времени t_i скорость реакции равна тангенсу угла наклона касательной в точке, отвечающей выбранному отрезку времени. Точное построение касательной к определенной точке кривой довольно трудоемкий и сложный процесс, и чтобы избежать его исполь-

зуют метод конечных разностей, согласно которому принимают $\omega = -\frac{\Delta c}{\Delta t}$. При определении этой величины для любого момента времени t нужно взять по оси времени точки $t - 1/2$ и $t + 1/2$ и провести прямые, параллельные оси ординат, которые пересекут кривую в точках a_n и a_k , соответствующих значениям концентраций c_n и c_k .

Приближенное значение скорости реакции ω в момент времени t рассчитывают по следующей формуле:

$$\omega_1 = -\frac{\Delta c}{\Delta t} = -\frac{[C]_k - [C]_n}{(t_1 + 1/2) - (t_1 - 1/2)} = c_n - c_k.$$

Концентрация, соответствующая t_1 , равна c_1 . Аналогично находят значения ω_2 , ω_3 , отвечающие концентрациям c_2 , c_3 и т.д. Для определения n необходимо решить совместно полученный ряд уравнений:

$$\lg \omega_1 = \lg k + n \lg c_1;$$

$$\lg \omega_2 = \lg k + n \lg c_2;$$

$$\lg \omega_3 = \lg k + n \lg c_3$$

и т.д. Возможно алгебраическое и графическое решение данной задачи.

ГЛАВА 4. КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЙ

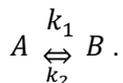
Реакции называются сложными, если расхождение исходных веществ и образование продуктов реакции происходят в несколько элементарных стадий, протекающих одновременно или последовательно. При этом некоторые стадии происходят с участием веществ, не являющихся ни исходными веществами, ни продуктами реакции (промежуточные вещества).

При кинетическом анализе сложных реакций применяют принцип независимости, который можно сформулировать следующим образом: «если в системе протекает одновременно несколько простых реакций, то основной постулат применяется к каждой из них так, как если бы данная реакция было единственной».

Этот принцип не является общим, так как существуют сложные реакции, например сопряженные реакции, в которых одни простые реакции существенно влияют на протекание других реакций. Вместе с тем для большинства других типов сложных реакций (обратимых, параллельных и последовательных) этот принцип наряду с основным постулатом и принципом стационарных концентраций позволяет решать системы кинетических уравнений реакций, протекающих по сложному механизму.

Обратимые реакции первого порядка

Рассмотрим простой тип обратимой реакции первого порядка:



Пусть a и b исходная концентрация в начальный момент времени вещества A и B соответственно. Согласно основному постулату химической кинетики можно записать следующие уравнения:

$$\omega = -\frac{1}{V} \frac{d(a-x)}{dt} = k_1 \frac{a-x}{V} - k_2 \frac{b+x}{V},$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_2(b+x). \quad (4.1)$$

Преобразуем правую часть уравнения (4.1):

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 a - k_2 b) - (k_1 - k_2)x =$$

$$= (k_1 + k_2) \left(\frac{k_1 a - k_2 b}{k_1 + k_2} - x \right). \quad (4.2)$$

При достижении равновесия скорости прямой и обратной реакций становятся одинаковыми и можно записать следующее равенство:

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2) \left(\frac{k_1 a - k_2 b}{k_1 + k_2} - x \right) = 0.$$

При $t \rightarrow \infty$ x стремится к равновесному значению, которое обозначается x_∞ и рассчитывается по следующему уравнению:

$$x_\infty = \frac{k_1 a - k_2 b}{k_1 + k_2}. \quad (4.3)$$

Учитывая уравнение (4.3), кинетическое уравнение (4.2) преобразуется в следующий вид:

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2)(x_\infty - x). \quad (4.4)$$

Интегрируя уравнение (4.4), можно получить следующие уравнения:

$$\ln \frac{x_\infty - x}{x_\infty} = -(k_1 + k_2)t,$$

$$x = x_\infty(1 - e^{-(k_1 + k_2)t}).$$

Концентрации вещества A и B в любой момент времени можно рассчитать по следующим формулам:

$$[A] = a - x = a - x_\infty(1 - e^{-(k_1 + k_2)t}),$$

$$[B] = b + x = b + x_\infty(1 - e^{-(k_1 + k_2)t}).$$

На рисунке 4.1 изображены временные зависимости $(a - x)$ и $(b + x)$ для разных (высоких и низких) значений x_∞ .

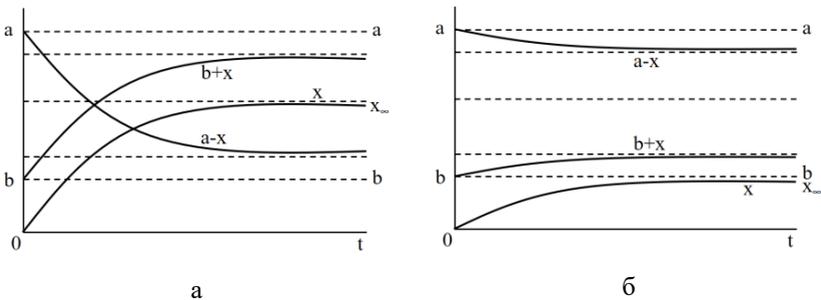


Рис. 4.1. Зависимость $(a - x)$, $(b + x)$ и x от времени в обратимых реакция первого порядка: а – при высоких значениях x_∞ ;
б – при низких значениях x_∞

В момент равновесия можно записать следующее равенство:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{b + x_\infty}{a - x_\infty}.$$

На основании закона действующих масс можно записать следующее выражение:

$$K_c = \left(\frac{[B]}{[A]} \right)_{\text{равн}} = \frac{k_1}{k_2}.$$

Сумму констант скоростей обратимой реакции первого порядка в любой момент времени можно рассчитать по формуле:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{x_\infty - x}{x_\infty}.$$

Зная константу равновесия, можно рассчитать константы k_1 и k_2 по следующим формулам:

$$k_1 = \frac{K_c}{t(K_c + 1)} \ln \frac{x_\infty}{x_\infty - x},$$
$$k_2 = \frac{1}{t(K_c + 1)} \ln \frac{x_\infty}{x_\infty - x}.$$

Все вышеприведенные формулы используются для обратимых реакций с учетом равновесия. Если же состояние равновесия в системе не достигнуто, то для расчета констант скорости обратимых реакций первого порядка применяют следующий набор формул:

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2)(L - x),$$

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{L}{L - x},$$

$$k_1 = \frac{K_c}{t(K_c + 1)} \ln \frac{L}{L - x},$$

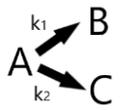
$$k_2 = \frac{1}{t(K_c + 1)} \ln \frac{L}{L - x},$$

$$L = \frac{k_1 a - k_2 b}{k_1 + k_2}.$$

Многие реакции в растворах, особенно реакции изомеризации, протекают как обратимые реакции первого порядка.

Параллельные реакции первого порядка

Рассмотрим параллельные реакции первого порядка – разложение вещества A с образованием веществ B и C :



Согласно основному постулату химической кинетики скорость реакции можно определить по следующим уравнениям:

$$\omega = -\frac{1}{V} \frac{d(a-x)}{dt} = (k_1 + k_2) \frac{a-x}{V},$$

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2)(a-x).$$

Сумму констант для вышеприведенной параллельной реакции можно рассчитать по следующей формуле:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}.$$

Концентрацию вещества A в любой момент времени степень превращения можно рассчитать по следующим формулам:

$$\begin{aligned} [A] &= a - x = ae^{-(k_1+k_2)t}, \\ x &= a(1 - e^{-(k_1+k_2)t}). \end{aligned}$$

Кинетические уравнения для превращения веществ B и C записываются следующим образом:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1(a-x), \quad (4.5)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2(a-x). \quad (4.5a)$$

Найдем отношение уравнений (4.5) и (4.5a) и после интегрирования получим следующее равенство:

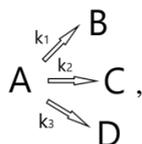
$$\frac{[B]}{[C]} = \frac{k_1}{k_2}.$$

Концентрации продуктов реакции B и C в любой момент времени можно найти по формулам:

$$[B] = \frac{k_1}{k_1 + k_2} x = \frac{ak_1}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1+k_2)t}),$$

$$[C] = \frac{k_2}{k_1 + k_2} x = \frac{ak_2}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1 + k_2)t}).$$

Нетрудно показать, что для трех параллельных реакций первого порядка типа:



выражение для суммы констант скорости реакции будет иметь следующий вид:

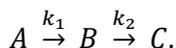
$$k_1 + k_2 + k_3 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x}.$$

Отношение концентраций продуктов реакции в любой момент времени t будет равно отношению констант скорости соответствующих реакций:

$$[B] : [C] : [D] = k_1 : k_2 : k_3.$$

Последовательные реакции первого порядка

Последовательные реакции относятся к часто встречающимся типам сложных реакций, в которых продукты реакции образуются через промежуточные соединения. Рассмотрим сложную реакцию, состоящую из двух последовательных реакций первого порядка:



Обозначим текущие концентрации веществ A , B и C через x , y и z соответственно. Используя основной постулат химической кинетики, можно записать следующие кинетические уравнения для скоростей реакции всех веществ, участвующих в вышеприведенной реакции:

$$-\frac{dx}{dt} = k_1x,$$

$$\frac{dy}{dt} = k_1x - k_2y, \quad (4.6)$$

$$\frac{dz}{dt} = k_2y. \quad (4.7)$$

Для решения этих дифференциальных уравнений нужно выбрать начальные условия: $t = 0, x = a, y = 0, z = 0$. На основании этих условий получим:

$$x = ae^{-k_1t}. \quad (4.8)$$

Подставим уравнение (4.8) в (4.6) и после преобразования получим следующее дифференциальное уравнение:

$$\frac{dy}{dt} + k_2y = k_1ae^{-k_1t}. \quad (4.9)$$

Общее решение линейного дифференциального уравнения представляется суммой общего решения однородного уравнения $\frac{dY}{dt} + k_2Y = 0$ и частного решения неоднородного уравнения $y = Y + \bar{y}$. Общее решение уравнения (4.9) будет следующим:

$$y = \alpha e^{-k_2t} + \frac{k_1a}{k_2 - k_1} e^{-k_1t}.$$

При использовании начальных условий постоянная интегрирования равна:

$$\alpha = -\frac{k_1 a}{k_2 - k_1}. \quad (4.10)$$

С учетом (4.10) концентрацию вещества B можно рассчитать по следующей формуле:

$$y = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}). \quad (4.11)$$

Подставляя уравнение (4.10) в уравнение (4.7) и интегрируя полученное выражение, получим уравнение для расчета концентрации вещества C :

$$\begin{aligned} z &= \int_0^t k_2 y d\tau = \frac{k_1 k_2 a}{k_2 - k_1} \left[\int_0^t e^{-k_1 \tau} d\tau - \int_0^t e^{-k_2 \tau} d\tau \right] = \\ &= \frac{k_1 k_2 a}{k_2 - k_1} \left[-\frac{1}{k_1} e^{-k_1 \tau} + \frac{1}{k_2} e^{-k_2 \tau} \right]_0^t \\ z &= a \left[1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right]. \end{aligned}$$

На рисунке 4.2 показаны зависимости x , y и z от времени.

