

ИМ

Министерство образования Российской Федерации
МОСКОВСКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ
ТОНКОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ
имени М.В.Ломоносова

КАФЕДРА ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ
ПО ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ

(примеры и задачи)

Утверждено на заседании кафедры
физической химии
Протокол № 2000 г.

МОСКВА

2000 г.

УДК 541.124

Методическое пособие по химической кинетике
А.П. Белов, О.Г. Леванда, Ж.Е. Грабовская
(под общей редакцией проф. А.П. Белова)

80 стр., рис. 13, табл. 3

Учебно-методическое пособие, М., ИПЦ МИТХТ,

Методическое пособие содержит изложение положений химической кинетики, примеры их использования для решения практических задач и интерпретации экспериментальных данных в свете кинетических теорий, а также около 200 задач по этому разделу физической химии. Пособие предназначено для самостоятельной работы студентов с целью овладения расчетными методами по формальной кинетике простых и сложных реакций, определению механизмов реакций и истолкованию опытных кинетических параметров.

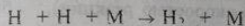
Утвержден БИК МИТХТ им. М.В. Ломоносова

© МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 2000

1. ФОРМАЛЬНАЯ КИНЕТИКА

1.1. Основные понятия химической кинетики.

1.1.1. Элементарный химический акт - превращение одной или нескольких частиц (молекул, атомов, радикалов, ионов), находящихся в контакте, в другие частицы. Например, рекомбинация радикалов:



1.1.2. Простая реакция - реакция, состоящая из одних элементарных актов.

1.1.3. Сложная реакция - реакция, состоящая из нескольких различных элементарных актов. В ходе сложной реакции могут образовываться промежуточные вещества, которые подвергаются дальнейшему превращению.

1.1.4. Скорость химической реакции.

Номенклатурными правилами IUPAC рекомендуется скорость реакции определять как скорость возрастания степени завершенности реакции:

$$w = \frac{d\xi}{dt} \quad (1.1)$$

где ξ - степень завершенности реакции. В закрытых системах степень завершенности реакции равна величине изменения количества реагента или продукта в системе, деленной на его стехиометрический коэффициент, ν . (Стехиометрические коэффициенты реагентов берутся со знаком "-", а стехиометрические коэффициенты продуктов - со знаком "+".)

Обозначим количество i -ого реагента в начальный момент времени n_{i0} , а в момент времени t - через n_i . Тогда степень завершенности реакции ξ определяется выражением:

$$\xi = \frac{n_i - n_{i0}}{\nu_i} \quad (1.2)$$

Продифференцировав уравнение (1.2) по времени, получим:

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dn_i}{dt} \quad w = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dn_i}{dt} \quad (1.3)$$

В кинетике чаще используют понятие скорости химической реакции, отнесенной к единице объема, r

$$r = \frac{w}{V}$$

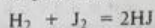
где V - объем реакционной смеси. В статических реакторах $V = \text{const}$ и скорость реакции будет определяться выражением:

$$r = \frac{1}{V \cdot \nu_i} \frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dC_i}{dt} \quad (1.4)$$

Таким образом, скорость химической реакции в статическом реакторе определяется изменением концентрации реагента или продукта за единицу времени с учетом стехиометрического коэффициента. Скорость реакции всегда положи-

тельна и не зависит от выбора реагента или продукта, по изменению концентрации которого она рассчитывается. (Если скорость реакции рассчитывается по изменению концентрации реагента, то dC_i/dt отрицательна, но и стехиометрический коэффициент ν_i в этом случае тоже отрицателен.)

В качестве примера рассмотрим реакцию:



В статическом реакторе скорость реакции, отнесенная к единице объема (в дальнейшем мы будем её называть просто скоростью реакции), будет определяться выражением:

$$r = -\frac{dH_2}{dt} = -\frac{dJ_2}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dHJ}{dt}$$

1.1.5. Кинетическое уравнение химической реакции и - это уравнение, связывающее скорость химической реакции с концентрациями реагентов. (Иногда в кинетическое уравнение входят и концентрации продуктов.) Наиболее простая форма кинетического уравнения - степенная функция:

$$r = k C_A^{n_A} C_B^{n_B} \quad (1.5)$$

Учитывая (1.4.), это уравнение можно записать в виде:

$$\frac{1}{\nu_i} \frac{d_i C}{dt} = k C_A^{n_A} C_B^{n_B} \quad (1.6)$$

где k , n_A , n_B - постоянные величины, C_A и C_B - концентрации реагентов. Не все кинетические уравнения имеют форму уравнения (1.5), в них могут входить более сложные функции концентраций реагентов и других веществ, участвующих в реакции.

1.1.6. Константа скорости реакции - это коэффициент пропорциональности k в уравнении (1.5). Константой скорости называют скорость реакции при концентрациях реагентов равных единице (поэтому её часто называют удельной скоростью реакции). Скорость реакции изменяется в ходе реакции, а константа скорости сохраняет своё постоянство в течение всего времени протекания реакции, если реакция идёт при постоянной температуре.

1.1.7. Порядок реакции. Показатели степени n_i , с которыми концентрации реагентов входят в кинетическое уравнение реакции, называются порядком реакции по компонентам. Они могут быть целочисленными, дробными, отрицательными и положительными. Порядок реакции по компоненту не всегда совпадает со стехиометрическим коэффициентом ν_i и в каждом случае должен определяться по экспериментальным данным. Сумма порядков по компонентам определяет порядок реакции, который обычно обозначают буквой n

$$n = \sum_i n_i$$

1.1.8. Кинетическая кривая - измеренная в ходе опыта зависимость концентрации одного из реагентов или продуктов от времени.

1.1.9. Уравнение кинетической кривой. Если проинтегрировать кинетическое уравнение (1.6), то получим зависимость концентрации одного из реагентов от времени

$$C_i = f(\tau)$$

Такое уравнение называется уравнением кинетической кривой. Вид этого уравнения зависит от порядка реакции.

Для примера рассмотрим получение уравнения кинетической кривой для реакции нулевого порядка. Кинетическое уравнение реакции нулевого порядка имеет вид:

$$r = k \quad \text{или} \quad -\frac{dC}{dt} = k \quad (1.7)$$

Из этого уравнения видно, что реакция идёт с постоянной скоростью. Уравнение (1.7) можно проинтегрировать, предварительно разделив переменные:

$$-dC = k dt$$

Если концентрацию в момент времени $\tau = 0$ обозначим C_A^0 , а в момент времени $\tau - C_A$, то:

$$\int_{C_A^0}^{C_A} -dC_A = \int_0^{\tau} k dt$$

Откуда:

$$C_A^0 - C_A = k \tau \quad C_A = C_A^0 - k \tau \quad (1.8)$$

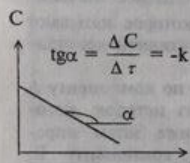


Рис. 1.1. График кинетической прямой 0-го порядка.

Из уравнения (1.8) видно, что график, построенный в координатах $C_A - \tau$, представляет собой прямую линию (см. рис.1.1). Поэтому эти координаты ($C - \tau$) называются спрямляющими координатами для реакции нулевого порядка. Тангенс угла наклона прямой численно равен константе скорости. В таблице 1.1 представлены уравнения кинетической кривой и спрямляющие координаты для реакций первого и второго порядков, полученные при интегрировании кинетических уравнений реакций этих порядков.

1.1.10. Время полупревращения (или полураспада) $\tau_{1/2}$ - это время, за которое прореагирует половина взятого вещества. Для реакции нулевого порядка оно равно:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k} (C_0 - C_0/2) = \frac{C_0}{2k}$$

т.е. для реакций нулевого порядка время полупревращения пропорционально начальной концентрации реагента. Зависимость времени полупревращения от начальной концентрации для реакций других порядков приведены ниже.

1.2. Методы определения порядка реакции.

1.2.1. Метод понижения порядка реакции.

Пусть протекает реакция :



Если продукты реакции не влияют на скорость этой реакции, то кинетическое уравнение этой реакции будет иметь вид :

$$r = k C_A^{n_A} C_B^{n_B} \quad (1.9)$$

Применяемые в кинетике методы позволяют определить порядок реакции в том случае, если кинетическое уравнение имеет вид :

$$r = k C^n \quad (1.10)$$

Для того, чтобы уравнение (1.9) привести к виду уравнения (1.10) надо провести реакцию в таких условиях, чтобы скорость реакции зависела от концентрации только одного реагента. Наиболее распространённым является способ проведения реакции в избытке всех реагентов по сравнению с одним. Предположим, что $C_B^0 \gg C_A^0$. Тогда можно считать, что концентрация реагента В в ходе опыта не изменяется и остаётся постоянной, равной начальной концентрации. Уравнение (1.9) примет вид :

$$r = k (C_B^0)^{n_B} C_A^{n_A} = k' C_A^{n_A}, \quad (1.11)$$

где $k' = k (C_B^0)^{n_B}$ - опытное значение константы скорости, которое называют наблюдаемой или эффективной константой скорости.

Порядок реакции по компоненту А определяют одним из методов, которые будут описаны ниже. Затем определяют порядок по компоненту В, проводя опыты при различных значениях начальной концентрации В, но в условиях $C_B^0 \gg C_A^0$. Из уравнения (1.11) следует :

$$\ln k' = \ln k + n_B \ln C_B^0$$

Измерив значения наблюдаемой константы скорости при различных начальных концентрациях реагента В, строят график в координатах $\ln k' - \ln C_B^0$ (рис. 1.2). Тангенс угла наклона полученной прямой равен порядку реакции по компоненту В.

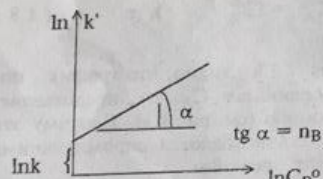


Рис. 1.2. Зависимость наблюдаемой константы скорости от концентрации избыточного реагента.

Порядок реакции по компоненту В можно определить также любым из предлагаемых ниже способов, снимая кинетическую кривую уже в условиях избытка реагента А, т.е. проводя реакцию псевдонулевого порядка по А.

1.2.2. Метод подбора. Метод подбора основан на знании уравнения кинетических кривых реакций различных порядков.

Существуют графический и аналитический методы подбора. Аналитический. Опытные данные (концентрация - время) подставляют в уравнения кинетических кривых различных порядков и рассчитывают значения констант скорости в различные моменты времени. Выбирают то уравнение, в котором получается лучшее постоянство вычисленной константы скорости. Можно считать, что уравнение описывает реакцию, если полученные по нему значения констант скорости колеблются около какой-то средней величины, а отклонения от среднего значения лежат в пределах возможных ошибок измерения (обычно 5-10%). Уравнения кинетических кривых для реакций нулевого, первого и второго порядков представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1. Кинетические характеристики реакций целочисленных порядков.

Порядок реакции	Уравнение для расчета константы скорости	Спрямяющие координаты	Размерность константы скорости
0	$k = \frac{C_0 - C}{t}$	$k = -\text{tg} \alpha$	$\frac{[\text{конц.}]}{[\text{время}]}$
1	$k = \frac{\ln C_0 - \ln C}{t}$	$\text{tg} \alpha = -k$	$[\text{время}]^{-1}$
2	$k = \frac{C_0 - C}{C_0 \cdot C \cdot t}$	$\text{tg} \alpha = k$	$\frac{1}{[\text{конц.}] \cdot [\text{время}]}$

Графический. Как видно из таблицы 1.1 зависимость концентрации от времени для реакций различных порядков выражается прямой линией в соответствующей системе координат. Так, для реакции нулевого порядка прямая линия получается в системе координат $C - t$, для реакции первого порядка $\ln C - t$, для реакции второго порядка $1/C - t$. Если в каких-то координатах опытные данные хорошо укладываются на прямую, а в остальных координатах прямой не получается, это указывает на определённый порядок реакции.

Следует отметить, что для правильного определения порядка реакции по компоненту методом подбора степень превращения реагента должна быть не менее 30-35%, так как при более низких степенях превращения можно получить прямую линию (или постоянство значений констант скорости) в различных системах координат (см. пример 1.3.1). Методом подбора можно определить только целочисленные порядки. На практике часто встречаются реакции с дробными порядками. Поэтому методом подбора хорошо пользоваться для подтверждения предполагаемого целочисленного порядка реакции.

1.2.3. Метод Вант-Гоффа. Этот метод основан на изучении зависимости скорости реакции от концентрации одного из реагентов.

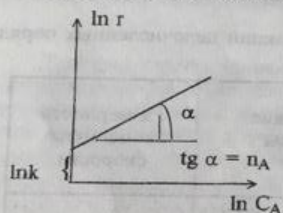


Рис. 1.3. Определение порядка реакции методом Вант-Гоффа

реакции по реагенту, а отрезок, отсекаемый этой прямой на оси ординат при $\ln C = 0$, равен $\ln k$.

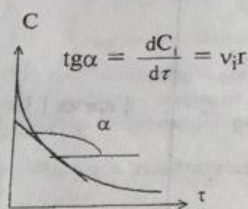


Рис. 1.4. Определение скорости реакции по экспериментальной кинетической кривой

незначительно (рис. 1.5):

$$r = k C_A^n$$

Логарифмируя это выражение, получим

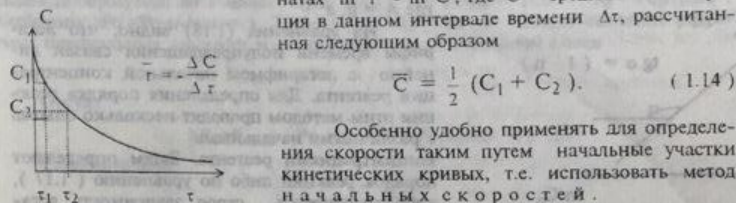
$$\ln r = \ln k + n_A \ln C_A \quad (1.12)$$

Если определить скорость реакции при различных концентрациях реагента и построить график в координатах $\ln r - \ln C$, то получается прямая линия. Тангенс угла наклона этой прямой равен порядку

Скорость реакции можно определить, проводя касательные к полученной на опыте кинетической кривой и вычислив тангенс угла наклона этих касательных (рис. 1.4). Определённая таким образом скорость называется истинной. Однако, графическое дифференцирование часто не даёт удовлетворительной точности в определении истинной скорости реакции из-за погрешностей в кинетической кривой и трудностей в построении касательных (рис. 1.4). Поэтому часто используют средние значения скорости реакции \bar{r} , рассчитанные в небольшом интервале времени, когда степень превращения реагентов меняется

$$\bar{r} = -\frac{\Delta C}{\Delta \tau} = -\frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1} \quad (1.13)$$

Для определения порядка реакции в этом случае строят график в координатах $\ln \bar{r} - \ln \bar{C}$, где \bar{C} - средняя концентрация в данном интервале времени $\Delta \tau$, рассчитанная следующим образом



$$\bar{C} = \frac{1}{2} (C_1 + C_2) \quad (1.14)$$

Особенно удобно применять для определения скорости таким путем начальные участки кинетических кривых, т.е. использовать метод начальных скоростей.