Из рисунка 4.2 видно, что концентрация промежуточного вещества B проходит через максимум. Продифференцируем уравнение (4.11) и приравняем производную нулю:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} (-k_1 e^{-k_1 t} + k_2 e^{-k_2 t}) = 0.$$

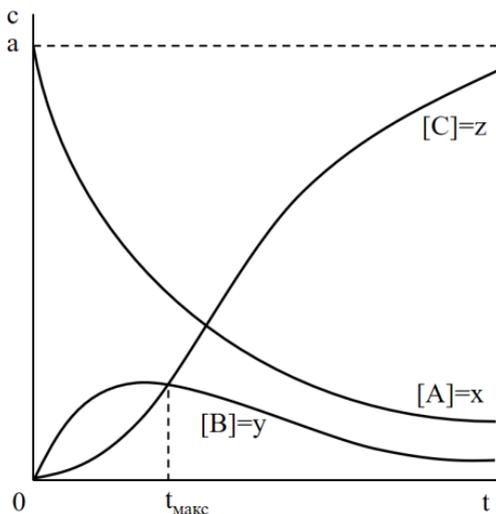


Рис. 4.2. Зависимость x , y и z от времени в последовательных реакциях первого порядка

Это условие возможно, если выполняется равенство:

$$k_1 e^{-k_1 t} = k_2 e^{-k_2 t}. \quad (4.12)$$

Логарифмируя уравнение (4.12) и решая его относительно t , получим выражение:

$$t_{\text{макс}} = \frac{\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right)}{k_2 - k_1}.$$

Для определения $y_{\text{макс}}$ используется выражение:

$$y_{\text{макс}} = a \left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{-\frac{k_2/k_1}{k_2/k_1 - 1}} = a \gamma^{\gamma/(1-\gamma)}.$$

Рассмотрим два граничных условия:

$$\begin{cases} \gamma \rightarrow \infty; \lim y_{\max} = 0 \\ \gamma \rightarrow 0; \lim y_{\max} = a \end{cases}$$

Вывод: если скорость образования промежуточного продукта значительно больше скорости его расхода, то y_{\max} приближается к концентрации исходного вещества. Если же скорость образования промежуточного вещества мала по сравнению со скоростью его расхода, то y_{\max} близка к нулю.

Для точки перегиба можно записать следующее равенство:

$$t_{\text{пер}} = t_{\text{макс}} = \frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2 - k_1} = \frac{\ln \gamma}{k_1(\gamma - 1)}$$

Рассмотрим предел $t_{\text{макс}} = t_{\text{пер}}$ при $\gamma \rightarrow \infty$. Чтобы разрешить неопределенность $\frac{\infty}{\infty}$, воспользуемся правилом Лопиталя:

$$\lim_{\gamma \rightarrow \infty} t_{\text{макс}} = \lim_{\gamma \rightarrow \infty} \frac{\ln \gamma}{k_1(\gamma - 1)} = \lim_{\gamma \rightarrow \infty} \frac{1}{k_1 \gamma} = 0.$$

Максимум концентрации промежуточного продукта B с возрастанием отношения констант k_2/k_1 не только уменьшается, но и смещается к началу координат. При $k_2 \gg k_1$ справедливо уравнение:

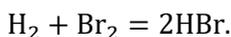
$$y = \frac{k_1 a}{k_2} e^{-k_1 t}.$$

Отношение между текущими концентрациями B и A равно:

$$\frac{[B]}{[A]} = \frac{y}{x} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{\tau_{1/2(2)}}{\tau_{1/2(1)}}, \quad (4.13)$$

где $\tau_{1/2(1)}$ и $\tau_{1/2(2)}$ – периоды полупревращения веществ A и B .
Выражение (4.13) получило название векового равновесия.

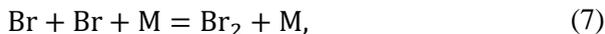
Метод стационарных концентраций Боденштейна широко применяется при вычислении концентраций промежуточных продуктов, констант скоростей сложных реакций, а также для подтверждения предложенного механизма реакции. Классическим примером является изучение механизма реакции образования бромистого водорода. Реакция следующая:



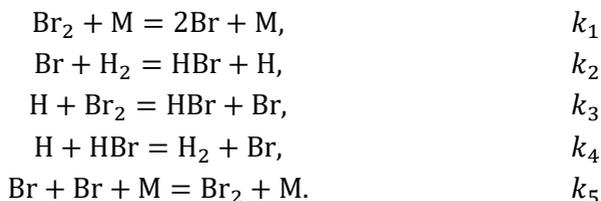
Реакция описывается следующим кинетическим уравнением:

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + k' \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}. \quad (4.14)$$

Для этой реакции можно предположить следующие стадии:



Однозначной реакцией является только реакция зарождения цепи (1). Что касается реакций продолжения (2-5) и обрыва цепи (6-8), то здесь возможны разные варианты. Рассмотрим наиболее вероятный:



Считая промежуточными веществами (интермедиатами) H и Br применим метод Боденштейна.

Запишем кинетическое выражение для скорости изменения концентрации бромоводорода с учетом всех элементарных реакций:

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_2[\text{Br}][\text{H}_2] + k_3[\text{H}][\text{Br}_2] - k_4[\text{H}][\text{HBr}]. \quad (4.15)$$

С учетом стационарности концентраций H и Br можно записать равенство:

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = k_2[\text{Br}][\text{H}_2] - k_3[\text{H}][\text{Br}_2] - k_4[\text{H}][\text{HBr}] = 0; \quad (4.16)$$

$$\begin{aligned}
 \frac{d[\text{Br}]}{dt} = 2k_1[\text{Br}_2][\text{M}] + k_4[\text{H}][\text{HBr}] - k_2[\text{Br}][\text{H}_2] + \\
 + k_3[\text{H}][\text{Br}_2] - 2k_5[\text{M}][\text{Br}]^2 = 0.
 \end{aligned} \quad (4.16a)$$

Из (4.16) и (4.16a) выводим следующие равенства:

$$[\text{Br}] = \left[\frac{k_1}{k_5} [\text{Br}_2] \right]^{1/2}; \quad (4.17)$$

$$[\text{H}] = \frac{k_2 [\text{H}_2] \left[\frac{k_1}{k_5} [\text{Br}_2] \right]^{1/2}}{k_3 [\text{Br}_2] + k_4 [\text{HBr}]} \quad (4.17a)$$

Подставив (4.17) и (4.17a) в уравнение (4.15), получаем:

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{2k_2 k_3 [\text{H}_2] [\text{Br}_2] \left[\frac{k_1}{k_5} [\text{Br}_2] \right]^{1/2}}{k_3 [\text{Br}_2] + k_4 [\text{HBr}]} \quad (4.18)$$

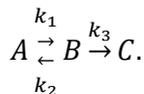
Поделим (4.18) на $k_3 [\text{Br}_2]$:

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{2k_2 \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} [\text{Br}_2]^{1/2} [\text{H}_2]}{1 + \frac{k_4 [\text{HBr}]}{k_3 [\text{Br}_2]}} = \frac{k [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + k' \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}} \quad (4.19)$$

Таким образом, уравнение (4.19) с точностью до констант соответствует уравнению (4.14).

*Применение принципа Боденштейна
для сложных последовательных реакций*

Последовательные реакции могут включать обратимые стадии. В наиболее простом случае



Кинетические уравнения для такой реакции:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] - k_3[C],$$
$$\frac{d[C]}{dt} = k_3[B].$$

Решение вышеприведенной системы дифференциальных уравнений упрощается при условии применения квазистационарного приближения:

$$\frac{d[B]}{dt} \approx 0,$$
$$k_1[A] = (k_2 + k_3)[B]_{\text{стац.}},$$
$$\omega_{\text{реакции}} = k_3[B]_{\text{стац.}} = \frac{k_1 k_3 [A]}{k_2 + k_3}.$$

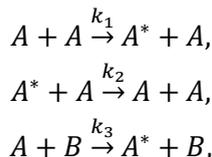
*Применение принципа Боденштейна
на примере некоторых ситуационных задач*

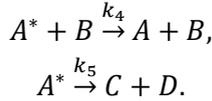
Задача 1

Некоторый газ A претерпевает мономолекулярное превращение в смеси с инертным газом B с образованием продуктов C и D . Применив теорию Линдемана, определите скорость реакции через концентрации реагирующего и инертного газов и константы скорости элементарных реакций.

Решение

Схема по Линдеману выглядит следующим образом:





По теории Линдемана вещество A^* – интермедиат и его концентрация во времени постоянная. Можно записать следующее равенство для изменения концентрации вещества A^* с учетом всех элементарных стадий:

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A]^2 - k_2[A^*][A] + k_3[A][B] - k_4[A^*][B] - k_5[A^*]. \quad (4.20)$$

Считая, что концентрация A^* во времени стационарна (принцип Боденштейна) можно записать следующее равенство:

$$\frac{d[A^*]}{dt} = 0. \quad (4.21)$$

Сопоставляя уравнения (4.20) и (4.21), выражаем концентрацию вещества $[A^*]$ через соответствующие константы элементарных реакций:

$$[A^*] = \frac{k_1[A]^2 + k_3[A][B]}{k_2[A] + k_4[B] + k_5}. \quad (4.22)$$

Скорость образования продуктов по Линдеману описывается последним уравнением в выше приведенной схеме:

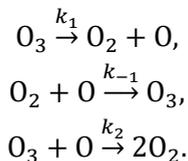
$$\omega = \frac{d[C]}{dt} = k_5[A^*]. \quad (4.23)$$

Подставляя (4.22) в (4.23), получим искомое выражение для скорости реакции:

$$\omega = \frac{k_1[A]^2 + k_3[A][B]}{k_2[A] + k_4[B] + k_5} \cdot k_5.$$

Задача 2

Был предложен следующий механизм термического разложения озона:



С помощью метода стационарных концентраций получите выражение для скорости распада, включающие константы k_1 , k_{-1} , k_2 и концентрации O_2 и O_3 . Считается, что O – интермедиат.

Решение

Выразим изменение концентрации O учитывая все стадии предложенной схемы:

$$\frac{d[\text{O}]}{dt} = k_1[\text{O}_3] - k_{-1}[\text{O}][\text{O}_2] - k_2[\text{O}][\text{O}_3].$$

Считая, что концентрация $[\text{O}]$ во времени стационарна (принцип Боденштейна) можно записать следующее равенство:

$$\frac{d[\text{O}]}{dt} = 0.$$

Сопоставляя оба уравнения, выразим [O]:

$$[O] = \frac{k_1[O_3]}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]}.$$

Выразим изменение концентрации озона во времени с учетом всех стадий предложенной схемы:

$$\frac{d[O_3]}{dt} = -k_1[O_3] + k_{-1}[O_2][O] - k_2[O_3][O].$$

Подставим в последнее выражение предыдущее уравнение и получим выражение для скорости реакции:

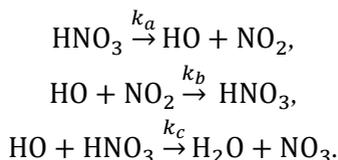
$$\omega = \frac{d[O_3]}{dt} = -k_1[O_3] + \frac{k_{-1}k_1[O_2][O_3] - k_1k_2[O_3]^2}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]}.$$

Преобразовываем последнее уравнение и окончательно получаем выражение для скорости с учетом принципа стационарности концентраций:

$$\omega = \frac{d[O_3]}{dt} = \frac{-2k_1k_2[O_3]^2}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]}.$$

Задача 3

Предложен следующий механизм разложения азотной кислоты:



Предположив, что концентрация HO стационарна, показать, что выражение для скорости разложения азотной кислоты имеет следующий вид:

$$\omega = \frac{d[\text{HNO}_3]}{dt} = -2k_a[\text{HNO}_3] \cdot \frac{1}{1 + (k_b[\text{NO}_2])/k_c[\text{HNO}_3]}.$$

Решение

Запишем изменение концентрации во времени для азотной кислоты с учетом всех стадий:

$$\frac{d[\text{HNO}_3]}{dt} = -k_a[\text{HNO}_3] + k_b[\text{HO}][\text{NO}_2] - k_c[\text{HO}][\text{HNO}_3].$$

Исходя из условия, что концентрация HO стационарна можно записать следующее и выразить HO:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{HO}]}{dt} &= k_a[\text{HNO}_3] - k_b[\text{HO}][\text{NO}_2] - k_c[\text{HO}][\text{HNO}_3] = 0, \\ [\text{HO}] &= \frac{k_a[\text{HNO}_3]}{k_b[\text{NO}_2] + k_c[\text{HNO}_3]}. \end{aligned}$$

Подставим полученное выражение в первое уравнение и, проведя преобразования, получим:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{HNO}_3]}{dt} &= -k_a[\text{HNO}_3] + \frac{(k_b[\text{NO}_2] - k_c[\text{HNO}_3])k_a[\text{HNO}_3]}{k_b[\text{NO}_2] + k_c[\text{HNO}_3]} = \\ &= \frac{-k_a[\text{HNO}_3]k_b[\text{NO}_2] - k_a k_c [\text{HNO}_3]^2 + k_a[\text{HNO}_3]k_b[\text{NO}_2] - k_a k_c [\text{HNO}_3]^2}{k_b[\text{NO}_2] + k_c[\text{HNO}_3]} = \\ &= \frac{-2k_a k_c [\text{HNO}_3]^2}{k_b[\text{NO}_2] + k_c[\text{HNO}_3]} = -2k_a[\text{HNO}_3] \frac{1}{1 + (k_b[\text{NO}_2])/k_c[\text{HNO}_3]}. \end{aligned}$$

ГЛАВА 5. ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ

Цепные реакции относятся к числу сложных реакций, характеризующихся расходом исходных веществ и образованием продуктов в нескольких элементарных стадиях. К цепным реакциям относятся реакции радикальной полимеризации, окисления, галогенирования углеводородов, пиролиз и др. Для цепных реакций характерно расходование исходных веществ и образование продуктов реакции путем чередования периодически повторяющихся элементарных стадий, в которых результатом взаимодействия молекулы исходного вещества с активной частицей являются молекулы продукта реакции и новая активная частица.

Активными частицами могут быть свободные атомы, ионы, радикалы и возбужденные молекулы. Свободные радикалы представляют собой частицы, содержащие хотя бы один неспаренный электрон и поэтому обладающие ненасыщенными валентностями. В результате взаимодействия радикала с молекулой одного из реагирующих веществ, наряду с продуктами реакции, появляется новый радикал, который в свою очередь вступает в реакцию. Таким образом, химическая реакция протекает до тех пор, пока регенерируется свободный радикал. Требование образования новой активной частицы (частицы, обладающей свободной валентностью) в реакции между активной частицей и молекулой исходного вещества было сформулировано Н. Н. Семеновым в виде принципа сохранения свободной валентности.

Однако само по себе взаимодействие активной частицы с молекулой исходного вещества, приводящее к образованию продуктов реакции, не является достаточным признаком цепной реакции. Например, в реакции термического разложения закиси азота N_2O :



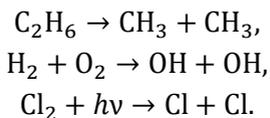


атомы O образуются в результате термически активированной реакции распада молекулы N_2O и в последующих стадиях не восстанавливаются.

Классификация элементарных стадий

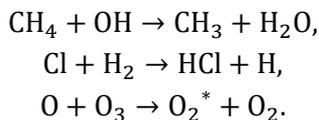
В цепных реакциях можно выделить три основные элементарные стадии: первая стадия связана с зарождением цепи, вторая стадия – реакции продолжения цепи, третья стадия – это реакции обрыва цепей. Иногда можно выделить промежуточную стадию, связанную с разветвлением цепи.

Зарождение или инициирование цепи должно происходить под воздействием светового, радиационного, термического или другого воздействия, поскольку этот процесс является наиболее энергозатратной стадией цепных реакций, обусловленной разрывом химических связей. Инициирование связано с реакциями исходных молекул, которые приводят к появлению активных частиц:

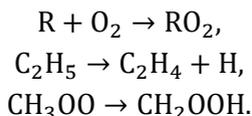


Вместе с тем зарождение цепи может происходить и без особого энергетического воздействия на систему, но обязательным условием тогда является наличие инициатора. В качестве инициатора выступают вещества с энергией связи в молекуле существенно меньшей, чем в молекулах реагирующих веществ.

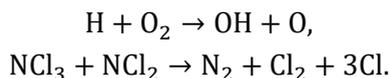
В реакциях продолжения цепей активные частицы, вступая в реакции с молекулами исходных веществ, приводят к образованию новых активных частиц, причем число активных частиц сохраняется:



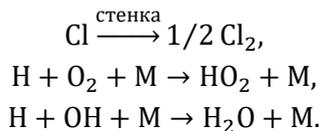
К реакциям продолжения относятся и реакции, в которых одна активная частица заменяется другой, но не расходуется молекула исходного вещества или (и) не образуется молекула продукта:



Если в цепных реакциях в одной или нескольких элементарных стадиях происходит увеличение числа активных частиц, сопровождающееся разветвлением цепей, то говорят о реакциях разветвления:



К реакциям обрыва относятся реакции, приводящие к исчезновению активных частиц:



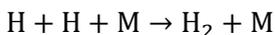
Обрыв цепей возможен за счет захвата свободного радикала стенкой реакционного сосуда, тогда он проходит как реакция первого порядка по концентрации свободных радикалов. Если скорость реакции обрыва пропорциональна концентрации свободных

радикалов, то она является реакцией линейного обрыва цепи. Обрыв цепей на стенках играет важную роль в газовых цепных реакциях при малых давлениях. Возможны ситуации, когда обрыв цепи происходит при взаимодействии свободных радикалов с соединениями металлов переменной валентности.

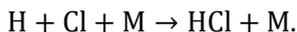
Также обрыв цепей может происходить за счет взаимного насыщения свободных валентностей при взаимодействии двух свободных радикалов, тогда говорят, что обрыв цепей является реакцией второго порядка по концентрации свободных радикалов. Когда скорость реакции обрыва цепей пропорциональна произведению концентраций двух свободных радикалов или квадрату концентрации какого-либо свободного радикала говорят о реакциях квадратичного обрыва цепей.

Неразветвленные цепные реакции

Примером неразветвленной цепной реакции может служить взаимодействие хлора с водородом. При этом не учитывается первичная диссоциация водорода, поскольку ее энергия почти в два раза превышает энергию диссоциации хлора, а также рекомбинация по типу:

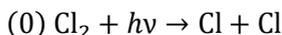


и

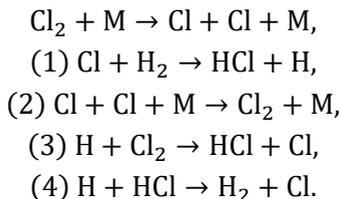


Последнее связано с малой концентрацией атомов водорода, обусловленной их высокой активностью.

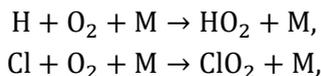
Тогда основными стадиями процесса взаимодействие хлора с водородом являются:



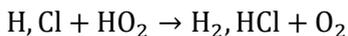
или



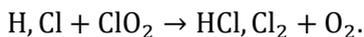
В то же время тормозящие влияния различных посторонних примесей (O_2 , ClO_2 , NCl_3 , NH_3 и др.) приводит к необходимости учета процессов обрыва цепей, связанных с гибелью активных частиц (H , Cl) при взаимодействии с молекулами примесей:



за которыми следуют процессы



и



Наличие тормозящего действия примесей сопряжено с периодом индукции цепных реакций, который связан с накоплением химически активных центров, от концентрации которых зависит скорость образования конечных продуктов.

Кинетика неразветвленных цепных реакций

Кинетику неразветвленных цепных реакций удобно описывать, исходя из понятия средней длины цепи, под которой понимают среднее число актов продолжения цепи, начиная с появления активной частицы в акте зарождения и кончая обрывом цепи.

Если α – вероятность продолжения цепи, то вероятность того, что цепь будет состоять из s звеньев, определяется как:

$$p_s = \alpha^s(1 - \alpha) = (1 - \beta)^s\beta,$$

где $\beta = 1 - \alpha$ – вероятность обрыва цепи.

Среднюю длину цепи ν можно найти как математическое ожидание случайной величины s с вероятностью p_s . Если вероятность обрыва цепей мала, то средняя длина цепи равна просто обратной вероятности обрыва цепей:

$$\nu = 1/\beta.$$

Каждая цепь, начинающаяся с момента зарождения активной частицы, приведет к образованию s молекул продукта реакции, а ω_0 активных частиц, зарождающихся в единицу времени, к образованию $\omega_0\nu$ молекул продукта. Таким образом, скорость неразветвленной цепной реакции определяется как:

$$\omega = \omega_0\nu = \omega_0/\beta$$

и связана с параметрами, влияющими на скорость зарождения и обрыва цепей.

Скорость неразветвленной цепной реакции можно описать также, исходя из предположения, что в ходе реакции наблюдается

только линейный обрыв цепи. Для скорости изменения концентрации активных частиц справедливо следующее выражение:

$$\frac{dn}{dt} = \omega_0 - gn,$$

где g – удельная скорость процесса обрыва (т.е. скорость обрыва при $n = 1$). Разделяя переменные и интегрируя при начальных условиях $n = 0$ при $t = 0$, получим:

$$n = \frac{\omega_0}{g}(1 - e^{-gt}).$$

Скорость реакции определится соотношением:

$$\omega = \frac{a\omega_0}{g}(1 - e^{-gt}),$$

где a – удельная скорость стадии, приводящей к образованию продуктов. Анализ этого уравнения показывает, что скорость неразветвленной цепной реакции при сделанных предположениях ограничена величиной $\frac{a\omega_0}{g}$.

Обрыв цепей

Обрыв цепей на стенках можно считать гетерогенной реакцией. Тогда скорость обрыва цепей описывается следующим образом:

$$\omega = kn',$$

где n' – концентрация активных частиц вблизи поверхности стенки. Для стационарного процесса можно приравнять скорость реак-

ции активных частиц на поверхности и их подачу диффузионным потоком $q = k_D(n - n')$, где k_D – константа скорости диффузии. В этом случае можно записать:

$$\omega = kn' = k_D(n - n'),$$

откуда

$$n' = \frac{k_D}{k + k_D}.$$

При подставлении значения n' в уравнение $\omega = kn'$ получается выражение для скорости обрыва цепей:

$$\omega = kn' = \frac{kk_D}{k + k_D}n = k^*n,$$

где k^* – эффективная константа скорости.

Из последнего выражения можно рассмотреть два предельных случая:

$$\begin{aligned} k \gg k_D, k^* = k_D \text{ и } \omega = k_D n, \\ k \ll k_D, k^* = k \text{ и } \omega = kn. \end{aligned}$$

Первый случай связан с малой скоростью диффузии, когда скорость обрыва цепей на стенке определяется скоростью диффузии активных частиц на стенке. Второй случай связан с малой скоростью химической реакции, когда скорость обрыва цепей на стенке определяется скоростью химического процесса между активными частицами на стенке. Первая область условий называется диффузионной, вторая – кинетической.

ГЛАВА 6. ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Разложение молекул под действием света подходящей длины волны – один из простейших методов получения атомов и свободных радикалов. Молекулы, способные поглощать энергию излучения, могут перейти из основного состояния в возбужденное, в котором в некоторых случаях может произойти гомолитический разрыв связи с образованием атомов и или свободных радикалов. Так как число образующихся за определенное время свободных радикалов пропорционально интенсивности поглощенного света, управлять экспериментальными условиями фотохимических реакций очень просто. Термин фотохимический обычно применяется к процессам, инициируемым видимым и УФ-светом. Излучение в этом диапазоне длин волн вызывает переход из основного в возбужденное электронное состояние.

При освещении поглощающей среды свет может проходить сквозь нее, рассеиваться, отражаться или поглощаться.

Первый закон фотохимии – в фотохимической реакции может быть эффективным только свет, поглощаемый системой.

Если поток света с интенсивностью I_0 и длиной волны λ пропускают через исследуемый образец, интенсивность проходящего света I_t определяется по закону Бугера-Ламберта-Бера:

$$I_t = I_0 \exp(-kcl),$$

где k – молярный коэффициент поглощения, c – концентрация поглощающих частиц, l – длина пути светового потока в образце.

Поглощаемый свет I_a представляет собой (если пренебречь рассеиванием и отражением) разность $I_0 - I_t$, а оптическая плотность A определяется по следующей формуле:

$$A = \lg(I_0/I_t) = \varepsilon cl,$$

где ε – десятичный молярный коэффициент поглощения.

Количество световой энергии, поглощаемой системой, зависит от:

- концентрации реагента;
- толщины образца;
- молярного коэффициента поглощения при данной длине волны.

В фотохимии оперируют энергией кванта E , которая рассчитывается по следующей формуле:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda},$$

где h – постоянная Планка, ν – частота излучения, c – скорость света и λ – длина волны. Энергия 1 моля квантов – *эйнштейн*:

$$E = N_A h\nu = \frac{N_A hc}{\lambda}.$$

В табл. 6.1. приведены некоторые соотношения между длиной волны и энергией.

Таблица 6.1. Соотношение между длиной волны и энергией

Длина волны, нм	Энергия, кДж·моль ⁻¹
600	199
500	239
400	299
300	398
200	597

Второй закон фотохимии (закон фотохимической эквивалентности): «Каждая молекула участвует в фотохимической реакции, поглощая один квант света».