Метод Вант-Гоффа можно применять аналитически, рассчитывая порядок реакции по формуле:

$$n = \frac{\ln \bar{r}_1 - \ln \bar{r}_2}{\ln \bar{C}_1 - \ln \bar{C}_2} \quad (1.15)$$

1.2.4. Метод "времен полупревращения"

Этот метод основан на том, что время полупревращения по разному зависит от начальной концентрации реагента в реакциях различных порядков. В таблице 1.2 приведены зависимости времени полупревращения, $\tau_{1/2}$, от начальной концентрации реагента для реакций с целочисленным порядком.

Таблица 1.2. Зависимость времени полупревращения от начальной концентрации для реакций целочисленных порядков

Порядок реакции	0	1	2	3
$\tau_{1/2}$	$\frac{C_0}{2k}$	$\frac{\ln 2}{k}$	$\frac{1}{k C_0}$	$\frac{3}{2k C_0^2}$

Проанализировав зависимость времени полупревращения от начальной концентрации, можно сделать вывод о порядке реакции, если он - целочисленный.

В общем случае время полупревращения связано с начальной концентрацией следующим соотношением:

$$\tau_{1/2} = a C_0^{(1-n)}, \quad (1.16)$$

где $a = \text{const}$.

Из этого уравнения можно получить соотношение:

$$\left(\frac{C_0}{C_0} \right)^{(1-n)} = \frac{\tau_{1/2}}{\tau_{1/2}} \quad (1.17)$$

где индексы ' и '' относятся к разным опытам.
Если прологарифмировать соотношение (1.16), получим следующее уравнение:

$$\ln \tau_{1/2} = A - (n-1) \ln C_0, \quad (1.18)$$

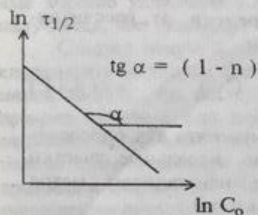


Рис. 1.6. Определение порядка реакции по концентрационной зависимости времени полупревращения

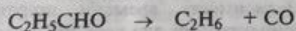
где $A = \ln a$.

Из уравнения (1.18) видно, что логарифм времени полупревращения связан линейно с логарифмом начальной концентрации реагента. Для определения порядка реакции этим методом проводят несколько опытов с различными начальными концентрациями реагента. Затем определяют порядок реакции либо по уравнению (1.17), либо графически, строя зависимость логарифма времени полупревращения от логарифма начальной концентрации реагента (рис. 1.6). Тангенс угла наклона получающейся прямой равен $(1-n)$

1.3. Решение задач

Пример 1.3.1.

Разложение паров пропионового альдегида при нагревании в кварцевом сосуде протекает как гомогенная реакция первого порядка по уравнению



Показать, что реакция является реакцией первого порядка, вычислить среднее значение константы скорости и определить время разложения паров альдегида на 75%. При температуре 576°C и начальном давлении 314 мм. рт.ст. манометр показывал следующие приращения давления (ΔP) во времени:

$\tau, c.$	167	282	423	610	885
$\Delta P,$ мм.рт.ст.	76	116	156	200	236

Решение

Для подтверждения 1 порядка реакции воспользуемся аналитическим методом подбора. Для реакций 1 порядка

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

Так как в выражение для константы скорости входит отношение концентраций, численные значения константы скорости не зависят от того, в каких единицах будет измерена концентрация. Если считать газы идеальными, то

$$C = \frac{P}{RT} \quad \text{и} \quad \frac{C_0}{C} = \frac{P_0}{P}$$

где P_0 начальное давление альдегида. Определим P в различные моменты времени t , используя стехиометрическое уравнение реакции. Так как из одного моля альдегида образуется по 1 молю C_2H_6 и CO : то $P_{C_2H_6} = P_{CO} = P_0 - P_{C_2H_5CHO}$. Обозначим $P_0 - P_{C_2H_5CHO} = x$. Тогда $P_{C_2H_5CHO} = P_0 - x$. Общее давление равно сумме парциальных давлений всех компонентов реакционной смеси:

$$P_{\text{общ.}} = (P_0 - x) + x + x = P_0 + x$$

Откуда:

$$\Delta P = P_{\text{общ.}} - P_0 = x; \quad P_{C_2H_5CHO} = P_0 - \Delta P$$

Следовательно:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{P_0}{P_0 - \Delta P}$$

Подставив заданные в условии задачи значения τ , P_0 и ΔP , получим:

$$k_1 = \frac{1}{167} \ln \frac{314}{314 - 76} = 1.66 \cdot 10^{-3} c^{-1},$$

$$k_2 = \frac{1}{282} \ln \frac{314}{198} = 1.64 \cdot 10^{-3} c^{-1},$$

$$k_3 = \frac{1}{423} \ln \frac{314}{158} = 1.62 \cdot 10^{-3} c^{-1},$$

$$k_4 = \frac{1}{610} \ln \frac{314}{114} = 1.66 \cdot 10^{-3} c^{-1},$$

$$k_5 = \frac{1}{885} \ln \frac{314}{73} = 1.65 \cdot 10^{-3} c^{-1}.$$

Константа скорости постоянна в пределах ошибки опыта. Следовательно, эта реакция является реакцией первого порядка. Среднее значение константы скорости получим как среднее арифметическое из всех полученных значений констант.

$$k_{\text{ср}} = \frac{\sum_{i=1}^5 k_i}{5} = 1.646 \cdot 10^{-3} c^{-1}.$$

Время, за которое прореагирует 75% альдегида, определим по формуле:

$$\tau = \frac{1}{k} \ln \frac{C_0}{C} = \frac{1}{1.646 \cdot 10^{-3}} \ln \frac{C_0}{C_0 - 0.75C_0} = \frac{10^3}{1.646} \ln \frac{1}{0.25} = 842 c.$$

Подтвердить первый порядок реакции можно, используя и графический метод подбора. Для этого построим три графика в координатах: $P - \tau$, $\ln P - \tau$, $1/P - \tau$. (В данном случае мы вместо концентрации альдегида будем пользоваться его парциальным давлением P . В случае реакций нулевого и второго порядка это изменило бы наклон получающихся прямых, что надо было бы учесть при расчёте константы скорости реакции по тангенсу угла наклона прямой. В случае реакций первого порядка эта замена не влияет на угол наклона получающейся прямой, так как Co/C равно P_0/P .)

Составим таблицу:

τ , с	P , мм рт.ст.	$\ln P$	$\frac{1}{P} \cdot 10^3$
0	314	5.750	3.185
167	238	5.473	4.202
282	198	5.288	5.050
423	158	5.063	6.329
610	114	4.736	8.772
885	73	4.290	13.699

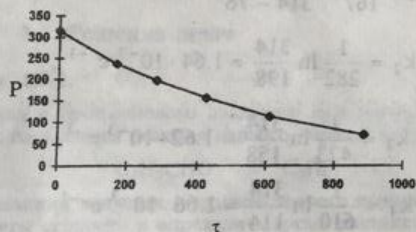


Рис. 1.7 Зависимость парциального давления реагента от времени.

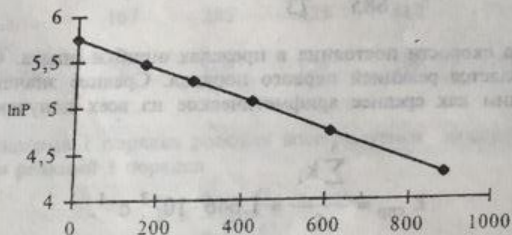


Рис. 1.8 Зависимость логарифма парциального давления реагента от времени.

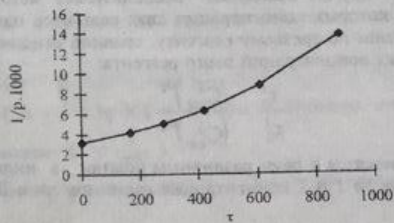


Рис. 1.9. Зависимость обратной величины парциального давления реагента от времени.

Как видно из рисунков, прямая линия получается только в координатах $\ln P - \tau$, что указывает на первый порядок реакции. По тангенсу угла наклона прямой определяем константу скорости реакции:

$$k = -\text{tg}\alpha = -\frac{4.43 - 5.58}{800 - 100} = 1.64 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$$

Надо отметить, что достоверный вывод о порядке реакции, пользуясь этим методом, можно сделать, если степень превращения вещества превышает 35-40%. (Так как при более низких степенях превращения прямолинейная зависимость наблюдается на всех трёх графиках.)

Пример 1.3.2.

Скорость реакции $A + 2B = D + E$ измерялась при различных концентрациях реагентов. Получены следующие данные:

№ опыта	C_A^0 , моль/л	C_B^0 , моль/л	C_D^0 , моль/л	Γ^0 , моль/л.мин
1	0,1	0,2	0,01	0,025
2	0,1	0,2	0,02	0,0125
3	0,1	0,1	0,01	0,0125
4	0,2	0,2	0,01	0,10

где Γ^0 - начальная скорость реакции.

От концентрации вещества E скорость не зависит. Напишите кинетическое уравнение этой реакции.

Решение.

Кинетическое уравнение этой реакции в общем виде можно записать

$$\Gamma^0 = k C_A^{n_A} C_B^{n_B} C_D^{n_D} C_E^{n_E}$$

Так как скорость реакции не зависит от концентрации Е, $p_E = 0$. Для определения порядка по другим реагентам воспользуемся методом Вант-Гоффа. Выбрав два опыта, в которых концентрации двух реагентов одинаковы, сделаем вывод о порядке реакции по третьему реагенту, сравнив отношение скоростей с отношением начальных концентраций этого реагента:

$$\frac{r_0^i}{r_0^j} = \left(\frac{C_{0k}^i}{C_{0k}^j} \right)^{n_k}$$

где индексы i и j относятся к двум различным опытам, а индекс k - к одному из реагентов. В опытах № 1 и 2 концентрации реагентов А и В одинаковы, поэтому:

$$\frac{r_0^1}{r_0^2} = \left(\frac{C_{0D}^1}{C_{0D}^2} \right)^{n_D}, \quad \frac{r_0^1}{r_0^2} = \frac{0,025}{0,0125} = 2, \quad \frac{C_{0D}^1}{C_{0D}^2} = \frac{0,01}{0,02} = \frac{1}{2}$$

Такое соотношение возможно, если $n_D = -1$.

Порядок по реагенту А определим, если сравним начальные скорости в опытах № 1 и 4. В них концентрации В и D одинаковы, поэтому:

$$\frac{r_0^1}{r_0^4} = \left(\frac{C_{0A}^1}{C_{0A}^4} \right)^{n_A}, \quad \frac{0,025}{0,100} = \left(\frac{0,1}{0,2} \right)^{n_A}, \quad \text{или} \quad \frac{1}{4} = \left(\frac{1}{2} \right)^{n_A}$$

откуда $n_A = 2$.

Сравнивая начальные скорости в опытах № 1 и 3, получим:

$$\frac{r_0^1}{r_0^3} = \left(\frac{C_{0B}^1}{C_{0B}^3} \right)^{n_B}, \quad \frac{0,025}{0,0125} = \frac{(0,2)^{n_B}}{(0,1)^{n_B}}, \quad 2 = (2)^{n_B}, \quad \text{т.е.} \quad n_B = 1$$

Кинетическое уравнение этой реакции имеет вид

$$r = k C_A^2 C_B C_D^{-1}$$

Подставив в полученное уравнение данные любого из опытов, мы определим константу скорости этой реакции. Так из опыта № 1:

$$k = \frac{0,025}{(0,1)^2 (0,2) (0,01)^{-1}} = 0,125 \frac{\text{л}^2}{\text{моль}^2 \cdot \text{мин}}$$

Пример 1.3.3.

Для реакции орто-пара-превращения водорода была получена следующая зависимость времени полупревращения от начального давления орто-водорода:

$P_0 \cdot 10^{-4}, \text{ Па}$	0,67	1,33	2,67	5,33
$\tau_{1/2}, \text{ мин.}$	10,8	7,5	5,3	3,7

Определить по этим данным порядок реакции.

Решение.

Воспользуемся зависимостью времени полупревращения от начальной концентрации реагента:

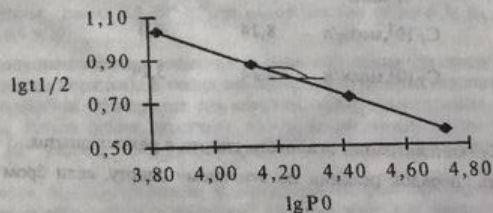
$$\lg \tau_{1/2} = a - (n-1) \lg C_0 = a - (n-1) \lg P_0$$

где $a = a + (n-1) \lg RT = \text{const}$. (Полагая, что газ ведёт себя как идеальный, подставляем $C = \frac{P}{RT}$).

Для определения порядка реакции (n) построим график в координатах

$$\lg \tau_{1/2} - \lg P_0$$

$\lg \tau_{1/2}$	1,033	0,875	0,724	0,568
$\lg P_0$	3,826	4,124	4,426	4,727



$$\text{tg } \alpha = \frac{0,568 - 1,033}{4,727 - 3,826} = \frac{-0,465}{0,901} = -0,516 = -(n-1)$$

Откуда $n = 1 + 0,516 \approx 1,5$

Пример 1.3.4.

Бимолекулярная реакция $A + B = D + E$ при одинаковых начальных концентрациях А и В, равных 0,41 моль/л, протекает за 10 минут на 25%. Сколько времени необходимо, чтобы реакция прошла на 50% при той же температуре.

Решение.

Название бимолекулярная, говорит о том, что эта реакция простая. Поэтому порядок реакции по каждому реагенту совпадает со стехиометрическим коэффициентом. Кинетическое уравнение этой реакции будет иметь вид:

$$r = k C_A C_B$$

т.е. общий порядок реакции равен двум.

Так как начальные концентрации обоих реагентов одинаковы и они вступают в реакцию в эквимольных количествах, для расчёта константы скорости мы воспользуемся уравнением:

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \left(\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_A^0} \right) = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{C_A^0 - C_A}{C_A^0 \cdot C_A} = \frac{1}{10} \cdot \frac{0,41(1 - 0,75)}{0,41 \cdot 0,41 \cdot 0,75} = 0,08 \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{мин}}$$

$$\text{где } C_A = C_A^0 - 0,25C_A^0 = 0,75C_A^0$$

Рассчитаем время, за которое реакция пройдет на 50%. (К этому времени

$$C_A = \frac{C_A^0}{2})$$

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k} \cdot \frac{C_A^0 - 0,5C_A^0}{C_A^0 \cdot 0,5C_A^0} = \frac{1}{kC_A^0} = \frac{1}{0,08 \cdot 0,41} = 30,5 \text{ мин}$$

Пример 1.3.5.