Таким образом, фотохимическая реакция – одноквантовый процесс. Квантовый выход реакции определяется следующим образом:

$$\phi = \frac{\text{число молекул реагента, исчезнувших, или молекул продукта, образовавшихся в единицу времени}}{\text{число поглощенных в единицу времени квантов света}} = \frac{\text{число молекул реагента, исчезнувших, или молей продукта, образовавшихся в единицу времени}}{\text{число поглощенных в единицу времени эйнштейнов света}}$$

Каждая молекула может поглощать квант света с образованием возбужденной молекулы. Если каждая из этих возбужденных молекул дает молекулу продукта, квантовый выход равен единице. Обычно квантовый выход меньше единицы за счет побочных процессов.

Процессы возбуждения молекул

Первичный фотохимический процесс представляет собой мономолекулярную реакцию с участием одной молекулы и фотона. Переход в возбужденное состояние длится примерно 10^{-16} с.

Возбужденные частицы за время своего существования могут:

- а) диссоциировать;
- б) дезактивироваться или вступить в химическую реакцию при столкновении с другими молекулами;
- в) произойдет превращение энергии внутри молекулы.

Дальнейшую судьбу возбужденной молекулы можно определить по форме и положению кривой потенциальной энергии возбужденного состояния по сравнению с такой же кривой основного состояния.

На рис. 6.1, приведены четыре вида переходов.

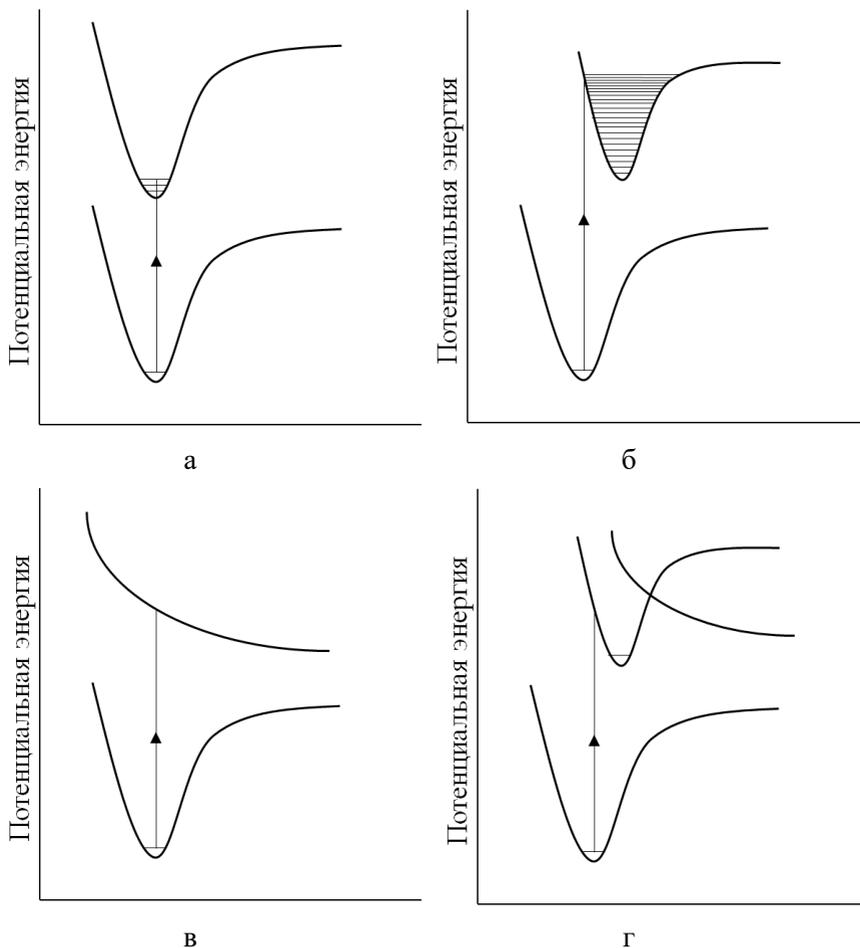


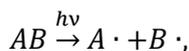
Рис. 6.1. Первичные фотохимические процессы;
по оси абсцисс отложено значение r

Рисунок 6.1а характеризует ситуацию, когда обе кривые потенциальной энергии близки по форме и положению и в результате образуется устойчивое возбужденное состояние. Когда поглощенная энергия превосходит энергию диссоциации связи в возбужденном состоянии, то равновесное межъядерное расстоя-

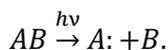
ние в возбужденном состоянии больше, чем в основном, и происходит диссоциация, что показано на рисунке 6.1б. Форма кривой на рисунке 6.1в указывает на нестабильность возбужденного состояния, в данном случае любой переход из основного состояния должен приводить к диссоциации. На рисунке 6.1г приведен пример, когда кривые стабильного и нестабильного возбужденных состояний пересекаются. После возбуждения молекула переходит из стабильного возбужденного состояния в нестабильное и диссоциирует даже в том случае, когда поглощенная энергия меньше энергии диссоциации связи в стабильном возбужденном состоянии. Это явление называется *преддиссоциацией*.

Диссоциация

Диссоциация горячей молекулы приводит к образованию двух или более атомов, свободных радикалов или молекул. Для двухатомной молекулы гомолитический разрыв связи дает обычно два монадикала:



в то время как гетероциклический разрыв связи приводит к образованию бирадикала и молекулы:



Процесс диссоциации происходит почти сразу же за возбуждением, в пределах времени одного колебания, которое составляет примерно 10^{-14} с.

Фотохимическая диссоциация подтверждается молекулярными спектрами. Она обнаруживается по появлению *непрерыв-*

ного поглощения, которое проявляется в виде спектральной области с отсутствием тонкой структуры. Предел, где отдельные полосы сливаются, образуя непрерывное поглощение, соответствует энергии, необходимой для диссоциации возбужденной молекулы. Дискретные полосы и непрерывное поглощение относятся к переходам, показанным на рис. 6.1, а и б.

Деактивация и химическая реакция

Если в процессе теплового движения в системе горячая молекула сталкивается с молекулой, находящейся в основном состоянии, то возбужденная молекула должна потерять часть своей энергии и перейти на низший энергетический уровень или вступить в обычную термическую реакцию. Вероятность этого зависит от частоты столкновений. Для газов при атмосферном давлении время между столкновениями составляет 10^{-10} с. В растворе частота столкновений много больше, но в некоторых случаях деактивация не является эффективной, и преобладает химическая реакция.

Внутримолекулярные превращения энергии

Если за время своей жизни возбужденная молекула не диссоциирует и не сталкивается с другой молекулой, то она, излучая энергию, может перейти на более низкий энергетический уровень. Если значения энергии испускаемого и поглощенного кванта совпадают, этот процесс должен быть единственным, а испускаемый свет называется *резонансным излучением*.

Молекула, в возбужденном состоянии может претерпевать внутренние превращения энергии и безызлучательным путем постепенно понижать свою энергию, переходя в низшее колебательное состояние возбужденного синглетного состояния. Излучение, испускаемое при переходе из этого состояния на любой колебательный уровень основного электронного состояния, называется *флуоресценцией*. Излучение это должно иметь боль-

шую длину волны, чем поглощаемый квант, и в общем случае состоит из нескольких линий различных длин волн, соответствующих переходам из разных и на разные колебательные уровни. Флуоресценция характерна для органических молекул с сопряженными связями, имеющими устойчивое возбужденное состояние.

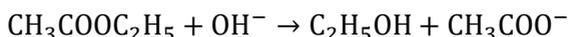
ГЛАВА 7. НЕПРЕРЫВНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ РЕАКЦИЙ

В многочисленных используемых кинетических методах через определенные интервалы в процессе реакции измеряют физическое свойство реагирующей системы. В этом случае реакционная смесь не нарушается отбором проб, и реакцию можно доводить до конца. Рассмотрим некоторые примеры этих методов.

1. Метод электропроводности

Метод электропроводности часто применяют для изучения кинетических закономерностей реакций с участием ионов.

Например, при щелочном гидролизе этилацетата



электропроводность раствора понижается по мере того, как высокоподвижные гидроксид-ионы заменяются на довольно объемные и менее подвижные ацетат-ионы. Это реакция второго порядка, и при равных начальных концентрациях реагентов, кинетическое уравнение имеет следующий вид:

$$k = \frac{1}{at} \left(\frac{x}{a-x} \right).$$

Связь константы скорости с величиной электропроводности следующая:

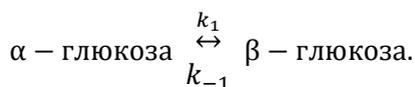
$$\begin{aligned} k &= \frac{1}{at} \left(\frac{\kappa_0 - \kappa_t}{\kappa_t - \kappa_\infty} \right), \\ \kappa_t &= \frac{1}{ka} \left(\frac{\kappa_0 - \kappa_t}{t} \right) + \kappa_\infty, \end{aligned} \quad (7.1)$$

где κ_0 – начальная электропроводность раствора, κ_t – через время t и κ_∞ – после завершения реакции.

Из уравнения (7.1) видно, что зависимость в координатах $\kappa_t - (\kappa_0 - \kappa_t)/t$ линейная с тангенсом угла наклона $1/ka$.

2. Метод оптического вращения (поляриметрический метод)

Этот метод применим для оптически активных веществ. Например, реакция мутаротация глюкозы в щелочной или кислой среде – реакция первого порядка.



Удельное вращение α – глюкозы + 110°, β – глюкозы 19°. После окончания реакции получается равновесная смесь с $[\alpha]_\infty = 52,5^\circ$. Следовательно, по углу вращения плоскости поляризации света в процессе изомеризации можно определить скорость реакции. Угол вращения измеряют поляриметрическим методом.

Для расчета константы скорости можно воспользоваться следующими кинетическими уравнениями:

$$kt = 2.303 \log \left(\frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} \right),$$

$$\log(\alpha_t - \alpha_\infty) = \log(\alpha_0 - \alpha_\infty) - \frac{kt}{2.303},$$

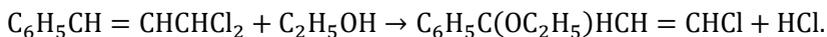
где $k = k_1 + k_{-1}$, α_0 – угол вращения в начальный момент реакции, α_∞ – угол вращения после завершения реакции, α_t – угол вращения в момент времени t от начала реакции.

Зависимость $\log(\alpha_0 - \alpha_\infty)$ от t линейная с тангенсом угла наклона $(-k/2.303)$.

3. Спектроскопический метод

Если соединение подчиняется закону Бугера-Ламберта-Бера, оптическая плотность исходного реагента или продукта пропорциональна его концентрации. Выбрав область спектра, где поглощает только один из компонентов реакционной смеси, за реакцией можно следить спектрофотометрически.

Например, реакция циннамилхлорида (I) с этанолом дает 1-хлор-3-этокси-3-фенилпропен-1 (II), и ее можно изучать спектрофотометрическим методом:



Реагент (I) характеризуется сильным поглощением при 260 нм; продукт (II) не поглощает в этой области. Константу скорости для этой реакции можно рассчитать по следующей формуле (при избытке спирта реакция первого порядка):

$$kt = 2.303 \log \left(\frac{a}{a-x} \right) = 2.303 \log \left(\frac{A_0}{A_t} \right).$$

Зависимость $\log A_t$ от t линейная с тангенсом угла наклона, равным $(-k/2.303)$.

Если реакционная смесь содержит два поглощающих вещества, то выбрать для измерений удобную длину волны часто бывает трудно. Например, *цис-транс*-изомеризация хлорида бисэтилендиаминдихлоркобальта (III) в метаноле имеет первый порядок, но оба изомера поглощают в видимой области (рис. 7.1). При 540 нм поглощение *цис*-изомера максимально, *транс*-изомера – минимально.

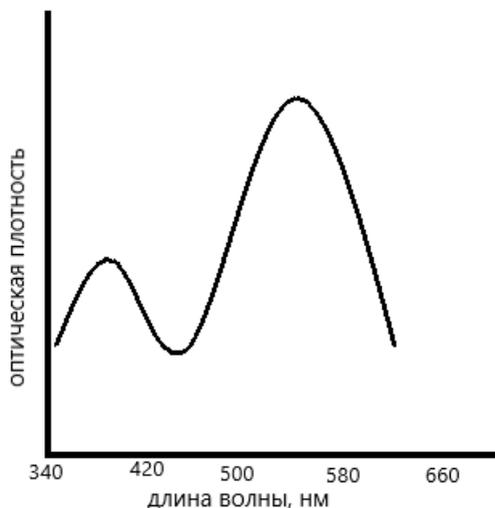


Рис. 7.1. Спектр поглощения комплекса Co(III)-ЭДТА

Оптическую плотность реакционной смеси A_t измеряют как функцию времени, и достигаемое за бесконечно большое время значение A_∞ относят к полному превращению смеси в *транс*-изомер. Разность $A_t - A_0$ пропорциональна концентрации *цис*-изомера в момент времени t . Уравнение первого порядка записывается в следующем виде:

$$kt = 2.303 \log \left(\frac{A_0 - A_\infty}{A_t - A_\infty} \right),$$

$$\log(A_t - A_\infty) = \log(A_0 - A_\infty) - \frac{k_r t}{2.303}.$$

Зависимость $\log(A_t - A_\infty)$ от t линейная (рис. 7.2) с тангенсом угла наклона равным $(-k_r/2.303)$.

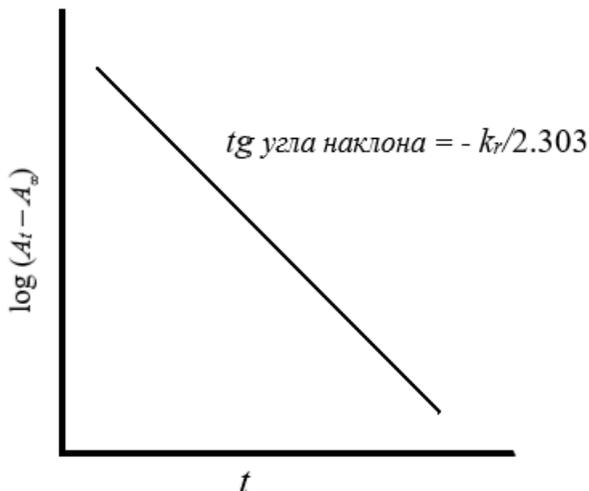
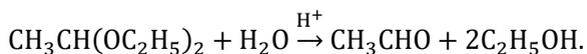


Рис. 7.2. Зависимость в координатах первого порядка для реакции, изучаемой спектрофотометрическим методом

4. Дилатометрический метод

Для химических реакции, протекающих с изменением объема, пропорционально глубине реакции. Например, в реакции кислотного гидролиза ацеталей в избытке воды происходит изменение объема, которое можно измерять дилатометром



Дилатометр состоит из реакционного сосуда, соединенного тонким капилляром с калиброванной шкалой. Измерения объема определяют по уровню жидкости в капилляре. Кинетическое уравнение первого порядка для реакции, изучаемой дилатометрическим методом, имеет вид:

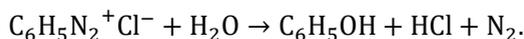
$$\log(V_{\infty} - V_t) = \log(V_{\infty} - V_0) - \frac{kt}{2.303},$$

где V_0 , V_{∞} , V_t – объемы в начале реакции, в конце и в момент времени t , соответственно.

Зависимость $\log(V_{\infty} - V_t)$ от t линейная с тангенсом угла наклона, равным $(-k_r/2.303)$.

5. *Изучение реакции по измерению количества выделяющегося газа*

Рассмотрим реакцию в растворе, одним из продуктов которой является газ. Классический пример такой реакции – разложение в водном растворе хлорида фенилдиазония при комнатной температуре, приводящее к выделению азота:



В избытке воды реакция имеет первый порядок и можно записать следующие кинетические уравнения:

$$kt = 2.303 \log\left(\frac{V_{\infty}}{V_{\infty} - V_t}\right),$$

$$\log(V_{\infty} - V_t) = \log V_{\infty} - \frac{kt}{2.303},$$

где V_{∞} – объем азота, выделившегося при полном завершении реакции, V_t – объем азота, выделившегося за время t от начала реакции.

Зависимость $\log(V_{\infty} - V_t)$ от t линейная с тангенсом угла наклона равным $(-k_r/2.303)$ (рис. 7.3).

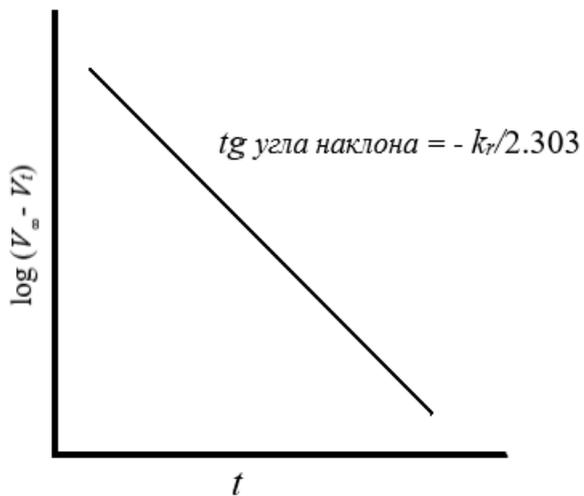
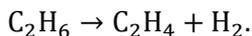


Рис. 7.3. Зависимость в координатах первого порядка для реакций, исследуемых дилатометрическим методом

ГЛАВА 8. РЕАКЦИИ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Реакции, в которых все реагенты и продукты газообразны, обычно изучают путем регистрации изменений общего давления в системе при постоянном объеме. Этот метод ограничен реакциями, при протекании которых происходит увеличение или уменьшение числа молекул. Давление в системе измеряют обычным манометром при условии, что изменение объема в самом манометре мало по сравнению с общим объемом.

Рассмотрим классический пример газовой реакции – термическое разложение этана при 856 К:



Эта реакция первого порядка. Скорость этой реакции обычно определяют методом отбора проб реакционной смеси через различные промежутки времени и анализируя реакционную смесь методом газовой хроматографии. Однако реакцию можно изучать и наблюдая за возрастанием во времени общего давления, так как одна молекула реагента распадается с образованием двух молекул продукта. Для исследуемых этим методом газовых реакций необходимо вывести соотношение между парциальным давлением исходного реагента, которое падает, и общим давлением, которое в данном случае возрастает со временем.

Пусть P_0 – начальное давление, т.е. давление этана в момент времени $t = 0$, y – уменьшение давления этана к некоторому времени t от начала реакции. В любой момент времени t от начала реакции парциальные давления исходного реагента и продуктов следующие:

$$P_{\text{C}_2\text{H}_6} = P_0 - y,$$

$$P_{C_2H_4} = y,$$

$$P_{H_2} = y.$$

Общее давление в системе равно:

$$P = P_{C_2H_6} + P_{C_2H_4} + P_{H_2} = P_0 - y + y + y = P_0 + y. \quad (8.1)$$

Из уравнения (8.1) получаем:

$$y = P - P_0.$$

Таким образом парциальное давление этана в момент времени t будет равно:

$$P_{C_2H_6} = P_0 - (P - P_0) = 2P_0 - P.$$

Константа скорости этой реакции будет определяться по уравнениям:

$$k_r t = 2,303 \lg \left(\frac{P_0}{2P_0 - P} \right),$$
$$\lg(2P_0 - P) = \lg P_0 - \frac{k_r t}{2.303}.$$

Зависимость $\lg(2P_0 - P)$ от t линейная с тангенсом угла наклона, равным $(-k_r/2.303)$ (рисунок 8.1).

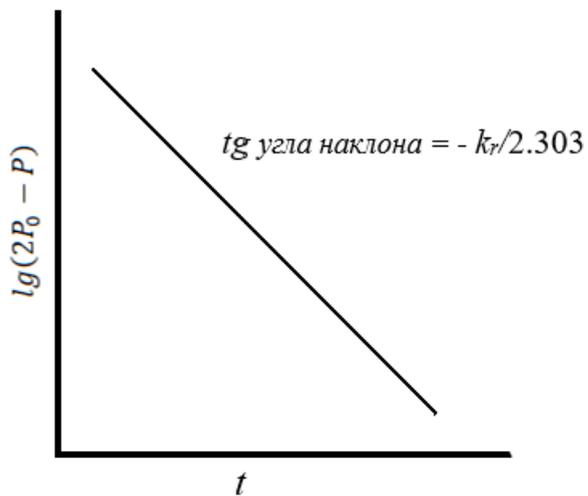


Рис. 8.1. Зависимость в координатах первого порядка для реакций, проходящих в газовой фазе (например, термическое разложение)

ГЛАВА 9. ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Основной постулат химической кинетики можно записать в следующей общей форме:

$$\omega = k[A]^{n_1}[B]^{n_2} \dots \quad (9.1)$$

Из анализа выражение (9.1) видно, что скорость реакции зависит от концентрации реагирующих веществ.

Правило Вант-Гоффа – «при повышении температуры на 10 градусов скорость химической реакции увеличивается в 2-4 раза».

В математической форме правило Вант-Гоффа выражается в следующем виде:

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T}$$

При температурах близких к комнатной для многих реакций температурный коэффициент $\gamma = 2 \div 4$ (~ 3).

Использование величины температурного коэффициента γ позволяет приближенно оценить изменение скорости реакции при увеличении температуры на некоторое число градусов, кратное $10m$ – значение m может быть целым и дробным. Правило Вант-Гоффа в общем виде выглядит:

$$\frac{\omega_2}{\omega_1} = \frac{k_{T+10m}}{k_T} = \gamma^m$$

В уравнении (9.1) концентрации и порядок реакции практически не зависят от температуры. От температуры зависит константа

скорости k . Эмпирическим путем было установлено, что константа скорости зависит от температуры следующим образом:

$$\lg k = b - \frac{a}{T},$$

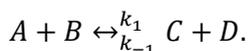
где a и b – константы, T – абсолютная или термодинамическая температура.

Вант-Гофф и Аррениус показали, что теоретическим обоснованием этого закона является соотношение константы равновесия K_c и температуры, известное как изохора Вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta E}{RT^2}, \quad (9.2)$$

где K_c – константа равновесия в единицах концентраций, ΔE – изменение энергии.

Рассмотрим реакцию



В состоянии равновесия можно записать следующее равенство:

$$k_1[A][B] = k_{-1}[C][D].$$

Константа равновесия запишется следующим образом:

$$K_c = \frac{[C][D]}{[A][B]} = \frac{k_1}{k_{-1}}. \quad (9.3)$$

С учетом выражения (9.3) уравнение (9.2) преобразуется в следующий вид:

$$\frac{d\ln k_1}{dT} - \frac{d\ln k_{-1}}{dT} = \frac{\Delta E}{RT^2}. \quad (9.4)$$

Уравнение (9.4) можно выразить через два уравнения:

$$\begin{aligned} \frac{d\ln k_1}{dT} &= \frac{E_1^\ddagger}{RT^2} + I, \\ \frac{d\ln k_{-1}}{dT} &= \frac{E_{-1}^\ddagger}{RT^2} + I, \end{aligned}$$

где $\Delta E = E_1^\ddagger - E_{-1}^\ddagger$ и I – постоянная интегрирования.

Для большинства реакций постоянная интегрирования I равна нулю и Аррениусом было представлено следующее уравнение в дифференциальной форме:

$$\frac{d\ln k}{dT} = \frac{E^\ddagger}{RT^2},$$

где k – константа скорости и E^\ddagger – *энергия активации*.

Уравнение Аррениуса в экспоненциальной форме:

$$k = A \exp\left(-\frac{E^\ddagger}{RT}\right),$$

где A – константа, называемая *предэкспоненциальным множителем*.

Понятие энергии активации

Из вышеприведенных рассуждений следует, что путь прямой реакции сопровождается изменением энергии E_1^\ddagger , протекание

обратной реакции сопровождается изменением энергии E_{-1}^\ddagger . На рис. 9.1 представлен энергетический профиль рассматриваемой реакции.