При взаимодействии брома и этилового спирта были получены следующие данные:

τ , мин.	0	4
$C_1 \cdot 10^3$, моль/л	8,14	6,1
$C_2 \cdot 10^3$, моль/л	4,24	3,14

где C_1 и C_2 - концентрации этилового спирта в разных опытах.

Определить порядок реакции по этиловому спирту, если бром взят в избытке.

Решение.

Воспользуемся методом Вант-Гоффа:

$$n = \frac{\lg \bar{r}_1 - \lg \bar{r}_2}{\lg \bar{C}_1 - \lg \bar{C}_2},$$

где \bar{r}_1 и \bar{r}_2 - средние скорости в разных опытах, определяемые как $\Delta C / \Delta t$, а

\bar{C}_1 и \bar{C}_2 - средние концентрации этилового спирта в промежутках времени Δt . В нашем случае:

$$\bar{C} = \frac{C_{t=0} + C_{t=4}}{2}$$

Тогда:

$$n = \frac{\lg \frac{8,14 - 6,1}{4} - \lg \frac{4,24 - 3,14}{4}}{\lg \frac{8,14 + 6,1}{2} - \lg \frac{4,24 + 3,14}{2}} = 0,942 \approx 1$$

Отличие полученного значения порядка реакции от 1 может быть вызвано погрешностью в определении концентраций реагента

1.4. Задачи. Расчёт констант скоростей и текущих концентраций.

- В реакции окисления метана $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, протекающей с постоянной скоростью, в течение 5 мин. в сосуде объемом 0,5 л при 500°C образуется $5 \cdot 10^{-4}$ моль воды. Рассчитайте скорость реакции в Па/мин.
- Раствор вещества А смешивается с равным объемом вещества В, содержащим такое же число молей В. Происходит реакция $\text{A} + \text{B} = \text{D}$. Через час оказалось, что прореагировало 75% А. Сколько А останется в растворе через 2 часа, если реакция имеет:
 - первый порядок по А и нулевой по В?
 - первый порядок по обоим веществам?
 - нулевой порядок по обоим веществам?
- Константа скорости реакции первого порядка равна $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Какова будет скорость реакции в моль/(см³·с) при концентрации реагирующего вещества $2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/см³?
- Если константа скорости для реакции первого порядка $\text{A} \rightarrow \text{продукты}$ равна $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, то каков наклон прямой $\lg p_A$ относительно оси времени в с²?
- Время полупревращения вещества А равно 10 годам (реакция протекает по закону первого порядка). В сосуд объемом 0,2 л введено некоторое количество этого вещества. Измерение его концентрации, проведенные через 30 и 35 мин после начала опыта, показали, что за время между двумя замерами распалось $2 \cdot 10^{10}$ частиц. Чему равна начальная концентрация вещества А?
- Если время полупревращения радиоактивного распада радия 1590 лет, то какова константа скорости реакции? (Распад идет как реакция первого порядка.)
- Какова константа скорости реакции первого порядка, если за 15 мин она протекает на 20%?
- Термическая диссоциация окиси этилена протекает по уравнению

$$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 = \text{CH}_4 + \text{CO}$$

При $687,7^\circ$ и $V = \text{const}$ общее давление реакционной смеси, измеренное в мм рт. ст., изменяется со временем следующим образом:

τ , мин	0	3	7	9	12	18
p , мм рт. ст.	116,51	120,56	125,72	128,74	133,23	141,37

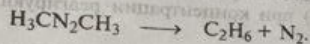
Вычислите константу скорости, зная, что реакция идет по первому порядку.
- Разложение N_2O_5 является реакцией первого порядка. Если в системе давление N_2O_5 через 10 мин составляло 69,2 мм рт. ст., а через 30 мин 39,6 мм рт. ст., то какова константа скорости реакции?

1.10. Превращение пероксида бензоила в дифениловый эфир (реакция первого порядка) при температуре 60°C прошла за 10 мин на 75%. Вычислить константу скорости реакции.

1.11. Как изменится степень превращения некоторого количества газообразного пентоксида азота за один и тот же промежуток времени, если исходный газ сжать до половины объема при постоянной температуре (реакция протекает по первому порядку)?

1.12. Реакция первого порядка проходит на 25% а 35 мин. Какова величина константы скорости этой реакции в с^{-1} ? Сколько исходного вещества останется непрореагировавшим через 5 ч?

1.13. Газообразный азотметан разлагается по реакции первого порядка

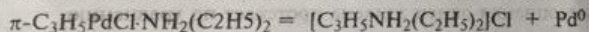


Начальное давление чистого азотметана при 287°C составляло 160 мм рт. ст. Если общее давление через 100 с достигло 161,6 мм рт. ст., то какая часть азотметана при этом разложилась? Какова константа скорости этой реакции? Какое время потребуется для того, чтобы половина азотметана разложилась при той же температуре, если начальное давление было 80 мм рт. ст.?

1.14. Период полураспада изотопа полония ^{210}Po составляет 140 дней. Вычислить константу скорости распада полония. (Реакция первого порядка.) Сколько времени потребуется, чтобы распалось 80% данной массы полония-210? Какая доля исходного количества распадается за один день?

1.15. Период полураспада изотопа ^{11}C равен 20 мин. Какая часть исходного количества останется через 3 ч, если распад изотопа идет как реакция первого порядка.

1.16. Реакция распада π -аллильного комплекса палладия в водных растворах описывается следующим стехиометрическим уравнением:



Изменение концентрации π -аллильного комплекса во времени при 70°C характеризуется следующими значениями.

Время, мин	0	100	200	300	400	500	6000
$C_{\pi} \cdot 10^2$, моль/л	1,5000	1,057	0,744	0,522	0,369	0,261	0,184

Подтвердите выполнимость первого порядка реакции и рассчитайте значение константы скорости и концентрацию комплекса через 700 минут после начала реакции.

1.17. Константа скорости реакции первого порядка $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$

- какова начальная скорость, если исходная концентрация реагента $0,1 \text{ моль/л}$?
- какова скорость реакции в момент, когда реакция пройдет на 90%?
- сколько времени потребуется, чтобы реакция прошла на 90%?

1.18. Концентрация трития в воздухе приблизительно $5 \cdot 10^{-15} \text{ моль/л}$. Период полураспада трития около 12 лет. Через сколько лет распадется 90% трития, если не учитывать пополнения содержания трития в воздухе за счет других процессов? (Реакция первого порядка.)

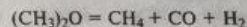
1.19. Нитрование p -нитротолуола (пнт) азотной кислотой в концентрированных водных растворах серной кислоты идет как реакция первого порядка, если азотная кислота взята в избытке. Реакцию проводили при температуре 25°C в $74,5\% \text{ H}_2\text{SO}_4$. Концентрация p -нитротолуола изменялась следующим образом:

τ , мин.	0	10	20	30	40	50	60	70	80
$C_{\text{пнт}} \cdot 10^4$, моль/л	3,0	2,837	2,684	2,538	2,401	2,271	2,148	2,031	1,921

Концентрация азотной кислоты равнялась $5,46 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$. Определите константу скорости реакции и время полупревращения.

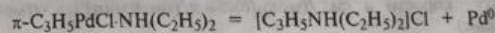
1.20. 20% раствор тростникового сахара, имевший правое вращение в $34,5^{\circ}$, инвертируется в $0,5\text{N}$ молочной кислоте при $T=298^{\circ}\text{K}$. Вращение плоскости поляризации раствором по истечении 1435 мин достигает $+31,10^{\circ}$, после 11360 мин оно равно $+13,96^{\circ}$, наконец, после полной инверсии равно $-10,7^{\circ}$ (смесь продуктов инверсии вращает плоскость поляризации влево). Имея в виду, что реакция протекает по уравнению первого порядка, вычислить константу скорости инверсии, и определить, сколько времени потребуется, чтобы инверсии подверглось 90% сахара?

1.21. Реакция разложения диметилового эфира в газовой фазе



подчиняется уравнению первого порядка. Было установлено, что при данной температуре некоторое количество диметилового эфира имело исходное давление 300 мм рт. ст., а через 10 с давление повысилось до 308,1 мм рт. ст. Через какой промежуток времени давление достигнет 600 мм рт. ст. и какое время потребуется затем для того, чтобы давление достигло 608,1 мм рт. ст.?

1.22. Реакция распада π -аллильного комплекса палладия в водных растворах описывается следующим стехиометрическим уравнением:

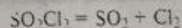


Изменение концентрации π -аллильного комплекса во времени при 70°C характеризуется следующими значениями:

Время, мин	0	10	30	40	50	70	90
$C_{\pi} \cdot 10^2$, моль/л	2,0000	1,2010	0,4331	0,2601	0,1562	0,0563	0,0203

Подтвердите выполнимость первого порядка реакции и рассчитайте значение константы скорости и время полупревращения.

1.23. Константа скорости первого порядка для реакции



равна $2,2 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ при 320°C . Какой процент сульфурилхлорида разложится в результате его выдерживания при 320° в течение 2 ч?

- 1.24. При исследовании кинетики реакции гидролиза метилтозилата (метил-п-толуолсульфоната) при 25°C были получены следующие спектрофотометрические данные при длине волны 261 нм.

$\tau, \text{ч}$	0	5,0	9,0	18,0	24,0	44,0	67,0	x
D	0,791	0,746	0,709	0,645	0,611	0,526	0,471	0,420

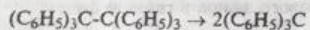
где D - оптическая плотность раствора, пропорциональная концентрации метилтозилата.

Покажите, что реакция подчиняется первому порядку, и определите константу скорости.

- 1.25. Метилацетат подвергся гидролизу в $\sim 1 \text{ N}$ раствора HCl при 25° . Через определенные интервалы из раствора отбираются пробы одинакового объема и титруются раствором NaOH. Покажите, что реакция подчиняется первому порядку и рассчитайте константу скорости на основании следующих данных:

$\tau, \text{с}$	339	1242	2745	4546	∞
$V_{\text{NaOH}}, \text{мл}$	26,34	27,80	29,70	31,81	39,81

- 1.26. В таблице приведены данные по кинетике разложения гексафенилэтана (A):



при 0°C в смеси толуола и анилина.

[A], моль/л	0,1000	0,0867	0,0733	0,6000	0,0465	0,0334
$\tau, \text{мин}$	0	1,05	2,20	3,65	5,5	7,85

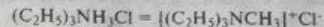
Графическим методом подтвердите первый порядок реакции и определите из графика среднее значение константы скорости при 0°C .

- 1.27. Скорость реакции второго порядка равна $4,5 \cdot 10^{-7} \text{ моль/см}^3 \cdot \text{с}$ при концентрации одного реагента $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$ и другого $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$. Рассчитайте константу скорости в $\text{см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$, в $\text{л}/(\text{моль} \cdot \text{мин})$, в $\text{л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$, в $\text{м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$.
- 1.28. При смешении 1 л 0,05 M раствора NaOH и 1 л 0,05 M раствора этилацетата реакция омыления протекает на 50% в течение 16,8 мин. Реакция второго порядка. Определите константу скорости.
- 1.29. Скорость реакции распада A продукт подчиняется уравнению второго порядка. При изучении изменения концентрации A во времени получены следующие результаты:

$\tau, \text{мин}$	0	200	400	600	800
A, мг/см ³	16,4	15,0	13,4	12,8	11,5

Для каждой пары точек подсчитайте значение константы скорости реакции.

- 1.30. Реакция амина и иодистого алкила протекает по уравнению:



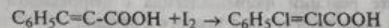
Скорость реакции в нитробензоле определялась при 25°C , причем найдено, что

$\tau, \text{с}$	1200	1800	2400	3600	4500	5400
x, моль/л	0,00876	0,01066	0,01208	0,01392	0,01476	0,01538

x - количество триэтиламина, прореагировавшее за время τ .

Начальные концентрации амина и иодистого алкила равны 0,0198 моль/л. Реакция второго порядка. Определите константу скорости.

- 1.31. Реакция иодирования β -фенилпропиолевой кислоты:



(α, β -дйодкоричная кислота)

подчиняется кинетическому уравнению второго порядка. Исходные величины были взяты в эквивалентных количествах. Кинетику реакции изучали, определяя концентрацию иода титрованием проб тиосульфатом. В таблице приводятся данные по кинетике реакции при $24,8^\circ\text{C}$. Определите среднее значение константы скорости реакции.

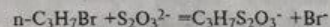
$\tau, \text{мин}$	0	114	273	405	662	1388
$[\text{I}_2], \text{моль/л}$	0,0251	0,0213	0,0177	0,0155	0,0124	0,0079

- 1.32. Реакция между пропионовым альдегидом и синильной кислотой в водном растворе является реакцией второго порядка. При 25°C были получены следующие данные

$\tau, \text{мин}$	2,78	5,33	8,17	15,23	19,80
$[\text{HCN}], \text{моль/л}$	0,0990	0,0906	0,0830	0,0706	0,0653
$[\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}], \text{моль/л}$	0,0566	0,0482	0,0406	0,0282	0,0229

Рассчитайте константу скорости реакции.

- 1.33. Вытеснение бромид тиосульфат-ионом изучалась при $37,5^\circ\text{C}$:

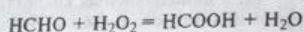


Концентрация тиосульфат-иона в ходе реакции определялась титрованием его иодом. были получены следующие данные

$\tau, 10^{-3}, \text{с}$	0	1,11	2,010	3,192	5,052	11,232
$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$	0,0966	0,0904	0,0863	0,0819	0,0766	0,0668
$[\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}]$	0,0395	0,0333	0,0292	0,0248	0,0196	0,0097

Рассчитайте константу скорости реакции, если по каждому реагенту порядок первый, а общий порядок реакции - второй.

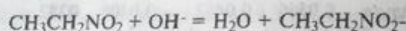
- 1.34. Раствор уксусноэтилового эфира 0,01N концентрации омыляется при 25°C 0,002N раствором NaOH на 10% в течение 23 мин. За какое время тот же раствор эфира омыляется до такой же степени растворами NaOH концентрации а) 0,007 N, б) 0,010 N, в) 0,005 N?
- 1.35. В реакции второго порядка между А и В начальная скорость имеет величину $7 \cdot 10^{-8}$ моль/л при начальной концентрации А = 0,1 моль/л и В = 0,03 моль/л. Какова константа скорости реакции? Через сколько времени реакция пройдет на 10%?
- 1.36. Реакция $A + B \rightarrow$ продукты имеет второй порядок. Начальная концентрация веществ А и В одинакова и равна 0,01 моль/л. За 20 мин. 40% вещества А прореагировало. Рассчитайте константу скорости реакции, определите время, в течении которого прореагирует 40% вещества, если начальная концентрация 0,1 моль/л.
- 1.37. В результате реакции формальдегида с пероксидом водорода образуется муравьиная кислота. Реакция второго порядка.