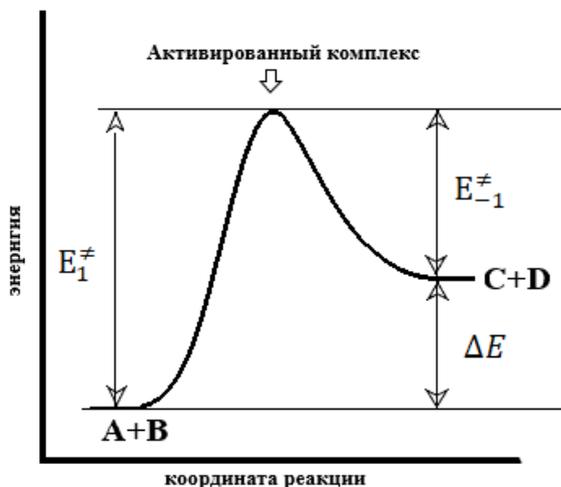


Рис. 9.1. Энергетический профиль рассматриваемой реакции

Промежуточное состояние называют **переходным состоянием** или **активированным комплексом**. Таким образом, чтобы образовать активированный комплекс и превратиться в $C + D$, молекулы A и B должны обладать энергией E_1^\ddagger , которая называется **энергией активации**. Это минимальная энергия, которой должны обладать молекулы $A + B$, чтобы происходила реакция с образованием $C + D$. Энергию активации считают барьером потенциальной энергии. Чем ниже барьер, тем больше активированных молекул и тем выше скорость реакции.

Экспериментальное определение энергии активации

Константа скорости реакции зависит двух факторов:

- от частоты столкновений между молекулами реагентов;
- от величины энергии активации.

В уравнение Аррениуса в экспоненциальной форме предэкспоненциальный множитель A – связан с частотой столкновений и имеет размерность константы скорости, а E^\ddagger – энергия активации.

Интегральная форма уравнения Аррениуса в логарифмическом виде выглядит следующим образом:

$$\ln k = \ln A - \frac{E^\ddagger}{RT}$$

Таким образом, опытную энергию активации можно определить из зависимости $\ln k$ от $1/T$. Тангенс угла наклона этой зависимости равен $(-E^\ddagger/R)$. На рисунке 9.2 представлена зависимость в координатах уравнения Аррениуса.

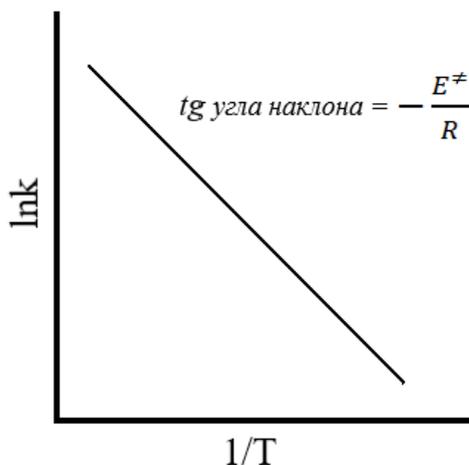


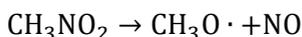
Рис. 9.2. Зависимость константы скорости от температуры (в координатах уравнения Аррениуса)

Способы активации молекул

Способы активации молекул обычно разделяются на термические и нетермические. При термическом возбуждении активация

происходит за счет обмена энергией в результате столкновения молекул. Чем выше температура газа, тем больше доля молекул, имеющих достаточно высокие энергии, и тем вероятнее активация молекул. Реакции с нетермическим характером активации рассматриваются в специальных разделах физической химии. К ним относятся например: реакции под действием излучения (фотохимия); реакции в электрических разрядах или плазме (газовая электрохимия или химия плазмы); реакции под воздействием частиц радиоактивного распада или рентгеновского излучения (радиохимия).

Величина энергии активации зависит от энергетического состояния молекул, вступающих в химическую реакцию. Для реакций между валентнонасыщенными молекулами процесс активации очень часто заключается в аккумуляции энергии на одной из связей молекулы, приводящим к разрыву связи и являющемся началом реакционного процесса. В этих случаях энергия активации близка к энергии разрыва связи и составляет несколько десятков ккал/моль. Например, при мономолекулярном распаде нитрометана



энергия активации реакции составляет 34 ккал/моль, а энергия разрыва связи $\text{CH}_3\text{O} - \text{NO}$ составляет 37,7 ккал/моль.

Реакции рекомбинации атомов или свободных радикалов протекают, как правило, с нулевой или близкой к нулевой энергией активации.

Реакции между валентнонасыщенными молекулами и атомами или свободными радикалами имеют промежуточную энергию активации, составляющую обычно от 10 до 30 ккал/моль.

ГЛАВА 10. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Задача 1

Превращение перекиси бензоила в диэтиловый эфир (реакция первого порядка) при температуре 60°C произошло за 10 мин на 75,2 %. Вычислите константу скорости реакции.

Решение

$$k = \frac{2,303}{t} \lg \left(\frac{a}{a-x} \right) = \frac{2,303}{10} \lg \frac{100}{24,8} = 0,2303 \lg 0,43 = \\ = 0,2303 \cdot 0,606 = 0,140 \text{ мин}^{-1}.$$

Задача 2

При изучении взаимодействия между иона брома и хлорноватистой кислоты $\text{ClO}^- + \text{Br}^- \rightarrow \text{BrO}^- + \text{Cl}^-$ смешивали 100 мл 0,1 н. раствора хлорноватистокислого натрия, 48 мл 0,5 н. раствора едкого натра и 21 мл дистиллированной воды; смесь помещали в термостат при 25°C. К смеси добавляли 81 мл 1 %-го раствора бромистого калия при 25°C. Через определенные промежутки времени (t) отбирали пробы и определяли в них содержание иона BrO^- . Результаты анализов приведены в таблице:

t , мин	0	3,65	7,65	15,05	26,00	47,60	90,60
Концентрация BrO^- , моль·л ⁻¹ ·10 ²	0	0,0560	0,0953	0,1420	0,1800	0,2117	0,2367

Концентрация NaClO и KBr в реакционной смеси при $t = 0$ были равны 0,003230 М и 0,002508 М соответственно, рН раствора 11,28. Определите порядок реакции и константу скорости.

Решение

Предположим, что реакция имеет второй порядок и воспользуемся соответствующим кинетическим уравнением:

$$k = \frac{2,303}{t(a-b)} \lg \frac{b(a-x)}{a(b-x)};$$

$$a = [\text{NaClO}]_0 = 0,003230; \quad b = [\text{KBr}]_0 = 0,002508;$$

$$a - b = 0,000722.$$

Рассчитаем константы используя табличные данные и условия задачи.

$$k = \frac{2,303}{3,65 \cdot 7,22 \cdot 10^{-4}} \lg \frac{2,508 \cdot 10^{-3}(0,003230 - 0,000560)}{3,230 \cdot 10^{-3}(0,002508 - 0,000560)} =$$

$$= 23,45 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}.$$

Ниже приведены все значения констант для всех промежутков времени от начала реакции.

$$k = 23,42; 23,30; 23,52; 23,90; 23,80; 23,80.$$

Анализируя константы видно, что не наблюдается монотонного увеличения или уменьшения их значений. Это свидетельствует о правильности выбора кинетического уравнения и правильности предположения порядка реакции (второй порядок).

Ответ: реакция второго порядка.

$$k_{\text{ср}} = 23,62 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}.$$

Задача 3

Для изучения разложения щавелевой кислоты в концентрированной серной кислоте при 50°C готовили раствор 1/40 М щавелевой кислоты в 99,5 %-ой серной кислота. Через определенные

промежутки времени (t) отбирали пробы и определяли объем раствора перманганата калия V , необходимый для титрования порции в 10 мл. Экспериментальные данные приведены в таблице:

t , мин	0	120	240	420	600	900	1440
V , мл	11,45	9,63	8,11	6,22	4,79	2,97	1,44

Определите порядок реакции относительно щавелевой кислоты и константу скорости.

Решение

Предположим, что реакция имеет первый порядок и воспользуемся соответствующим кинетическим уравнением.

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}$$

Рассчитаем константы опираясь на табличные экспериментальные данные

$$k = \frac{2,303}{120} \lg \frac{11,45}{9,63} = 0,00144 \text{ мин}^{-1},$$

$$k = 0,00144; 0,00144; 0,00145; 0,00145; 0,00150; 0,00140.$$

Значения констант скоростей реакции монотонно не изменяются, что говорит о правильности первого порядка реакции.

Ответ: $k_{\text{ср}} = 0,00145 \text{ мин}^{-1}$.

Задача 4

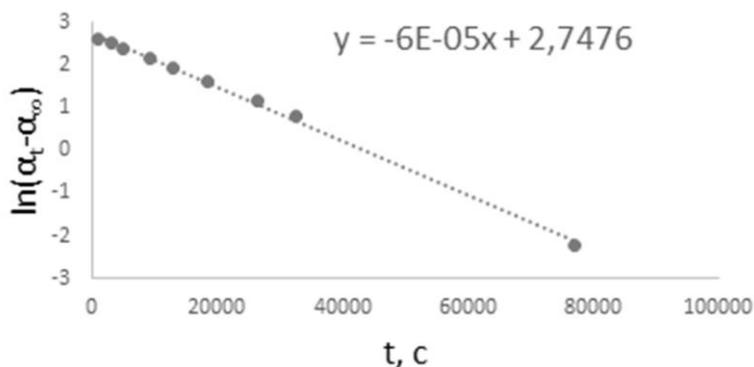
Доля скорости инверсии тростникового сахара в присутствии соляной кислоты были получены следующие данные:

Время t , с	Наблюдаемый угол вращения	
	α , град	
0	11,20	
1035	10,35	
3113	8,87	
4857	7,64	
9231	5,19	
12834	3,61	
18520	1,60	
26320	-0,16	
32640	-1,10	
76969	-3,26	
∞	-3,37	

Определите порядок реакции и константу скорости.

Решение

Решим задачу графическим способом. Допустим, что реакция первого порядка и воспользуемся соответствующей формулой из главы 7, т.к. реакция изучается поляриметрическим методом. На графике ниже приведена зависимость в координатах соответствующих координатах.



Зависимость в координатах $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$ от t линейная, что указывает на кинетику первого порядка. Тангенс угла наклона ра-

вен $(-k)$. Ответ: $k=0.000006 \text{ с}^{-1}$. (Задачу можно решить и аналитически, используя формулу из главы 7).

Задача 5

Скорость реакции $\text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$ в газовой фазе изучалась при получении атомов азота в проточной системе в высокочастотном разряде, причем концентрация определялась методом ЭПР. Найдены следующие константы скорости:

$T, \text{ }^\circ\text{K}$	586	910
$k, \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$(1,63 \pm 0,05) \cdot 10^{10}$	$(1,77 \pm 0,08) \cdot 10^{11}$

Определите энергию активации реакции. Получите два значения, соответствующие верхнему и нижнему пределам, с учетом ошибок, указанных в экспериментальных данных.

Решение

Воспользуемся уравнением Аррениуса.

$$k = Ae^{-E/RT};$$

$$E = \frac{RT_1T_2 \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right)}{T_2 - T_1};$$

$$\frac{2,303 \cdot RT_1T_2}{T_2 - T_1} = \frac{4,576 \cdot 910 \cdot 586}{910 - 586} = 7530 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1};$$

$$E_{\text{макс}} = 7530 \lg \frac{1,85 \cdot 10^{11}}{1,58 \cdot 10^{10}} = 8046 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$E_{\text{мин}} = 7530 \lg \frac{1,69 \cdot 10^{11}}{1,68 \cdot 10^{10}} = 7549 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

(По литературным данным для температуры ниже 300°C $E = 7900 \pm 200 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1}$).

Задача 6

При изучении реакции разложения ацетона в газовой фазе были получены следующие экспериментальные данные:

$P_{\text{нач}}$, торр	300	500	700
$\tau_{1/2}$, мин	23,8	24,0	23,9

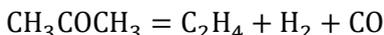
Определить порядок реакции и константу скорости.

Решение

Период полураспада в пределах ошибки опыта не зависит от начальной концентрации ацетона в реакционной системе. Это характерно для реакций первого порядка. Можно утверждать, что порядок реакции 1.

$$k_1 = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}} = \frac{2,303 \cdot 0,301}{23,9 \text{ (мин)}} = 0,029 \text{ мин}^{-1}.$$

Пояснения к задаче. Так как реакция



сопровождается увеличением числа молей, то давление будет увеличиваться. В начале реакции $P_0 = n_0 \frac{RT}{V}$, к моменту времени t $P_t = (n_0 + 2x) \frac{RT}{V}$, где x – число прореагировавших молей ацетона.

$$\frac{P_t}{P_0} = \frac{n_0 + 2x}{n_0} = 1 + \frac{2x}{n_0}.$$

Пусть $x = \frac{n_0}{2}$, тогда $\frac{P_t}{P_0} = 2$. Следовательно, время периода полураспада регистрируют в момент увеличения давления в 2 раза.