Если смешать равные объемы молярных растворов НСНО и H₂O₂, то через 2 часа при T = 333,2 К концентрация муравьиной кислоты становится равной 0,215 моль/л. Вычислите константу скорости реакции и определите, через сколько времени прореагирует 98% исходных веществ. Сколько времени потребуется, чтобы реакция дошла до конца?

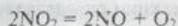
- 1.38. Был приготовлен раствор этилацетата и едкого натра, который содержал $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л этилацетата и $8 \cdot 10^{-3}$ моль/л щелочи. По прошествии 400 с (25°C) было взято 25 мл пробы и на ее титрование пошло 33,3 мл $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л HCl. Рассчитайте константу скорости, зная, что реакция идет по второму порядку. При каком времени реакции на титрование пойдет 20 мл соляной кислоты?

- 1.39. Реакция нитроэтана со щелочью



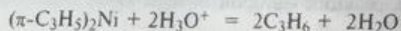
имеет второй порядок и при 0°C = 39,1 л/моль·мин. Был приготовлен раствор 0,004 M нитроэтана и 0,005 M NaOH. Через какое время прореагирует 90% нитроэтана?

- 1.40. В одном из опытов по изучению газовой реакции второго порядка



давление изменилось от 100 до 101 мм рт. ст. за 12 с, причем исходным газом был чистый NO₂. Сколько времени потребуется, чтобы давление изменилось от 125 до 126 мм рт. ст.?

- 1.41. Реакция кислотного распада бис-π-аллилникеля в водных растворах описывается следующим стехиометрическим уравнением:



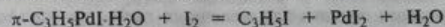
Начальные концентрации комплекса и кислоты соответствуют стехиометрии и равны 0,00500 и 0,0100 [моль/л]. Изменение концентрации ионов H₃O⁺ во времени при 11°C характеризуется следующими значениями:

Время, мин	0	20	30	40	50	60
$C_{\pi} \cdot 10^2$, моль/л	1,000	0,3460	0,1499	0,1168	0,0957	0,0810

Подтвердите выполнимость второго порядка реакции и рассчитайте значение константы скорости.

- 1.42. Константа скорости реакции омыления этилового эфира уксусной кислоты гидроксидом натрия при 283°K равна 2,28 л/моль·мин. Вычислить сколько времени потребуется на омыление 50% этилацетата, если при этой же температуре смешать 1 л 0,05 N раствора этилацетата:
- с 1 л 0,05 N раствора NaOH,
 - с 1 л 0,10 N раствора NaOH,
 - с 2 л 0,10 N раствора NaOH?

- 1.43. Реакция окисления π-аллилпалладийиодида в водных растворах описывается следующим стехиометрическим уравнением:



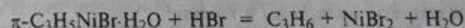
Начальные концентрации комплекса и иода кислоты одинаковы и равны $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Изменение концентрации ионов I₂ во времени при 40°C характеризуется следующими значениями:

Время, мин	0	10	20	30	40	50	60
$C_{\pi} \cdot 10^4$, моль/л	1,000	0,3083	0,182	0,129	0,100	0,082	0,069

Определите порядок реакции и рассчитайте значение константы скорости.

- 1.44. 0,01N раствор уксусноэтилового эфира омыляется 0,002 N раствором NaOH за 23 мин на 10% при определенной температуре. Через сколько минут он будет омылен до такой же степени 0,005 N раствором NaOH, если считать, что реакция второго порядка?

- 1.45. Реакция кислотного распада π-аллильного комплекса никеля описывается следующим стехиометрическим уравнением:



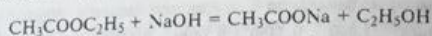
Начальные концентрации комплекса и кислоты одинаковы и равны 0,00500 [моль/л]. Изменение концентрации π-аллильного комплекса во времени при 27°C характеризуется следующими значениями:

Время, мин	0	20	40	60	80	100	120
$C_{\pi} \cdot 10^2$, моль/л	0,500	0,320	0,234	0,188	0,152	0,133	0,114

Задача 6
 $\rightarrow C_2H_6 + CO$

Подтвердите выполнимость второго порядка реакции и рассчитайте значение константы скорости. Определите время, за которое концентрация комплекса уменьшится до 0,005 моль/л.

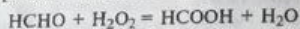
- 1.46. Константа скорости реакции:



равна 5,4 л/моль·мин. Сколько процентов эфира прореагирует за 10 мин, если исходные концентрации щелочи и эфира одинаковы и равны 0,02 моль/л?

- 1.47. Бимолекулярная реакция $A + B = D$, для которой $A_0 = B_0$, проходит за 10 мин на 25%. Сколько времени необходимо, чтобы реакция прошла на 50% при той же температуре и той же начальной концентрации.

- 1.48. Константа скорости реакции окисления формальдегида пероксидом водорода

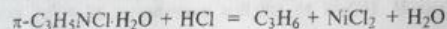


при $t=80^\circ\text{C}$ равна 0,7544 л/моль·ч. Смешивают 1 л 1М раствора HCHO и 2 л 2М раствора H_2O_2 . Сколько граммов муравьиной кислоты образуется через 40 мин?

- 1.49. Константа скорости второго порядка для щелочного гидролиза этилформиата при $29,86^\circ\text{C}$ равна 4,53 л/моль·с. Каково время полупревращения, если оба реагента имеют одинаковую концентрацию 0,001 моль/л. Если концентрацию одного из реагентов удвоить, а другого уменьшить в два раза, то через какое время прореагирует половина вещества с меньшей концентрацией?

- 1.50. Скорость окисления бутилового спирта хлорноватистой кислотой не зависит от концентрации окисляемого вещества и пропорциональна концентрации HClO во второй степени. Вычислите время, в течение которого прореагирует 90% HClO в растворе, содержащем 0,1 моль/л спирта при 298,2 К. Константа скорости реакции при этой температуре равна 24 л/моль·мин.

- 1.51. Реакция кислотного распада π -аллилникельхлорида описывается следующим стехиометрическим уравнением:

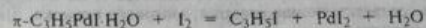


Начальные концентрации комплекса и кислоты равны 0,005 и 0,010 [моль/л]. За кинетикой реакции следили по изменению концентрации HCl. Температура 20°C . Полученные результаты приведены в таблице.

Время, мин	0	20	40	60	80	1000	120
$C_x \cdot 10^3$, моль/л	5,00	2,76	1,69	1,10	0,74	0,504	0,349

Определите порядок реакции и найдите среднее значение константы скорости реакции.

- 1.52. Реакция окисления π -аллилпалладийиодида иодом в водных растворах описывается следующим стехиометрическим уравнением:



Начальные концентрации комплекса и иода кислоты равны $1,0 \cdot 10^{-3}$ и $0,5 \cdot 10^{-3}$ [моль/л]. За кинетикой реакции следили по изменению концентрации иода. Температура 20°C . Полученные результаты приведены в таблице.

Время, мин	0	5	10	20	30	40	50
$C_x \cdot 10^3$, моль/л	0,500	0,334	0,237	0,130	0,077	0,047	0,029

Определите порядок реакции и найдите среднее значение константы скорости реакции.

- 1.53. Реакция окисления π -аллилпалладийиодида иодом в водных растворах описывается следующим стехиометрическим уравнением:

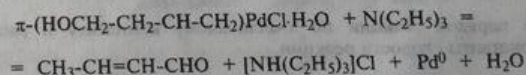


Начальные концентрации комплекса и иода равны $1,10 \cdot 10^{-3}$ и $0,65 \cdot 10^{-3}$ [моль/л]. За кинетикой реакции следили по изменению концентрации иода. Температура 25°C . Полученные результаты приведены в таблице.

Время, мин	0	5	10	20	30	40	50
$C_x \cdot 10^3$, моль/л	0,650	0,387	0,255	0,128	0,071	0,041	0,024

Определите порядок реакции и найдите среднее значение константы скорости реакции.

- 1.54. Реакция восстановительного распада 1-гидроксиэтил- π -аллилпалладийхлорида под действие триэтиламина в водных растворах описывается следующим стехиометрическим уравнением:



Начальные концентрации комплекса и триэтиламина равны 0,010 и 0,020 [моль/л] соответственно. За кинетикой реакции следили по изменению концентрации π -аллильного комплекса. Температура 20°C . Полученные результаты приведены в таблице.

Время, мин	0	2	4	6	8	10
$C_x \cdot 10^3$, моль/л	10,00	7,06	5,21	3,961	3,07	2,41

Определите порядок реакции и найдите среднее значение константы скорости реакции.

Значение 6
n=1
+CO 238

- 1.55. Некоторое вещество А смешано в равных молярных количествах с веществом В и С так, что концентрации их равны 1 моль/л. По истечении 1000 с половина А прореагировала. Сколько останется вещества А по истечении 2000 с, если считать, что соответствующая реакция: а) первого порядка; б) второго порядка; в) третьего порядка.

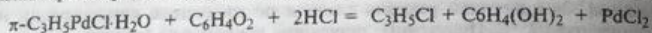
1.5. Задачи. Определение порядка реакции.

- 1.56. В реакции $A + B = AB$ получены следующие начальные скорости при различных начальных концентрациях реагентов:

[A] ₀ , моль/л	[B] ₀ , моль/л	v ₀ , моль/(л·с)
1,0	1,0	0,025
0,1	1,0	0,0025
1,0	0,1	0,00025

Напишите кинетическое уравнение реакции.

- 1.57. Реакция окисления π-аллилпалладихлорида *n*-бензохиноном в водных кислых растворах описывается следующим стехиометрическим уравнением:



Начальные концентрации комплекса и соляной кислоты составляли 0,001 и 0,1000 моль/л соответственно. Начальная концентрация *n*-бензохинона изменялась в опытах от 0,01 до 0,06 моль/л. За кинетикой реакции следили по накоплению в реакционном растворе окрашенного конечного продукта PdCl₂ и по этим данным рассчитывали константу скорости реакции, зная, что порядок реакции по комплексу равен 1. Температура 25°C. Экспериментальные данные, передающие зависимость константы скорости первого порядка от концентрации *n*-бензохинона приведены в следующей таблице.

$C_{\text{БХЗ}} \cdot 10^2$, моль/л	1	2	3	4	5	6
$k_1 \cdot 10^4$, сек ⁻¹	1,523	3,046	4,569	6,092	7,615	9,138

Определите порядок реакции по π-аллильному комплексу и рассчитайте значение константы скорости реакции.

- 1.58. Для реакции разложения ацетальдегида были получены следующие данные:

t, с	0	42	105	242	480	840
C _{н3CHO} , мм рт.ст.	363	329	289	229	169	119

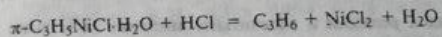
Определите порядок реакции методом Вант-Гоффа.

- 1.59. Определите порядок реакции $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$ при 583,2°C, если в одном случае давление за 30 мин уменьшилось с $1,049 \cdot 10^5$ до $0,924 \cdot 10^5$ Па, а в другом за тот же промежуток времени оно уменьшилось с $0,714 \cdot 10^5$ до $0,624 \cdot 10^5$ Па ($V = \text{const}$).

- 1.60. Вычислите порядок реакции пиролиза диборана (B_2H_6 (газ)) при 10°C из следующих данных по зависимости скорости реакции от концентрации диборана:

$[\text{B}_2\text{H}_6] \cdot 10^2$, моль/л	v, моль/(л·ч)
2,153	7,4
0,433	0,73

- 1.61. Реакция кислотного распада π-аллильного комплекса никеля описывается следующим стехиометрическим уравнением:

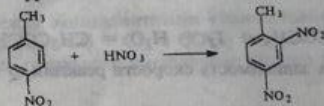


Начальные концентрации комплекса и кислоты одинаковы и равны 0,0100 моль/л. Изменение концентрации π-аллильного комплекса во времени при 20°C характеризуется следующими значениями:

Время, мин	0	40	80	120	160	200
$C_{\pi} \cdot 10^3$, моль/л	1,00	0,466	0,301	0,226	0,174	0,148

Определите порядок реакции и рассчитайте значение константы скорости и время полупревращения.

- 1.62. Нитрование *p*-нитротолуола (пнт) азотной кислотой в водных растворах серной кислоты протекает по уравнению:



При изучении зависимости скорости реакции от начальной концентрации реагентов были получены следующие данные:

$\tau \cdot 10^6$, моль/л·мин	$C_{\text{пнт}} \cdot 10^4$, моль/л	C_{HNO_3} , моль/л
5	5	0,4
6	3	0,8
2	2	0,4
10	5	0,8

Определите порядок реакции по каждому реагенту и рассчитайте константу скорости реакции.

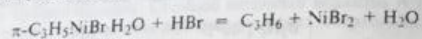
- 1.63. Термическое разложение диоксана изучалось при температуре 504°C. Получена следующая зависимость начальной скорости реакции от давления диоксана в начале реакции:

v_0 , мм рт.ст./мин	42,5	14,7
P_0 , мм рт.ст.	800	400

Определите порядок и константу скорости реакции.

Задача
 $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{CO} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$
 $\frac{d[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}]}{dt} = k[\text{C}_6\text{H}_6][\text{CO}]$

- 1.64. Реакция кислотного распада π -аллилникельбромида описывается следующим стехиометрическим уравнением:

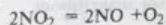


Начальные концентрации комплекса и кислоты одинаковы и равны 0,00500 моль/л. Изменение концентрации π -аллильного комплекса во времени при 20°C характеризуется следующими значениями:

Время, мин	0	50	1000	150	200	250
$C_{\pi} \cdot 10^2$, моль/л	0,500	0,267	0,185	0,138	0,113	0,094

Определите порядок реакции и рассчитайте значение константы скорости и время полупревращения.

- 1.65. Изучалась зависимость скорости распада диоксида азота:

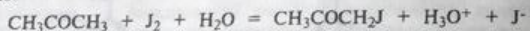


от концентрации реагента. Получены следующие данные:

$C \cdot 10^5$, моль/л	4.47	5.01	6.31	7.94	10	12.59
t , моль/(л·сек)	0.032	0.040	0.063	0.095	0.158	0.214

Определите вид кинетического уравнения этой реакции и рассчитайте значение константы скорости.

- 1.66. Реакция иодирования ацетона в растворе соляной кислоты идет по уравнению:



Изучалась зависимость скорости реакции от концентрации реагентов при 25°C.

$t \cdot 10^6$, моль/(л·мин)	4.01	3.98	0.98	2
Сац. $\cdot 10^2$, моль/л	2	2	2	1
Сиода $\cdot 10^3$, моль/л	5	1.3	5	1.3
C_{HCl} , моль/л	0.1	0.1	0.025	0.1

По приведенным данным выведите кинетическое уравнение реакции и рассчитайте константу скорости реакции.

- 1.67. Изучалась зависимость скорости реакции димеризации бутадиена в газовой фазе от начальной концентрации бутадиена. При 240°C получены следующие данные:

$t_0 \cdot 10^4$, л/(моль·мин.)	1.13	4.51	10.14	18.05
C_0 , моль/л	0.05	0.1	0.15	0.20

Определите порядок реакции и рассчитайте время полупревращения бутадиена при начальной концентрации его, равной 0,25 моль/л.

- 1.68. Изучалась реакция газозафазного разложения пентоксида азота N_2O_5 при 25°C. Методом Вант-Гоффа определите порядок реакции по изменению концентрации реагента во времени:

t , мин.	0	20	100	120	200	220	300	320
C , моль/л	0.1	0.096	0.0816	0.0784	0.0667	0.0640	0.0544	0.0523

- 1.69. Для реакции термического разложения этана, протекающей при 600°C, была получена следующая зависимость концентрации этана от времени:

t , мин	0	5	10	15	20	25
C , моль/л	0.24	0.216	0.194	0.175	0.157	0.141

Методом Вант-Гоффа определите порядок реакции и рассчитайте значение константы скорости реакции.

- 1.70. Разложение пероксида водорода в водном растворе протекает по уравнению $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$. Кинетика реакции исследовалась путем титрования проб одинакового объема (2 см³) марганцовокислым перманганатом калия (0,0015 N раствор). Определите порядок реакции всеми возможными способами и рассчитайте среднее значение константы скорости этой реакции, пользуясь следующими данными:

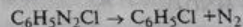
t , мин	0	5	10	15	20	30	40
V_{KMnO_4} , см ³	23,6	18,1	14,8	12,1	9,4	5,8	3,7

- 1.71. По мере течения реакции между эквивалентными количествами окиси углерода и хлора, согласно уравнению $\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$ при 300 K в присутствии катализатора наблюдалось следующее уменьшение общего давления системы:

t , мин	0	5	10	15	21
Рмм рт. ст.	724	675	654	622	600

Определите порядок реакции ($V=\text{const}$) графическим и аналитическим методом.

- 1.72. Фенилдиазохлорид разлагается по уравнению:



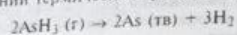
В опыте, проводившемся при 323 K были получены следующие результаты:

t , мин	6	9	12	14	18
V_{N_2} , см ³	19.3	26.0	32.6	36.0	41.3
t , мин	22	24	26	30	34
V_{N_2} , см ³	45.0	46.5	48.3	50.4	58.3

Определите всеми возможными методами порядок реакции и константу скорости реакции.

$k_3 = 0,027$
 $k_4 = 0,027$
 $t_{1/2} = 22,4$ мин

- 1.73. При исследовании термического распада арсина на стекле



обнаружено изменение общего давления p в системе со временем (при 350°C):

$t, \text{ч}$	0	4,33	16	25,5	37,66	44,75
$P, \text{мм рт. ст.}$	39,2	40,3	43,65	45,35	48,05	48,85

Определите порядок реакции и константу скорости.

- 1.74. При изучении распада n -бромистого пропила была получена следующая зависимость скорости распада от степени превращения α при начальном давлении $1,24 \cdot 10^4$ при 436°C :

$\alpha, \%$	4,22	5,84	7,10	8,70	11,60	13,80
$r, \text{Па/мин}$	38,0	36,7	35,1	33,9	31,3	28,9
$\alpha, \%$	16,20	18,90	22,0	24,80	27,00	30,70
$r, \text{Па/мин}$	27,1	24,3	21,7	20,0	18,4	14,8

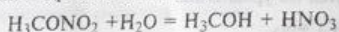
Определите порядок реакции и константу скорости.

- 1.75. Кинетика реакции димеризации бутадиена в газовой фазе изучалась путем измерения общего давления P во время реакции. Были получены следующие данные при 326°C :

$t, \text{мин}$	0	3,25	8,02	12,18	17,30
$P, \text{мм рт.ст.}$	632,0	618,5	599,4	584,2	566,1
$t, \text{мин}$	24,55	33,00	42,50	55,08	68,05
$P, \text{мм рт.ст.}$	546,8	527,8	508,8	490,2	474,6
$t, \text{мин}$	90,05	119,00	176,67	259,50	373
$P, \text{мм рт.ст.}$	453,3	432,8	405,3	381,0	357,1

Определите порядок реакции и константу скорости реакции при данной температуре.

- 1.76. Для реакции гидролиза метилнитрата водой:

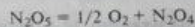


проходящей в избытке воды при температуре $90,5^\circ\text{C}$ и при начальной концентрации метилнитрата $0,02153$ моль/л. были получены следующие экспериментальные данные:

$t, \text{мин}$	0	130	240	360	480	600
$[\text{HNO}_3] \cdot 10^3, \text{моль/л}$	0,0	1,75	3,48	4,85	6,27	7,57
$t, \text{мин}$	750	920	1117	1350	1695	∞
$[\text{HNO}_3] \cdot 10^3, \text{моль/л}$	8,99	10,49	11,97	13,53	14,97	21,53

Определите порядок реакции, рассчитайте среднее значение константы скорости реакции при данной температуре.

- 1.77. Реакция разложения пентоксида азота в газовой фазе протекает по уравнению:



Кинетику этого процесса изучали, измеряя давление реагирующей системы в определенные моменты времени при $V = \text{const}$. При $328,1 \text{ K}$ были получены следующие данные:

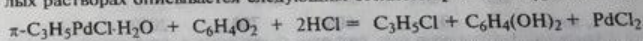
$t, \text{мин}$	3	4	5	6	7	8
$P, \text{мм рт. ст.}$	73	95	116	136	152	168

$t, \text{мин}$	9	10	12	14	16	18
$P, \text{мм рт. ст.}$	183	196	218	236	252	266

$t, \text{мин}$	22	26	30	38	∞
$P, \text{мм рт. ст.}$	289	299	309	320	331

Каков порядок реакции, среднее значение константы скорости реакции и период полураспада?

- 1.78. Реакция окисления π -аллилпалладихлорида n -бензохиноном в водных кислых растворах описывается следующим стехиометрическим уравнением:



Начальные концентрации n -бензохинона и соляной кислоты составляли $0,030$ и $0,1000$ моль/л соответственно. За кинетикой реакции следили по накоплению в реакционном растворе окрашенного конечного продукта PdCl_2 . Конверсия по π -аллильному комплексу во всех опытах не превышала 5% . Температура 25°C . Экспериментальные данные, передающие зависимость начальной скорости реакции от концентрации π -аллильного комплекса приведены в следующей таблице.

$C_{\pi} \cdot 10^3, \text{моль/л}$	2	4	6	8	10
$r \cdot 10^6, \text{моль/л сек}$	0,850	1,670	2,534	3,362	4,200

Определите порядок реакции по π -аллильному комплексу и рассчитайте значение константы скорости реакции.

- 1.79. Определите порядок реакции:



при $154,9^\circ\text{C}$ и время полураспада из следующих данных по изменению общего давления в системе:

$t, \text{мин}$	0	2	3	5	6	8	9	11
$P, \text{мм.рт.ст.}$	169,3	188,3	189,2	201,1	207,1	218,7	224,4	235,6

$t, \text{мин}$	12	14	15	17	18	20	21
$P, \text{мм.рт.ст.}$	240,2	250,3	255,2	264,5	269,7	277,8	284,6

- 1.80. Диазобензолхлорид в водном растворе разлагается по уравнению:

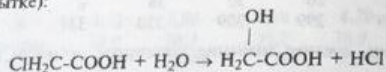


За реакцией удобно следить по количеству выделяющегося N_2 при $130^\circ C$ и давлении, равном 750 мм.рт.ст.
В реакцию взято 35 см^3 раствора, содержащего 10 г диазобензолхлорида на литр. Были получены следующие результаты:

t , мин	116	192	355	481	1429	x
V_{N_2} , см^3	9,7	16,2	26,3	33,7	54,3	60,0

Методом Вант-Гоффа определите порядок реакции и рассчитайте константу скорости реакции и время полупревращения.

- 1.81. Монохлоруксусная кислота при 289 К взаимодействует с водой (вода в большом избытке):



Результаты титрования проб одинакового объема раствором щелочи приведены ниже:

t , мин	0	600	780	2070
$V_{\text{ОН}^-}$, см^3	12,9	15,8	16,4	20,5

Определите порядок реакции, вычислите константу скорости и рассчитайте сколько времени после начала реакции необходимо, чтобы все три кислоты присутствовали в эквивалентных количествах.

- 1.82. Изучалось гетерогенное разложение аммиака на вольфрамовой проволоке при $T = 1373 \text{ K}$:



Период половины превращения ($\tau_{1/2}$) в зависимости от начального давления аммиака P_0 указан в таблице:

P_0 , мм рт. ст.	265	130	58	35
$\tau_{1/2}$, мин	7,6	3,7	1,7	1,0

Определите порядок реакции и константу скорости.

- 1.83. При $518^\circ C$ время полупревращения реакции разложения ацетальдегида при начальном давлении 363 мм рт.ст. составляет 410 с, а при исходном давлении 169 мм рт. ст. оно равно 880 с. Определите порядок реакции и константу скорости реакции.

- 1.84. Время разложения PH_3 (1) и N_2O (2) на 50% при различных исходных давлениях приводится ниже:

1)	$P_{0\text{PH}_3}$, мм рт.ст.	139	52,5
	$\tau_{1/2}$, с	84	83

2)	$P_{0\text{N}_2\text{O}}$, мм рт.ст.	79	37,5
	$\tau_{1/2}$, с	470	860

Определите порядок обеих реакций.

- 1.85. Восстановление оксида азота водородом протекает по уравнению:



Исходные газы взяты в эквивалентных количествах. При начальном давлении $P_0 = 0,454 \cdot 10^5 \text{ Па}$, оно уменьшается вдвое в течение 102 с, если же начальное давление было $0,384 \cdot 10^5 \text{ Па}$, то оно уменьшается вдвое по истечении 140 с. Определите порядок реакции.

- 1.86. Пользуясь зависимостью между временем полураспада и давлением, определите порядок для реакции конверсии пара-водорода в орто-водород при температуре 923°K . Значения давления пара-водорода и время полураспада для пара-орто-превращения водорода следующие:

P_0 , мм рт.ст.	50	100	200	400
$\tau_{1/2}$, с	648	450	318	222

- 1.87. Было найдено, что в некоторой реакции при изменении начальной концентрации с 0,502 до 1,007 моль/л период полураспада уменьшается от 51 до 26 с. Каков порядок реакции и чему равна константа скорости?

- 1.88. Реакция нитрования о-нитрохлорбензола ($o\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}$) азотной кислотой в водных растворах серной кислоты протекает по уравнению:



Реакцию проводили при температуре 25°C в 94% H_2SO_4 при равных концентрациях о-нитрохлорбензола и азотной кислоты. Получена следующая зависимость времени полупревращения от начальной концентрации о-нитрохлорбензола:

$C_0 \cdot 10^3$, моль/л	14	5	1,5	0,8
$\tau_{1/2}$, мин	7,14	20	66,7	125

Определите порядок реакции и рассчитайте константу скорости реакции.

- 1.89. Реакция нитрования п-нитротолуола азотной кислотой в водном растворе серной кислоты протекает по уравнению:



Реакция проводилась при температуре 25°C в 94% H_2SO_4 и при равных начальных концентрациях реагентов. Время полупревращения изменялось при изменении начальной концентрации п-нитротолуола следующим образом:

$\tau_{1/2}$, мин.	14.5	19.4	37.5
$C_0 \cdot 10^3$, моль/л	7.22	5.37	2.8

Определите порядок реакции и рассчитайте константу скорости реакции.

1.90. Термический распад диоксида изучался при температуре 504° С. При начальном давлении диоксида 800 мм рт.ст. его концентрация уменьшалась вдвое за 15,8 минут, а при начальном давлении 400 мм рт.ст. – за 22,3 мин. Определите порядок реакции и рассчитайте константу скорости реакции.

1.91. Реакция нитрования п-нитрохлорбензола в водном растворе 90% H_2SO_4 протекает по уравнению:



Для этой реакции была получена следующая зависимость времени полупревращения от начальной концентрации п-нитрохлорбензола:

$\tau_{1/2}$, мин	92,4	93,2	92,1
$C_0 \cdot 10^5$, моль/л	2,3	4,8	9,1

Концентрация азотной кислоты во всех опытах была одинаковой и равнялась 0,314 моль/л. Определите порядок реакции по п-нитрохлорбензолу и рассчитайте константу скорости реакции.

1.92. Реакцию окисления бромистого водорода, протекающую по уравнению:



исследовали при 700 К. Реакцию проводили при равных начальных концентрациях реагентов. Получена следующая зависимость времени полупревращения от начальной концентрации реагентов:

C_0 , моль/л	0.1	0.25	0.40	0.56
$\tau_{1/2}$, мин.	32.7	13.1	8.2	5.8

Определите порядок реакции и рассчитайте константу скорости реакции при этой температуре.

1.93. Определите порядок реакции $\text{CH}_3\text{COCH}_3 = \text{H}_4 + \text{H}_2 + \text{CO}$ по изменению общего давления в ходе реакции. Найдите среднее значение константы скорости реакции ($V = \text{const}$).

t , мин	0	6.5	13.0	19.9
P , мм рт. ст.	312	408	488	562

1.94. Для изучения разложения шавелевой кислоты в концентрированной серной кислоте при 50°С готовили раствор 1/40 шавелевой кислоты в 99,5% H_2SO_4 . Через определенные промежутки времени из смеси отбирали пробы и определяли объем (V) раствора перманганата калия, необходимый для титрования порции в 10 мл. Получены следующие данные:

t , мин	0	120	240	420	600	900	1400
V , мл	11,45	9,63	8,11	6,22	4,79	2,97	1,44

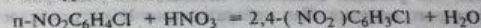
Определите порядок реакции относительно шавелевой кислоты и константу скорости.

1.95. При изучении инверсии тростникового сахара в присутствии соляной кислоты были получены данные об изменении угла вращения плоскости поляризации (α):

t , с	0	3113	4857	9231	12834	18520	26320	32640	∞
α , °	11,2	8,87	7,64	5,19	3,61	1,60	-0,16	-1,10	-3,37

Определите порядок реакции и константу скорости.

1.96. Нитрование п-нитротолуола азотной кислотой в водном растворе серной кислоты протекает по уравнению:



При нитровании п-нитротолуола (пнт) в водном растворе 95,7% H_2SO_4 при 25°С были получены следующие данные:

t , мин	0	0,5	1	1,5	2	2,5
Спнт $\cdot 10^4$, моль/л	4,5	3,0	2,0	1,35	0,9	0,6

Определите порядок реакции по п-нитротолуолу и рассчитайте константу скорости реакции. (Концентрация азотной кислоты в этом опыте равнялась $4 \cdot 10^{-2}$ моль/л).