Задача 7

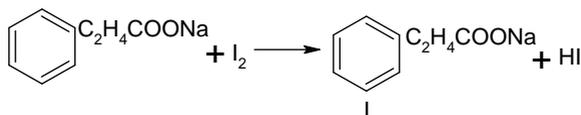
В реакционный сосуд вводят эквивалентные количества I_2 и натриевой соли фенилпропионовой кислоты. За течением реакции следят, отбирая пробы и титруя йод тиосульфатом натрия.

Были проведены два опыта и их экспериментальные данные приведены в таблице:

	Время, мин	Объем (мл) 0,1Н $Na_2S_2O_3$
1 опыт	0	24,96
	29	8,32
2 опыт	0	21,00
	34,5	7,00

Определить порядок реакции, если объем отбираемых проб для анализа одинаков в обоих опытах.

Решение



Для определения порядка реакции можно воспользоваться методом Оствальда-Нойеса, так как в обоих опытах к моменту регистрации пробы прореагировала одна и та же часть вещества: (1/3 осталась, а 2/3 прореагировало). Запишем уравнение Оствальда-Нойеса:

$$n = \frac{\lg \frac{\tau_{\lambda 2}}{\tau_{\lambda 1}}}{\lg \frac{C_1}{C_2}} + 1.$$

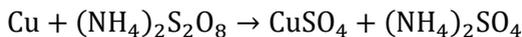
Так как в формуле стоит отношение концентраций, то его можно заменить отношением числа объемов тиосульфата натрия, пошедших на титрование:

$$n = \frac{\lg \frac{34,5}{29,0}}{\lg \frac{24,96}{21,0}} + 1 = \frac{\lg 1,19}{\lg 1,189} + 1 \approx 2.$$

Ответ: порядок реакции равен 2.

Задача 8

Изучалась реакция



В результате эксперимента были получены следующие результаты:

t , мин	5	10	25
C_{CuSO_4} , моль/л	0,010	0,020	0,048

Исходная концентрация $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ была равна 0,219 моль/л. Определить порядок реакции.

Решение

Предположим, что эта реакция 1-го порядка и рассчитаем значение k по соответствующему уравнению:

$$k = \frac{2,303}{t} \lg \left(\frac{a}{a-x} \right),$$

$$\begin{aligned}
 k_1 &= \frac{2,303}{5} \lg \frac{0,219}{0,209} = \frac{2,303}{5} \lg 1,048 = \frac{2,303}{5} \cdot 0,0203 = \\
 &= 9,4 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}, \\
 k_2 &= \frac{2,303}{10} \lg \frac{0,219}{0,199} = \frac{2,303}{10} \lg 1,1 = \frac{2,303}{10} \cdot 0,0416 = \\
 &= 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}, \\
 k_3 &= \frac{2,303}{25} \lg \frac{0,219}{0,171} = \frac{2,303}{25} \lg 1,281 = \frac{2,303}{25} \cdot 0,1074 = \\
 &= 9,9 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}.
 \end{aligned}$$

Видно, что константа скорости монотонно увеличивается. Это свидетельствует о неправильности выбора кинетического уравнения – порядок не первый. Кинетические уравнения 2 и 3 порядка также не работают. Поэтому целесообразно воспользоваться дифференциальным методом – методом Вант-Гоффа.

Для определения используем приближенную формулу Вант-Гоффа:

$$n = \frac{\lg \frac{\omega_1}{\omega_2}}{\lg \frac{C_1}{C_2}} \approx \frac{\lg \left(\frac{\Delta C_1}{\Delta t_1} / \frac{\Delta C_2}{\Delta t_2} \right)}{\lg \frac{C_1}{C_2}}.$$

На основании табличных экспериментальных данных составим вспомогательную таблицу. Используем 2 временных отрезка – 0÷10 и 10÷25 и соответствующие изменения концентрации для этих отрезков.

$\Delta C / \Delta t$	$(0,020 - 0,000) / 10$	$(0,048 - 0,020) / 15$
\bar{C}	$(0,219 + 0,199) / 2$	$(0,171 + 0,199) / 2$

В точных расчетах надо использовать среднее значение C по времени. В ориентировочных – эту величину можно заменить средней по концентрации, т.е. C_1 и C_2 – это средние концентрации на используемом временном участке. Производим расчет:

$$n = \frac{\lg \frac{0,0020}{0,00187}}{\lg \frac{0,209}{0,185}} = \frac{\lg 1,0695}{\lg 1,1297} = \frac{0,0292}{0,0529} \approx 0,55.$$

Ответ: порядок реакции 0,55, т.е. реакция имеет сложный механизм.

Задача 9

При изменении начальной концентрации с 1 до 3 моль/л период полураспада реакции уменьшается с 180 до 20 мин. Найти константу скорости реакции.

Решение

Воспользуемся известными количественными соотношениями между временем полураспада и начальными концентрациями.

Так как $\tau_{1/2}$ зависит от концентрации, то эта реакция не первого порядка. Для реакции второго порядка взаимосвязь следующая:

$$\frac{\tau_{1/2}(C_{02})}{\tau_{1/2}(C_{01})} = \frac{C_{01}}{C_{02}}.$$

Подставляя значения из условия задачи, можно сделать вывод о том, что реакция не 2 порядка.

Для третьего порядка:

$$\frac{\tau_{1/2}(C_{02})}{\tau_{1/2}(C_{01})} = \left(\frac{C_{01}}{C_{02}}\right)^2.$$

Подставляя значения из условия задачи, можно сделать вывод о том, что реакция 3 порядка.

$$\text{Из выражения } \tau_{1/2} = \frac{3}{2C_0^2 k_3};$$

$$k_3 = \frac{3}{2C_0^2 \tau_{1/2}} = \frac{3}{2 \cdot \left(\frac{1 \text{ моль}}{\text{л}}\right)^2 \cdot 180 \text{ мин}} = \frac{0,0083 \text{ л}^2}{\text{моль}^2} \cdot \text{мин.}$$

Задача 10

Вещество А смешано с В и С в равных концентрациях ($C_0 = 1$ моль/л). Через 1000 сек осталось половина вещества А. Сколько вещества А останется через 2000 сек, если реакция имеет нулевой, первый, второй, третий порядок?

Решение

$$1) \text{ Для реакции нулевого порядка } k_0 = \frac{C_0}{2\tau_{1/2}};$$

$$k_0 = \frac{1 \text{ моль/л}}{2 \cdot 1000 \text{ сек}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} \cdot \text{сек.}$$

Из уравнения $k_0 = \frac{(C_0 - C)}{t}$ выражаем концентрацию в момент времени t :

$$C = C_0 - k_0 t;$$

$$C = 1 \text{ моль/л} - 5 \cdot 10^{-4} \cdot 2000 \text{ моль/л} = 0.$$

Ответ: вещество израсходуется полностью.

2) Воспользуемся известной формулой для реакции первого порядка:

$$k_1 = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}} = \frac{\ln 2}{1000 \text{ сек}} = 6,93 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}.$$

Далее воспользуемся кинетическим уравнением первого порядка:

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}.$$

Так как под логарифмом стоит отношение констант, то можно записать следующее:

$$\begin{aligned} k_1 t &= \ln \frac{100}{A} \text{ (в \%)} , \\ \ln \frac{100}{A} &= 0,6022 , \\ \frac{100}{A} &= 4 \text{ или } A = 25\% . \end{aligned}$$

Ответ: останется 25% вещества А.

3) Воспользуемся известным выражением для реакции второго порядка:

$$k_2 = \frac{1}{\tau_{1/2} C_0} = \frac{1}{1000 \text{ сек} \cdot 1 \text{ моль/л}} = 1 \cdot \frac{10^{-3} \text{ л}}{\text{моль}} \cdot \text{сек}.$$

Затем воспользуемся кинетическим уравнением для реакции 2 порядка и выразим отношение концентраций:

$$k_2 = \frac{(C_0 - C)}{C_0 t},$$

$$C = \frac{C_0}{(1 + k_2 \cdot C_0 t)},$$

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{(1 + k_2 \cdot C_0 t)},$$

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + 2000 \text{ сек} \cdot 1 \cdot 10^{-3} \text{ л/моль} \cdot \text{сек}} = 0,333.$$

Ответ: останется 33,3 % вещества А.

4) Воспользуемся известным выражением для реакции третьего порядка:

$$k_3 = \frac{3}{2C_0 \tau_{1/2}} = \frac{3}{2 \cdot 1 \text{ моль}^2/\text{л}^2 \cdot 1000 \text{ сек}} = 1,5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{л}^2}{\text{моль}^2} \cdot \text{сек}.$$

Воспользуемся кинетическим уравнением для реакций третьего порядка:

$$k_3 = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} \right),$$

$$C^2 = \frac{C_0^2}{1 + 2k_3 t C_0^2},$$

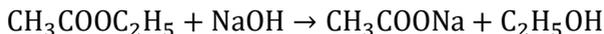
$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{(1 + 2k_3 \cdot C_0^2 t)^{1/2}},$$

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{(1 + 2 \cdot 1,5 \cdot 10^{-3} \cdot 2000)^{1/2}} = \frac{1}{(1 + 6)^{1/2}} = \frac{1}{2,646} = 0,378.$$

Ответ: останется 37,8 % вещества А.

Задача 11

Константа скорости реакции второго порядка



равна 5,4 л/моль·сек. Сколько эфира прореагирует за 10 мин при $a = b = 0,02$ моль/л? Какова должна быть исходная концентрация эфира, чтобы за это же время прореагировало 98 % эфира?

Решение

1. Применим известное кинетическое уравнение для реакции второго порядка при условии равенства начальных концентраций:

$$k_2 = \frac{x}{ta(a-x)},$$

$$x = \frac{a^2 k_2 t}{1 + k_2 a t} = \frac{0,0004 \text{ (моль/л)}^2 \cdot 5,4 \text{ л/моль} \cdot \text{сек} \cdot 600 \text{ сек}}{1 + 5,4 \text{ л/моль} \cdot \text{сек} \cdot 0,02 \text{ моль/л} \cdot 600 \text{ сек}},$$

$$x = \frac{600 \cdot 4 \cdot 10^{-4} \cdot 5,4}{1 + 5,4 \cdot 0,02 \cdot 600} = \frac{1,296}{1 + 64,8} = \frac{1,296 \text{ моль/л}}{1 + 64,8} \\ = \frac{0,0197 \text{ моль}}{\text{л}}.$$

2. Пусть искомая концентрация a . Тогда $x = 0,98a$ и $a - x = 0,02a$. Подставим эти данные в кинетическое уравнение 2 порядка и найдем a :

$$k_2 = \frac{0,98a}{at \cdot 0,02a} = \frac{0,98}{0,02at},$$

$$a = \frac{0,98}{5,4 \text{ л/моль} \cdot \text{сек} \cdot 0,02 \text{ моль/л} \cdot 600 \text{ сек}} = 0,015 \text{ моль/л}.$$

Ответ: 1) 0,0197 моль/л.
2) 0,015 моль/л.

Задача 12

Превращение N-хлорацетанилида в p-хлорацетанилид контролировалось титрованием первого йодистым калием. Определить порядок реакции и константу скорости.

Исходные данные	
t сек	V см ³ KI
0	49,3
10	46,7
60	35,6
70	33,5
120	25,75
130	24,4
180	18,6
190	17,6
240	13,4
250	12,7

1. Воспользуемся методом подстановки данных в кинетические уравнения, например, первого и второго порядков и рассчитаем константы для выбранных временных промежутков:

$$k_1 = \frac{2,303}{t} \lg \left(\frac{a}{a-x} \right); \quad k_2 = \frac{x}{at(a-x)}$$

- $t = 70$ сек;

$$k_1 = \frac{2,303}{70} \lg \frac{49,3}{33,5} = 0,0329 \cdot 0,164 = 0,0054 \text{ сек}^{-1}$$

$$k_2 = \frac{1}{70} \cdot \frac{15,8}{49,3 \cdot 33,5} = 1,33 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3 \cdot \text{сек}$$

- $t = 190$ сек;

$$k_1 = \frac{2,303}{190} \lg \frac{49,3}{17,6} = 0,0121 \cdot 0,449 = 0,00544 \text{ сек}^{-1}$$

$$k_2 = \frac{1}{190} \cdot \frac{31,7}{49,3 \cdot 17,6} = 1,92 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3 \cdot \text{сек}$$

- $t = 250 \text{ сек};$

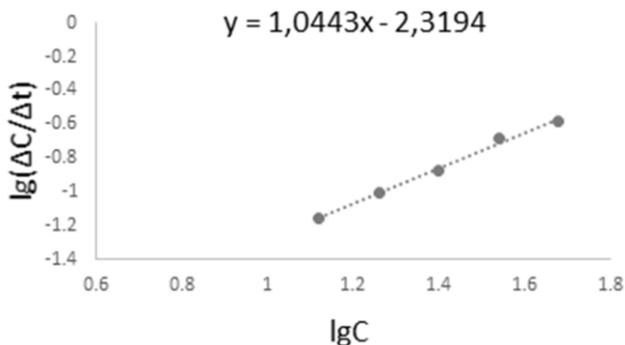
$$k_1 = \frac{2,303}{250} \lg \frac{49,3}{12,7} = 0,0092 \cdot 0,589 = 0,00541 \text{ сек}^{-1}$$

$$k_2 = \frac{1}{250} \cdot \frac{36,6}{49,3 \cdot 12,7} = 2,34 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3 \cdot \text{сек}$$

$\bar{k}_1 = 0,00542 \text{ сек}^{-1}$, значение k_2 монотонно возрастает. Следовательно, порядок реакции первый.

2. Задачу можно решить графически с использованием метода Вант-Гоффа.

В данной задаче экспериментальные данные подобраны таким образом, что для определения значений $\omega_i = -\frac{\Delta C_i}{\Delta t_i}$ и C_i удобно выбрать интервалы в 10 сек и, учитывая незначительную кривизну графика значения C_i брать как средние арифметические для данного интервала времени. Построим график в координатах $\lg\left(-\frac{\Delta C_i}{\Delta t_i}\right) - \lg \bar{C}_i$. Данная зависимость будет линейная с тангенсом угла наклона равным порядку реакции n .



Исходя из линии тренда ($y = 1,0443x - 2,3194$) получаем, что $n \approx 1$, т.е. реакция имеет первый порядок.

Задача 13

При фотолизе ацетона светом с длиной волны 313 нм в течение 23000 с при 56°C распалось $5,23 \cdot 10^{19}$ молекул. Вычислить квантовый выход, если в 1 с поглощается $8,52 \cdot 10^{-3}$ Дж излучения.

Решение

$$\begin{aligned} \text{Энергия одного кванта} &= \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 2,998 \cdot 10^8 \text{ Дж}}{313 \cdot 10^{-9}} \\ &= 6,345 \cdot 10^{-19} \text{ Дж.} \end{aligned}$$

$$\text{Число поглощаемых в 1 секунду квантов} = \frac{8,52 \cdot 10^{-3}}{6,345 \cdot 10^{-19}}$$

В процессе всей реакции поглощено $\frac{8,52 \cdot 10^{-3} \cdot 2,3 \cdot 10^4}{6,345 \cdot 10^{-19}}$ квантов.

$$\begin{aligned} \text{Следовательно, } \phi &= \frac{\text{число распавшихся молекул}}{\text{число поглощенных квантов}} = \frac{5,23 \cdot 10^{19} \cdot 6,345 \cdot 10^{-19}}{8,52 \cdot 10^{-3} \cdot 2,3 \cdot 10^4} = \\ &= 0,17. \end{aligned}$$

Задача 14

При 10°C реакция между 0,025 н раствором этилацетата и 0,0125 н раствором натриевой щелочи протекает как реакция первого порядка, причем половина этилацетата реагирует в течение 16,8 мин. Пользуясь правилом Вант-Гоффа ($\eta = 2$), определить время, за которое прореагирует 50 % этилацетата при 25°C. Рассчитайте энергию активации.

Решение

На основании правила Вант-Гоффа для интервала температуры в 15°C получаем:

$$k_{25^\circ\text{C}}/k_{10^\circ\text{C}} = \eta^{1,5}.$$

Для реакции первого порядка справедливо следующее равенство:

$$\tau_{1/2} = \ln 2 / k_1 .$$

Таким образом, на основании выше приведенных уравнений можно записать следующее равенство:

$$\frac{\tau_{1/2(25^\circ\text{C})}}{\tau_{1/2(10^\circ\text{C})}} = \frac{k_{10^\circ\text{C}}}{k_{25^\circ\text{C}}}$$

Выражаем $\tau_{1/2(25^\circ\text{C})}$:

$$\tau_{1/2(25^\circ\text{C})} = \frac{\tau_{1/2(10^\circ\text{C})}}{\eta^{1,5}} = \frac{16,8}{2^{1,5}} = \frac{16,8}{2,828} = 5,94 \text{ (мин)} .$$

Используя уравнение Аррениуса, и выражая из него величину E :

$$\ln \frac{k_{25^\circ\text{C}}}{k_{10^\circ\text{C}}} = \frac{E(T_2 - T_1)}{RT_2T_1} ,$$
$$E = \frac{R \ln \frac{k_2}{k_1} T_1 T_2}{\Delta T} = \frac{4,576 \cdot \lg 2^{1,5} \cdot 283 \cdot 298}{15} = 11615 \text{ кал/моль} .$$

Задача 15

Реакция первого порядка протекает на 30 % при температуре 25°C за 30 мин, а при температуре 40°C за 5 мин. Найти энергию активации.

Решение

Для реакции первого порядка можно записать следующие выражения кинетических уравнений при различных температурах:

$$k_{298} = \frac{2,3}{t_1} \lg \frac{100}{70},$$

$$k_{313} = \frac{2,3}{t_2} \lg \frac{100}{70}.$$

Таким образом справедливо следующее равенство:

$$\lg \frac{k_{313}}{k_{298}} = \lg \frac{t_1}{t_2}.$$

Воспользуемся уравнением Аррениуса и находим энергию активации:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E(T_2 - T_1)}{RT_2T_1},$$

$$E = \frac{2,3 \left(\lg \frac{t_1}{t_2} \right) RT_2T_1}{T_2 - T_1} = \frac{2,3 \cdot 0,778 \cdot 1,987 \cdot 313 \cdot 298}{15} = \frac{22140 \text{ кал}}{\text{моль}}.$$

Задача 16

При взаимодействии равных концентраций $\text{NO}_2 = \text{CO} = 0,5$ моль/л при температуре 435 К через 1 час было обнаружено 0,05 моль/л CO_2 . При какой температуре количество CO_2 будет вдвое больше при тех же условиях, если $E = 29260$ кал/моль ?

Решение

Искомую температуру можно найти из уравнения:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E(T_2 - T_1)}{RT_2T_1},$$

где T_1 температуру 435 К.

Вычислим предварительно значения k_{435} и k_{T_2} . Для реакции
Рассматриваемая реакция второго порядка:



При равных начальных концентрациях $a = b$ можно воспользоваться соответствующим кинетическим уравнением:

$$k_2 = \frac{x}{at(a-x)}$$

При температуре 435 К $x = \frac{0,05 \text{ моль}}{\text{л}}$ и $(a - x) = 0,45 \text{ моль/л}$. Получим:

$$k_{435} = \frac{0,05 \text{ моль/л}}{0,5 \text{ моль/л} \cdot 60 \text{ мин} \cdot 0,45 \text{ моль/л}} = 3,31 \cdot 10^{-3} \text{ л/моль} \cdot \text{мин}.$$

При температуре T_2 $x = 0,1 \text{ моль/л}$ и $(a - x) = 0,4 \text{ моль/л}$.
Получим:

$$k_{T_2} = \frac{0,01 \text{ моль/л}}{0,5 \text{ моль/л} \cdot 60 \text{ мин} \cdot 0,4 \text{ моль/л}} = 8,34 \cdot \frac{10^{-3} \text{ л}}{\text{моль}} \cdot \text{мин}.$$

Вычислим T_2 :

$$\lg \frac{k_{T_2}}{k_{435}} = \frac{E(T_2 - 435)}{k \cdot 435 \cdot T_2},$$

$$T_2 = \frac{E \cdot 435}{E - 2,303 \cdot R \cdot 435 \cdot \lg \frac{k_{T_2}}{k_{435}}} = \frac{29260 \cdot 435}{29260 - 4,576 \cdot 435 \cdot \lg \frac{8,34}{3,31}} = 445,6^\circ \text{К}.$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семиохин, И. А. Кинетика химических реакций: учебное пособие / И. А. Семиохин, Б. В. Страхов, А. И. Осипов. – Москва: Изд-во МГУ, 1995. – 351 с. – ISBN 5-211-03051-6.
2. Физическая химия. В 2 кн. Кн. 2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ: учебник для вузов / К. С. Краснов, Н. К. Воробьев, И. Н. Годнев [и др.]. – Москва: Высш. шк., 2001. – 319 с. – ISBN 5-06-004026-7.
3. Семиохин, И. А. Сборник задач по химической кинетике / И. А. Семиохин. – Москва: Изд-во МГУ, 2005. – 89 с.
4. Эмануэль, Н. М. Курс химической кинетики / Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре. – Москва: Высш. шк., 1984. – 463 с.
5. Романовский, Б. В. Основы химической кинетики / Б. В. Романовский. – Москва: Изд-во «Экзамен», 2006. – 416 с. – ISBN 5-472-01551-0.
6. Эмануэль, Н. М. Экспериментальные методы химической кинетики: учебное пособие / Н. М. Эмануэль, М. Г. Кузьмин. – Москва: Изд-во МГУ, 1985. – 384 с.
7. Колинко, П. А. Химическая кинетика в курсе физической химии: учебное пособие / П. А. Колинко, Д. В. Козлов. – Новосибирск: Новосибирский государственный университет, 2013. – 99 с.
8. Черепанов, В. А. Химическая кинетика: учебное пособие / В. А. Черепанов, Т. В. Аксенова. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2016. – 132 с. – ISBN 978-5-7996-1745-5.
9. Эвери, Г. Основы кинетики и механизмы химических реакций / Г. Эвери; под ред. Г. Б. Сергеева. – Москва: Мир, 1978. – 216 с.
10. Методическая разработка семинарских занятий по кинетике. Часть I. Формальная кинетика / В. М. Байрамов, Е. М. Кузнецо-

ва, В. Ф. Шевельков, А. М. Толмачев; под ред. К. В. Топчиевой. – Москва: Изд-во МГУ, 1977. – 124 с.

11. Лабовиц, Л. Задачи по физической химии с решениями / Л. Лабовиц, Дж. Аренс; под ред. Ю. В. Филиппова. – Москва: Мир, 1972. – 442 с.

12. Семиохин, И. А. Кинетика гомогенных химических реакций / И. А. Семиохин, Б. В. Страхов, А. И. Осипов. – Москва: Изд-во МГУ, 1985. – 232 с.

13. Еремин, Е. Н. Основы химической кинетики / Е. Н. Еремин. – Москва: Высш. школа, 1976. – 375 с.

14. Байрамов, В. М. Основы химической кинетики и катализа: учебное пособие / В. М. Байрамов; под ред. В. В. Лунина. – Москва: Издательский центр «Академия», 2003. – 256 с. – ISBN 5-7695-1297-0.

15. Основы физической химии. Часть 1 / В. В. Еремин, С. И. Каргов, И. А. Успенская [и др.]. – Москва: Лаборатория знаний, 2019. – 348 с. – ISBN 978-5-00101-160-6.

Учебное издание

*Шафигулин Роман Владимирович,
Копытин Кирилл Александрович,
Буланова Анджела Владимировна*

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.
ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА**

Учебное пособие

Редакционно-издательская обработка издательства
Самарского университета

Подписано в печать 13.02.2023. Формат 60×84 1/16.

Бумага офсетная. Печ. л. 6,75.

Тираж 120 экз. (1-й з-д 1-25). Заказ № .

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА С. П. КОРОЛЕВА»
(САМАРСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)
443086, САМАРА, МОСКОВСКОЕ ШОССЕ, 34.

Издательство Самарского университета.
443086, Самара, Московское шоссе, 34.