1.97. Реакция нитрования о-нитрохлорбензола азотной кислотой в растворе серной кислоты протекает по уравнению:

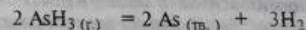


Реакция проводилась при одинаковых начальных концентрациях обоих реагентов. Определите порядок реакции, если при проведении этой реакции в 98% серной кислоте концентрация о-нитрохлорбензола изменялась следующим образом:

t , мин	0	10	20	30	40	50	60
$C \cdot 10^3$, моль/л	4	3,49	3,09	2,78	2,52	2,31	2,13

Рассчитайте константу скорости этой реакции и время полупревращения.

1.98. При 583,2 К AsH_3 (г) разлагается с образованием твердого мышьяка и газообразного водорода:



За время реакции общее давление изменялось следующим образом:

t , ч	0	5,5	6,5	88
P , мм рт.ст.	733,32	805,78	818,11	835,34

Определите порядок реакции и рассчитайте константу скорости.

- 1.99. При изучении взаимодействия между ионами брома и хлорноватистой кислоты



при 25°C через определенные промежутки времени отбирали пробы и определяли в них содержание иона BrO^- . Результаты анализов:

τ , мин	0	3,65	7,65	15,05	26,00	47,60	90,60
$[\text{BrO}^-] \cdot 10^2$, моль/л	0	0,0560	0,0953	0,1420	0,1800	0,2117	0,2367

Начальные концентрации NaClO и KBr соответственно равны 0,00323 и 0,002508 моль/л. Покажите, что это - реакция второго порядка, и рассчитайте константу скорости.

- 1.100. Покажите, что реакция омыления метилацетата раствором NaOH является реакцией второго порядка. Для нейтрализации 10 мл реагирующей смеси израсходовано следующее число (n) мл 0,01 N р-ра HCl :

τ , мин	0	4	10	22	45	$\frac{C_0}{\alpha}$
n , мл	8,10	6,70	5,45	4,40	3,60	3,20

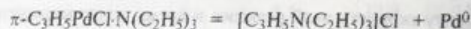
Рассчитайте константу скорости этой реакции.

- 1.101. При взаимодействии персульфата калия с иодидом выделяется иод. При изучении кинетики этой реакции сливали равные объемы 1/15 N растворов персульфата калия и иодистого калия. Через определенные промежутки времени отбирали пробы по 25 мл раствора и оттитровывали их раствором персульфата натрия. Результаты титрования:

τ , мин	9	16	32	50
V , мл	4,52	7,80	14,19	20,05

Покажите, что реакция подчиняется кинетическому уравнению 2-го порядка и определите константу скорости.

- 1.102. Реакция распада π -аллильного комплекса палладия в водных растворах описывается следующим стехиометрическим уравнением:

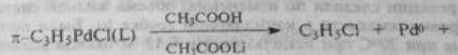


Изменение концентрации π -аллильного комплекса во времени при 70°C характеризуется следующими значениями:

τ , мин	0	1,0	3,0	4,0	5,0	7,0	10,0
$C_x \cdot 10^2$, моль/л	1,500	1,100	0,593	0,435	0,316	0,171	0,068

Определите порядок реакции и рассчитайте значение константы скорости.

- 1.103. Реакция распада π -аллилпалладийхлорида в растворах уксусной кислоты в присутствии ацетата лития описывается следующим стехиометрическим уравнением:

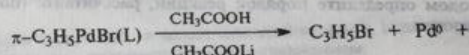


Изменение концентрации π -аллильного комплекса во времени при 105°C характеризуется следующими значениями:

τ , мин	0	25	50	75	100	150	200
$C_x \cdot 10^2$, моль/л	5,000	3,975	3,185	2,500	2,005	1,262	0,805

Определите порядок реакции и рассчитайте значение константы скорости.

- 1.104. Реакция распада π -аллилпалладийбромид в растворах уксусной кислоты в присутствии ацетата лития описывается следующим стехиометрическим уравнением:

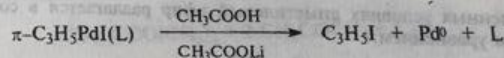


Изменение концентрации π -аллильного комплекса во времени при 105°C характеризуется следующими значениями:

τ , мин.	0	50	100	150	200	300	400
$C_x \cdot 10^2$, моль/л	5,000	4,125	3,405	2,815	2,305	1,585	1,055

Определите порядок реакции и рассчитайте значение константы скорости.

- 1.105. Реакция распада π -аллилпалладиййодида в растворах уксусной кислоты в присутствии ацетата лития описывается следующим стехиометрическим уравнением:



Изменение концентрации π -аллильного комплекса во времени при 105°C характеризуется следующими значениями:

τ , мин.	0	100	200	300	400	500	600
$C_x \cdot 10^2$, моль/л	5,000	3,735	2,765	2,075	1,525	1,155	0,850

Определите порядок реакции и рассчитайте значение константы скорости.

- 1.106. Гидратация оксида этилена в водном растворе происходит согласно уравнению:
- $$\text{H}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH}).$$

За скоростью реакции следить по изменению объема жидкой системы (высота поднятия уровня жидкости в капиллярной трубке h). Были получены следующие данные при 20°C при использовании 0,12 М оксида этилена и 0,0054 М:

τ , мин	0	30	60	90	120	240	300	390	∞
h, мм	18,18	18,05	17,62	17,25	16,89	15,70	15,22	14,62	12,30

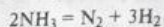
Подтвердите первый порядок реакции относительно оксида этилена. Какова константа скорости реакции при 20°C?

- 1.107. При разложении N_2O_5 при 45°C были получены следующие данные:

τ , мин	10	30	50	70	90	120
$[\text{N}_2\text{O}_5]$, М	69,2	39,8	22,3	12,6	7,1	2,8

Графическим методом определите порядок реакции, рассчитайте (по графику) константу скорости.

- 1.108. Реакция разложения аммиака на горячей вольфрамовой проволоке протекает по следующему стехиометрическому уравнению:



За реакцией следили по изменению давления. В различные моменты времени давление увеличивалось следующим образом:

τ , с	100	200	400	600	800	1000
ΔP , мм рт. ст.	11,0	22,1	44,0	66,3	87,9	110

(где $\Delta P = P_{\text{общ.}} - P_0$). При условии, что начальное давление равнялось 200 мм рт.ст. графически методом подбора определите порядок реакции и рассчитайте константу скорости.

- 1.109. При определенных условиях диметилвый эфир разлагается в соответствии со следующим уравнением:

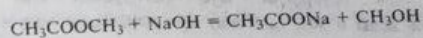


При 504°C общее давление в опыте изменялось следующим образом:

τ , с	0	390	665	1195	2240	3155	∞
P, мм рт.ст.	312	408	468	562	714	779	931

Графическим методом подбора определите порядок реакции и рассчитайте константу скорости.

- 1.110. Реакция омыления метилуксусного эфира щелочью при 25°C протекает по уравнению:



Для этой реакции получены следующие данные:

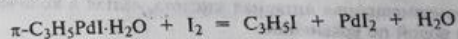
τ , мин	3	5	7	10	15	25
$[\text{NaOH}]$	0,0074	0,00634	0,00550	0,00464	0,00363	0,00254

Исходные концентрации щелочи и эфира одинаковы и равны 0,01N. Графически методом подбора покажите, что реакция второго порядка и определите усредненную константу скорости при этой температуре.

- 1.111. Графическим методом подбора определите порядок реакции и константу скорости реакции разложения N_2O_5 в растворе тетрахлорида углерода при 45°C. Экспериментальные данные приводятся ниже:

τ , с	0	184	319	626	867	1196	1877	2315
$[\text{N}_2\text{O}_5]$	2,35	2,08	1,91	1,67	1,36	1,11	0,72	0,55

- 1.112. Реакция окисления π -аллилпалладийиолида в водных растворах описывается следующим стехиометрическим уравнением:

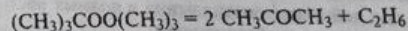


Начальные концентрации комплекса и иода кислоты одинаковы и равны $1,0 \cdot 10^{-3}$ [моль/л]. Изменение концентрации ионов I_2 во времени при 20°C характеризуется следующими значениями:

τ , мин.	0	20	40	60	80	100
$C_x \cdot 10^4$, моль/л	1,000	0,573	0,401	0,306	0,252	0,211

Определите порядок реакции и рассчитайте значение константы скорости.

- 1.113. Графическим методом подбора подтвердите, что реакция:

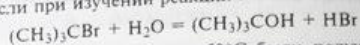


идет по первому порядку. Определите по графику константу скорости реакции при 147,2°C. За кинетикой реакции следили по изменению давления в системе. Были получены следующие данные:

τ , мин	0	2	6	10	14	18	22
P, мм рт. ст.	179,5	187,4	198,6	210,5	221,2	231,9	242,3

τ , мин	26	30	34	38	42	46
P, мм рт. ст.	252,5	262,1	271,3	280,2	288,9	297,1

- 1.114. Графически методом подбора определите порядок реакции гидролиза третичного бутилбромида, если при изучении реакции:



в растворе (10% воды и 90% ацетона) при 50°C были получены следующие данные:

τ , мин	0	9	18	27	40	54
$[(\text{CH}_3)_3\text{Br}]$, М	0,1056	0,0961	0,0856	0,0767	0,0645	0,0536
τ , мин		72	105	135	180	
$[(\text{CH}_3)_3\text{Br}]$, М		0,0432	0,0270	0,0174	0,0089	

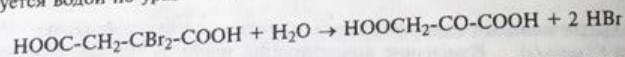
Рассчитайте константу скорости и время полупревращения.

- 1.115. При изучении скорости гидролиза 17% раствора сахарозы в 0,099 N водном растворе HCl при 35°C были получены следующие данные:

τ , мин	0,82	59,60	93,18	142,9	294,8	589,4
[сахароза], %	96,5	80,3	71,0	59,1	32,8	11,1

Методом подбора (графически) определите порядок реакции и по графику определите константу скорости.

- 1.116. Двубромзамещенная янтарная кислота, взятая в количестве 5,11 г, гидролизуется водой по уравнению:

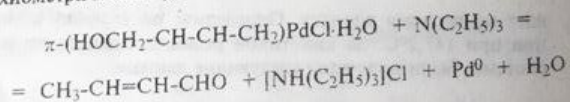


Количество кислоты m для различных моментов времени определяется следующими цифрами:

τ , мин	0	20	40	60
m , г	5,11	2,74	1,48	0,80

Определите порядок реакции и вычислите константу скорости реакции.

- 1.117. Реакция восстановительного распада 1-гидроксиметил- π -аллилпалладийхлорида под действие триэтиламина в водных растворах описывается следующим стехиометрическим уравнением:

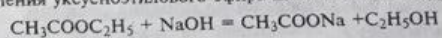


Начальные концентрации комплекса и триэтиламина одинаковы и равны 0,040 [моль/л]. За кинетикой реакции следили по изменению концентрации π -аллильного комплекса. Температура 70,5°C. Полученные результаты приведены в таблице.

τ , мин.	0	10	20	30	40	50
$C_0 \cdot 10^2$, моль/л	40,00	2,7473	1,4225	0,9597	0,7241	0,5814

Определите порядок реакции и найдите среднее значение константы скорости реакции.

- 1.118. Реакция омыления уксусноэтилового эфира щелочью идет по уравнению



Кинетика этой реакции исследовалась при 273 К путем титрования проб одинакового объема (10 мл) смеси 0,01N раствором HCl.

Определите порядок реакции и вычислите среднее значение константы скорости этой реакции на основании приведенных ниже данных:

τ , мин	0	4,9	10,4	28,2	∞
V_{HCl} , мл	61,95	50,59	42,40	29,35	14,9

1.6. ОТВЕТЫ.

1.6.1. Расчет констант скоростей и текущих концентраций.

- 1.1. 642 Па/мин.; 1.2. а) 6,25; б) 14,3; в) 0; 1.4. $5 \cdot 10^5$;
 1.5. $1,5 \cdot 10^{17}$ частиц/л; 1.6. $4,35 \cdot 10^{-4}$ лет⁻¹;
 1.7. $1,49 \cdot 10^{-2}$ мин⁻¹; 1.8. 0,0123 мин⁻¹;
 1.9. $2,76 \cdot 10^{-2}$ мин⁻¹; 1.10. 0,14 мин⁻¹;
 1.12. $1,38 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹; 1.13. $9,94 \cdot 10^{-5}$ с;
 1.14. $4,95 \cdot 10^{-3}$ день⁻¹, 325,1 дня, 0,00497; 1.15. $1,9 \cdot 10^{-3}$;
 1.16. 0,0351 мин⁻¹; 1.17. а) $3,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л·с, в) $6,58 \cdot 10^{-3}$ с;
 1.18. 39,87 г; 1.19. $5,57 \cdot 10^{-3}$ мин⁻¹;
 1.20. $5,39 \cdot 10^{-5}$ мин⁻¹, $4,27 \cdot 10^4$ мин.; 1.21. 502 с., 20 с.;
 1.22. 0,051 мин⁻¹; 1.23. 14,6 %;
 1.24. $7,77 \cdot 10^{-6}$ с⁻¹; 1.25. $1,25 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹; 1.26. 0,138 мин⁻¹;
 1.28. 2,38 л/(моль·мин.); 1.30. 0,0329 л/(моль·с);
 1.31. 0,0617 л/(моль·мин.); 1.32. 0,678 л/(моль·мин.);
 1.33. $1,6 \cdot 10^{-3}$ л/(моль·с); 1.34. а) 5,09 мин., б) 0,347 мин., в) 7,366 мин.;
 1.35. $2,3 \cdot 10^{-5}$ л/(моль·с), $4,6 \cdot 10^4$ с. 1.36. 3,33 л/(моль·мин.), 2 мин.
 1.37. 0,754 л/(моль·час), 130 час., 1300 час. 1.38. 0,107 л/(моль·с), 7,33 мин.
 1.39. 26,2 мин. 1.40. 7,65 с.
 1.41. 31,5 л/(моль·с); 1.42 а) 16,8 мин.; б) 6,8 мин.; в) 5,04 мин.
 1.43. 3,74 л/(моль·с); 1.44. 7,37 мин.;
 1.45. $9,35 \cdot 10^{-3}$ л/(моль·с); 1.46. 52 %;
 1.47. 30 мин.; 1.48. 7,13 г/л;
 1.49. 82,2 с.; 1.50. 3,75 мин.;

- 1.51. 0,0565 л/(моль·с);
 1.53. 1,81 л/(моль·с);
 1.55. а) 25%, б) 33,3%, в) 38%;
- 1.52. 1,47 л/(моль·с);
 1.54. 0,157 л/(моль·с);
 1.57. 1,523·10⁻² л/(моль·с);

1.6.2 Определение порядка реакции.

- 1.61. 4,81·10⁻³ л/(моль·с);
 1.63. 1,86·10⁻³ (мм.рт.ст.)^{-1/2}·мин.⁻¹;
 1.65. 1,6·10⁻⁸ л/(моль·с);
 1.67. 4,51·10⁻² л/(моль·мин.); 89 мин.;
 1.69. 2,12 мин.⁻¹;
 1.72. 6,7·10⁻² мин.⁻¹;
 1.74. 2,342·10⁻¹¹ Па⁻²·мин.⁻¹;
 1.76. 1,25·10⁻⁵ с.⁻¹;
 1.78. 0,421·10⁻³ с.⁻¹;
 1.80. 1,645·10⁻³ мин.⁻¹;
 1.82. 17,4 мм рт.ст./мин.;
 1.88. 10 л/(моль·мин.);
 1.90. 2·10⁻³ (мм рт.ст.)⁻¹·мин.⁻¹;
 1.92. 3,06·10⁻¹ л/(моль·мин.);
 1.94. 1,45·10⁻³ мин.⁻¹;
 1.97. 3,67 л/(моль·мин.);
 1.99. 23,6 л/(моль·мин.);
 1.101. 0,216 л/(моль·мин.);
 1.103. 9,15·10⁻³ мин.⁻¹;
 1.105. 2,95·10⁻³ мин.⁻¹;
 1.107. 2,87·10⁻² мин.⁻¹;
 1.109. 0,0263 мин.⁻¹;
 1.111. 6·10⁻⁴ с.⁻¹;
 1.113. 1,43·10⁻⁴ с.⁻¹;
 1.115. 3,68·10⁻³ мин.⁻¹;
 1.117. 0,565 л/(моль·с);
- 1.62. 2,5·10⁻² л/(моль·мин.);
 1.64. 5,75·10⁻³ л/(моль·с);
 1.66. 2·10⁻³ л/(моль·с);
 1.68. 2,03·10⁻³ мин.⁻¹;
 1.70. 0,046 мин.⁻¹;
 1.73. 0,0152 час.⁻¹;
 1.75. 2,4·10⁻⁵ мм.⁻¹·мин.⁻¹;
 1.77. 0,092 мин.⁻¹;
 1.79. 35 мин.;
 1.81. 4,19·10⁻⁴ мин.⁻¹, 1655 мин.;
 1.87. 0,0383 л/(моль·с);
 1.89. 955 л/(моль·мин.);
 1.91. 7,51·10⁻³ мин.⁻¹;
 1.93. 0,0265 мин.⁻¹;
 1.95. 5,8·10⁻⁵ с.⁻¹;
 1.98. 0,04 час.⁻¹;
 1.100. 25,3 л/(моль·мин.);
 1.102. 0,31 мин.;
 1.104. 3,85·10⁻³ мин.⁻¹;
 1.106. 2,47·10⁻³ мин.⁻¹;
 1.108. 0,103 мм рт.ст.·с.⁻¹;
 1.110. 11,6 л/(моль·мин.);
 1.112. 0,623 л/(моль·с);
 1.114. 0,013 мин.⁻¹;
 1.116. 0,0306 мин.⁻¹;
 1.118. 1,01 л/(моль·мин.);

2. ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

2.1. Зависимость константы скорости от температуры

2.1.1. Уравнение Аррениуса. Скорость химических реакций обычно сильно зависит от температуры. Так, по правилу Вант-Гоффа для реакций в растворах при повышении температуры на десять градусов скорость увеличивается в 2-3 раза. Математически зависимость константы скорости от температуры выражается экспоненциальным уравнением Аррениуса

$$k = B \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (2.1)$$

параметры которого называются B - предэкспонентом, E - энергией активации.

В логарифмической форме уравнение Аррениуса принимает линейную форму от обратной температуры

$$\ln k = \ln B - \frac{E}{RT}, \quad (2.2)$$

или в дифференциальном виде

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}. \quad (2.3)$$

Параметры уравнения Аррениуса определяются экспериментально при изучении температурной зависимости константы скорости. Если имеются значения константы скорости при двух температурах, то энергия активации рассчитывается по формуле

$$E = \frac{R T_1 T_2 \ln \frac{k_2}{k_1}}{T_2 - T_1} \quad (2.4)$$

При большем количестве опытных точек, строят график зависимости $\ln k = f(1/T)$, тангенс наклона которого равен $-E/R$ в соответствии с уравнением (2.2). Так как температурный интервал экспериментальных данных обычно не превышает нескольких десятков градусов, графическое определение предэкспонента B затруднено из-за необходимости далекой экстраполяции. Поэтому величину B рассчитывают аналитически из уравнения 2.1, используя экспериментальные значения k при разных температурах и найденное значение E.

Пример 2.1.1

Для реакции йодистого этила с алкоголятом натрия в этиловом спирте

0,036
 0,324
 $\Rightarrow T/2 =$
 $^{\circ}\text{C}$



найлены следующие значения константы скорости второго порядка

t, °C	0	6	12	18	24
k · 10 ³ , л/(моль·с)	5,00	11,8	24,5	48,8	100

Определить энергию активации реакции и предэкспоненциальный член уравнения Аррениуса, рассчитать константу скорости при 15 °С.

Решение. Рассчитаем необходимые для построения графика 2.2 величины

T, K	273	279	285	291	297
T ⁻¹ · 10 ³ , K ⁻¹	3,663	3,584	3,508	3,436	3,367
ln k	1,609	2,468	3,199	3,888	4,605

(Обращаем Ваше внимание на то, что при расчете величин 1/T нужна учитывать третий знак после запятой, так как область изменения аргумента составляет всего 0,3 единицы и в противном случае точность определения искомой величины не будет соответствовать точности экспериментальных данных)

Построим график $\ln k - 1/T$ и найдем тангенс его наклона (рис. 2.1)

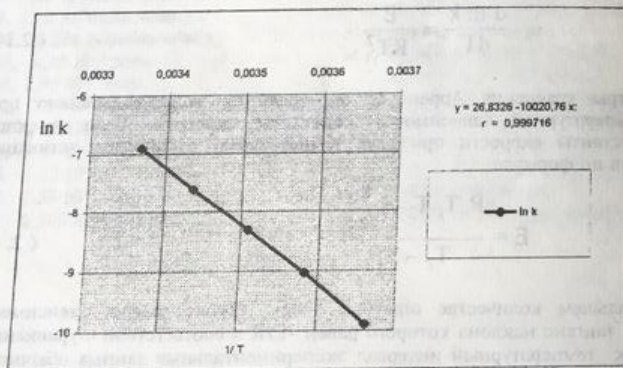


Рис. 2.1. Зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной температуры.

$\text{tg } \alpha = -9,74 + 7,237/(3,65 - 3,4) \cdot 10^{-3} = -10,02 \cdot 10^3 \text{ K}$, такое же значение коэффициента при аргументе в регрессионном уравнении.

$E = -R \cdot \text{tg } \alpha = 8,314 \text{ Дж/(моль·K)} \cdot 10,02 \cdot 10^3 \text{ K} = 83306 \text{ Дж/моль} = 83,3 \text{ кДж/моль}$

Для расчета предэкспонента используем значение k при 24°C (точка хорошо лежит на графике)

$$\ln B = \ln k + E/RT = -6,905 + 10020/297 = -6,905 + 33737 = 26,83.$$

Можно использовать также значение свободного члена в регрессионном уравнении. Отсюда $B = 4,50 \cdot 10^{11} \text{ л/(моль·с)}$

Используя найденные параметры уравнения Аррениуса можно определить константу скорости данной реакции при любой температуре в рабочем интервале, например при 15°C

$$k_{15} = 4,50 \cdot 10^{11} \cdot \exp[-83300/(8,314 \cdot 288)] = 4,50 \cdot 10^{11} \cdot 7,786 \cdot 10^{-16} =$$

$$= 35,0 \cdot 10^{-5} \text{ л/(моль·с)} \text{ или так}$$

$$\ln(k_{15}/k_{24}) = E \cdot (T_2 - T_1) / R \cdot T_2 \cdot T_1 = 83300 \cdot (-9) / (8,314 \cdot 288 \cdot 297) = -1,054$$

$$k_{15}/k_{24} = 0,349 \Rightarrow k_{15} = 0,349 \cdot 10^{-3} = 3,49 \cdot 10^{-4} \text{ л/(моль·с)}$$

2.2. Теория активных столкновений

Теория активных столкновений предполагает, что для протекания элементарного акта химической реакции необходимо столкновение активных молекул, т.е., в первую очередь, таких энергия относительного поступательного движения которых превышает некоторый уровень, называемый энергией активации ϵ_a :

$p_{zA}^2/2m_A + p_{zB}^2/2m_B > \epsilon_a$, где p_{zi} - проекция импульса i-частицы на направление встречного движения обеих частиц ($\vec{p} = m \cdot \vec{v}$) (см. рис. 2.2).

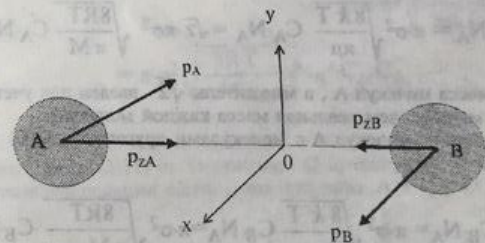


Рис.2.2. Проекции импульса относительного встречного движения двух сталкивающихся частиц.

Доля таких столкновений ($Z_{\text{акт}}$) от общего числа столкновений в единице объема за единицу времени (Z) определяется законом распределения по энергии Больцмана $Z_{\text{акт}}/Z = \exp(-\epsilon_a/kT)$.

Скорость реакции в таком случае может быть записана так:

$$r = \frac{Z}{N_A} = \frac{Z}{N_A} \exp(-\epsilon_a/kT) = \frac{Z}{N_A} \exp(-E_a/RT), \quad (2.5)$$

где N_A - число Авогадро. Общее число двойных столкновений может быть рассчитано, если определить, сколько соударений испытывает одна молекула за единицу времени.

Все молекулы, сталкивающиеся за единицу времени с выбранной заключены в цилиндре столкновений, длина которого равна средней относительной скорости молекул (u), а сечение равно $\pi\sigma^2$, где σ - средний газокинетический диаметр сталкивающихся молекул (см. рис 2.3).

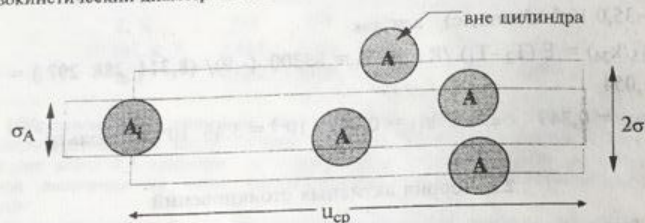


Рис.2.3. Цилиндр столкновений молекулы.

Объем цилиндра столкновений следует умножить на концентрацию молекул, с которыми сталкивается выбранная молекула. Относительная скорость молекул по закону распределения равна $u = \sqrt{8kT/\pi\mu}$, где k - постоянная Больцмана, а μ - приведенная масса молекул. Отсюда число столкновений одной молекулы А с одноименными молекулами $Z_{(AA)}$ составит:

$$Z_{(AA)} = \pi\sigma^2 u C_A N_A = \pi\sigma^2 \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} C_A N_A = \sqrt{2} \pi\sigma^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} C_A N_A, \quad (2.6)$$

где M - молярная масса молекул А, а множитель $\sqrt{2}$ введен для учета того: что приведенная масса меньше, чем реальная масса каждой молекулы.

Число столкновений молекул А с молекулами другого типа (В) за единицу времени будет равно

$$Z_{(AB)} = \pi\sigma_{AB}^2 u_{AB} C_B N_A = \pi\sigma^2 \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} C_B N_A = \pi\sigma^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{AB}}} C_B N_A, \quad (2.7)$$

где M_{AB} - приведенная молярная масса веществ А и В.

Формула (2.5) позволяет определить длину свободного пробега молекул, т.е. путь проходимый молекулой между столкновениями

$$\lambda = \frac{u}{Z_{AA}} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi\sigma^2 C_A N_A} \quad (2.8)$$

Для получения общего числа двойных столкновений одинаковых молекул в единице объема за единицу времени $Z_{(AA)}$ нужно умножить $Z_{(AA)}$ на концентрацию молекул А и поделить на 2, чтобы не учитывать каждое столкновение дважды, таким образом

$$Z_{(AA)} = \frac{\pi\sigma^2 u C^2 N_A^2}{\sqrt{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \pi\sigma^2 \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} C^2 N_A^2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \pi\sigma^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} C^2 N_A^2,$$

а скорость реакции типа $2A = B$ получится при подстановке $Z_{(AA)}$ в уравнение скорости (2.5)

$$r = \frac{1}{\sqrt{2}} \pi\sigma^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) C^2 N_A = 2\sigma^2 \sqrt{\frac{\pi RT}{M}} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) C^2 N_A \quad (2.9)$$

Отсюда константа скорости равна

$$k = 2\pi\sigma^2 \sqrt{\frac{RT}{\pi M}} N_A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (2.10)$$

где $E \approx \epsilon_a N_A$ и представляет собой Аррениусовскую энергию активации.

Общее число столкновений разных молекул получим, умножая $Z_{(AB)}$ на концентрацию молекул А:

$$\begin{aligned} Z_{(AB)} &= \pi\sigma_{AB}^2 u_{AB} C_A C_B N_A = \\ &= \pi\sigma^2 \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} N_A^2 C_A C_B = \\ &= \pi\sigma^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{AB}}} N_A^2 C_A C_B, \end{aligned} \quad (2.11)$$

Подставляя (2.11) в выражение (2.5) получим уравнение скорости для бимолекулярной реакции разных молекул типа $A + B = D$

$$\begin{aligned} r &= \pi\sigma_{AB}^2 u_{AB} N_A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) C_A C_B = \\ &= \pi\sigma^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{AB}}} N_A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) C_A C_B, \end{aligned} \quad (2.12)$$

а также выражение для константы скорости

$$k = \pi \sigma^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{AB}}} N_A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2.13)$$

Сравнивая с уравнением Аррениуса, можно видеть, что предэкспонент V равен общему числу столкновений молекул в единице объема за единицу времени при стандартных условиях, т.е. при единичной концентрации реагентов

$$V_{\text{теор}} = \frac{Z^\circ}{N_A} = \pi \sigma^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{AB}}} N_A \quad (2.14)$$

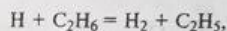
В случае отклонений экспериментальных значений предэкспонента от рассчитанного по формуле (2.14) вводят стерический множитель (p), который должен учитывать роль других факторов, кроме энергетических ограничений, на протекание элементарного акта химической реакции, в частности пространственных эффектов, в этом случае

$$V_{\text{экс.}} = p \cdot \pi \sigma^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{AB}}} N_A, \text{ и}$$

$$p = V_{\text{экс.}} / \left(\frac{Z^\circ}{N_A}\right) = \frac{V_{\text{экс.}}}{\pi \sigma^2 N_A \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{AB}}}} \quad (2.15)$$

Пример 2.2.1

Рассчитать теоретическое значение предэкспонента уравнения Аррениуса и константы скорости при 500 K для реакции



если принять, что средний газокинетический диаметр молекул реагентов равен $\sigma = 3,5 \text{ \AA}$, а энергия активации составляет $26,8 \text{ кДж/моль}$. Сравнить теоретическое значение предэкспонента с его экспериментальной величиной $V = 2,3 \cdot 10^9 \text{ л/(моль}\cdot\text{с)}$ и вычислить значение стерического множителя. Вычислить также число двойных столкновений молекулы этана с атомами водорода за 1 секунду и общее число столкновений молекул реагентов за 1 секунду в 1 л при парциальных давлениях реагента $P = 1 \text{ атм}$.

Решение Определяем приведенную молярную массу реагентов

$$M_{\text{прив}} = 1 \cdot 30 / (1 + 30) = 0,968 \text{ г/моль} = 0,968 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$$

и их среднюю относительную скорость $u = \sqrt{\frac{8kT}{\pi \mu}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{AB}}}$

$$u = \sqrt{8 \cdot 8,314 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)} \cdot 500 \text{ К} / (3,14 \cdot 0,968 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль})} = 3307 \text{ м/с.}$$

Вычисляем значение предэкспонента по формуле (2.14) и константы скорости по уравнению (2.13)

$$V = 3,14 (3,5 \cdot 10^{-10})^2 \text{ м}^2 \cdot 3307 \text{ м/с} \cdot 6,02 \cdot 10^{26} \text{ кмоль}^{-1} = 7,66 \cdot 10^{11} \text{ м}^3/(\text{кмоль}\cdot\text{с}) = 7,66 \cdot 10^{11} \text{ л/(моль}\cdot\text{с)}$$

$$k_{\text{теор}} = 7,66 \cdot 10^{11} \text{ л/(моль}\cdot\text{с)} \cdot \exp(-26800 \text{ Дж/моль} / [8,314 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)} \cdot 500 \text{ К}]) = 1,21 \cdot 10^9 \text{ л/(моль}\cdot\text{с)}$$

Рассчитаем значение стерического множителя по формуле (2.15)

$$p = 2,29 \cdot 10^9 / 7,66 \cdot 10^{11} = 3,0 \cdot 10^{-3} \ll 1$$

Величина стерического множителя позволяет отнести реакцию к типу "медленных".

Число столкновений одной молекулы рассчитаем по формуле (2.7)

$$z_{(AB)} = \pi \sigma_{AB}^2 u_{AB} C_B N_A = \pi \sigma_{AB}^2 u_{AB} \cdot P / (RT) \cdot N_A = 3,14 \cdot (3,5 \cdot 10^{-10})^2 \text{ м}^2 \cdot 3307 \text{ м/с} \cdot 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па} /$$

$$/ [(8,314 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)} \cdot 500 \text{ К}) \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}] = 1,86 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1},$$

а общее число столкновений в 1 л

$$Z_{(AB)} = z_{(AB)} C_B = z_{(AB)} \cdot P / (RT) \cdot N_A =$$

$$= 1,86 \cdot 10^{10} \cdot 1 \text{ атм} / [0,082 \text{ л}\cdot\text{атм/(моль}\cdot\text{К)} \cdot 500 \text{ К}] \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 2,7 \cdot 10^{32} \text{ л}^{-1} \text{ с}^{-1} = 2,7 \cdot 10^{35} \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$$

2.3. Теория активированного комплекса

По теории активированного комплекса для протекания элементарного акта химической реакции реагирующая система должна достичь критической конфигурации атомов, называемой активированным комплексом, который соответствует вершине потенциального барьера на оптимальном пути реакции. Характеризуется минимальной высотой этого барьера на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) реакции. Отсюда скорость реакции будет определяться концентрацией активированного комплекса (C^*) и частотой его превращения в продукт. Это справедливо для адиабатических реакций.

элементарные акты которых протекают в пределах одного электронного терма реагирующей системы (одной ППЭ),

$$r = \nu \cdot C^*$$

Концентрация активированного комплекса может быть найдена в предположении, что активированный комплекс находится в равновесии с реагентами, а частота превращения комплекса в продукты равна универсальному частотному множителю

$$\nu = \frac{kT}{h}, \text{ где } k - \text{ постоянная Больцмана, а } h - \text{ постоянная Планка.}$$

Для реакции



концентрация активированного комплекса будет равна $[AB^*] = K^* \cdot [A] \cdot [B]$, где K^* - константа равновесия между активированным комплексом и реагентами, а, следовательно, скорость реакции можно записать так:

$$r = \frac{kT}{h} \cdot K^* \cdot [A][B], \quad (2.16)$$

а константу скорости $k = \frac{kT}{h} \cdot K^*$.

Используя термодинамический подход к описанию равновесия, можно выразить константу равновесия через термодинамические функции

$$-RT \ln K^* = \Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ},$$

где ΔG° , ΔH° и ΔS° - стандартные значения соответственно энергии Гиббса, энтальпии и энтропии процесса образования активированного комплекса из реагентов. Отсюда константа скорости будет иметь вид

$$k = \frac{kT}{h} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H^{\circ}}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^{\circ}}{R}\right). \quad (2.17)$$

Величина ΔH° примерно соответствует энергии активации Аррениуса, более точно

$$\Delta H^{\circ} = E - nRT. \quad (2.18)$$

где n равно порядку реакции для газов и $n = 1$ для реакций в растворах. В таком случае предэкспонент уравнения Аррениуса можно представить в виде

$$B = \frac{kT}{h} \cdot \exp(n) \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^{\circ}}{R}\right). \quad (2.19)$$

Из уравнений (2.18) и (2.19) могут быть определены активационные параметры реакции ΔH° и ΔS° . Отметим, что размерность предэкспонента в уравнении 2.19 определяется частотным множителем (s^{-1}), что справедливо для реакций первого порядка, для бимолекулярных реакций численное значение B зависит от выбора стандартного состояния.

Пример 2.3.1.

Рассчитать ΔH° и ΔS° реакции, рассмотренной в предыдущем примере, для разных стандартных состояний 1) $C^{\circ} = 1$ моль/л = 1 кмоль/м³; 2) $C^{\circ} = 1$ моль/см³; 3) $P^{\circ} = 1$ атм.

Решение

$$\Delta H^{\circ} = E - nRT = 26800 \text{ Дж/моль} - 2,8,314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} \cdot 500 \text{ К} = \\ = (26800 - 8314) \text{ Дж/моль} = 18,5 \text{ кДЖ/моль.}$$

При расчете ΔS° по уравнению 2.19 следует отнести величину предэкспонента к стандартному значению концентрации, чтобы под знаком логарифма была безразмерная величина, т.е. определить приведенное значение предэкспонента, имеющее размерность s^{-1} , так как такова же размерность множителя kT/h

2.4. Задачи

- ✓ 2.1. Для реакции изомеризации α -пинена в дипентен в газовой фазе известны константы скорости:

$t, ^{\circ}\text{C}$	184,5	197,9	217,9
$k \cdot 10^5, s^{-1}$	3,66	14,3	88,5

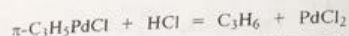
Определите энергию активации и предэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса.

- 2.2. Константа скорости инверсии сахарозы изменяется с ростом температуры следующим образом:

$t, ^{\circ}\text{C}$	20	30	50
$k \cdot 10^4, s^{-1}$	2,758	10,98	137,4

Определите среднюю энергию активации.

- 2.3. Для реакции кислотного распада π -аллилпалладийхлорида, протекающей в концентрированном растворе соляной кислоты и характеризующейся следующим стехиометрическим уравнением:



экспериментально установлены константы скорости второго порядка:

T, °C	20	30	41	47	60
$k_2 \cdot 10^6$, л/моль·сек	0.562	1.38	3.54	5.01	8.91

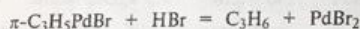
Проверьте выполнимость уравнения Аррениуса и определите энергию активации E_A и предэкспоненциальный множитель B .

- 2.4. Константа скорости омыления этилацетата щелочью изменяется с ростом температуры следующим образом:

t, °C	0	20	25
k, л/(моль·мин)	1.17	5.08	6.56

Определите энергию активации реакции.

- 2.5. Для реакции кислотного распада π -аллилпалладийбромида, протекающей в концентрированном растворе бромистоводородной кислоты и характеризующейся следующим стехиометрическим уравнением:



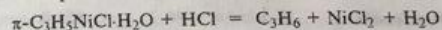
изучена температурная зависимость константы скорости второго порядка:

T, °C	30	42	52	60
$k_2 \cdot 10^6$, л/(моль·с)	0.795	2.51	5.01	10.0

Графическим методом определите энергию активации и предэкспоненциальный множитель B .

- 2.6. Для реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ константа скорости при температуре 283°С $k_1 = 4,45 \cdot 10^{-5}$ л/(моль·с), а при температуре 356°С $k_2 = 2,52 \cdot 10^{-3}$ л/(моль·с). Рассчитайте энергию активации и предэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса.
- 2.7. Известно, что для многих жидкофазных реакций коэффициент Вант-Гоффа, показывающий, во сколько раз изменяется константа скорости реакции при повышении температуры на 10°С, равен 2-3. Определите, какова энергия активации реакции, если коэффициент Вант-Гоффа равен 2 при температуре 20°С и 80°С.
- 2.8. Определите энергию активации реакции, если коэффициент Вант-Гоффа равен 3 при температуре 298 К (см. задачу 2.5.).
- 2.9. Константа скорости разложения пентоксида азота (N_2O_5) равна $0,079 \cdot 10^{-5} \text{c}^{-1}$ при 0°С и $12,9 \cdot 10^{-4} \text{c}^{-1}$ - при 35°С. Рассчитайте энергию активации и величину предэкспоненциального множителя.

- 2.10. При прочих одинаковых условиях скорость реакции при температуре 30°С, вдвое ниже, чем при 40°С. Вычислите энергию активации.
- 2.11. Константа скорости при 300 К вдвое выше, чем при 200 К. Найдите энергию активации.
- 2.12. Реакция первого порядка прошла на 30% при 25°С за 30 мин, а при 40°С - за 5 мин. Определите энергию активации.
- 2.13. Константа скорости кислотного распада π -аллилникельхлорида:



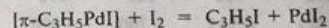
изменяется с ростом температуры следующим образом:

t, °C	11	20	27
$k_2 \cdot 10^4$, л/(моль·с)	0.589	1.17	2.14

Найдите константу скорости этой реакции при 15°С.

- 2.14. Константа омыления уксусно-этилового эфира едким натром при 9°С 2,37 л/(моль·мин), а при 14°С - 3,204 л/(моль·мин). При какой температуре константа скорости равна 4 л/(моль·мин)?

- 2.15. Константа скорости реакции окисления π -аллилпалладийиодида под действием йода:

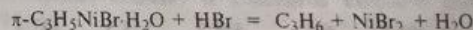


изменяется с ростом температуры следующим образом:

t, °C	20	25	30	35	40
k_2 , л/(моль·с)	1.47	1.80	2.44	3.06	4.73

Определите константу скорости реакции при 15°С.

- 2.16. Энергия активации некоторой реакции равна 83,7 Дж/моль. Рассчитайте отношение констант скоростей реакции при:
а) 20°С и 30°С;
б) 40°С и 50°С.
- 2.17. Какой должна быть энергия активации, чтобы скорость реакции увеличилась в три раза при возрастании температуры: а) с 300 до 310 К; б) с 1000 до 1010 К?
- 2.18. Константа скорости кислотного распада π -аллилникельбромида:



изменяется с ростом температуры следующим образом:

t, °C	6	11	20	27
$k_2 \cdot 10^2$, л/(моль·с)	2.12	3.46	5.55	9.25

При какой температуре время полураспада комплекса составит 2 минуты, если начальная концентрация реагентов равна 0,1 М?

- 2.19. Реакцию окисления бромистого водорода, протекающую по уравнению $\text{HBr} + \text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{Br} \cdot$ исследовали при различных температурах. При этом наблюдалась следующая зависимость константы скорости от температуры:

T, K	700	762	800
$k \cdot 10^3, \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$	5,1	46,2	151,0

Рассчитайте энергию активации и предэкспоненциальный множитель.

- 2.20. Графическим методом определите величину энергии активации реакции разложения пентоксида азота N_2O_5 в газовой фазе по следующим данным:

T, °C	25	30	35	40	45	50	55
$k \cdot 10^5, \text{ с}^{-1}$	3,38	5,58	13,5	24,7	48,9	75,9	150

- 2.21. Реакция разложения диоксида азота на монооксид и кислород является реакцией второго порядка. Были получены следующие данные о температурной зависимости константы скорости:

T, K	592	603	627	652	656
$k, \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$	0,522	0,765	1,700	4,020	5,030

Графически определите энергию активации и рассчитайте величину предэкспонента уравнения Аррениуса.

- 2.22. Определите порядок реакции, энергию активации и предэкспоненциальный множитель из следующей зависимости времен полупревращения от температуры:

t, с	529,5	538,5	550,5	560,5	569,0
$\tau_{1/2}, \text{ с}$	66,5	44,3	29,6	19,3	14,6
Начальное давление, мм рт.ст.	203	205	199	200	201

- 2.23. В реакции термического разложения циклопентана, подчиняющейся уравнению первого порядка, время превращения на 25% следующим образом зависело от температуры:

t, °C	482,8	495,1	518,9	529,5	547,4
$\tau_{1/4}, \text{ с}$	44,3	23,7	7,03	4,53	1,89

Вычислите энергию активации и предэкспоненциальный множитель.

- 2.24. Для реакции термического разложения этана получены следующие значения константы скорости в зависимости от температуры:

T, K	823	833	843	853	863	873	883	893	903
$k \cdot 10^5, \text{ с}^{-1}$	2,5	4,7	8,2	12,3	23,1	35,3	57,6	92,4	141,5

Постройте график зависимости $\ln k$ от $1/T$. Рассчитайте энергию активации и предэкспоненциальный множитель.

- 2.25. Гидролиз некоторого алкилхлорида RCl в 80% этаноле протекает по первому порядку. Получены следующие значения константы скорости:

t, °C	0	25	35	45
$k, \text{ с}^{-1}$	$1,06 \cdot 10^{-5}$	$3,19 \cdot 10^{-4}$	$9,86 \cdot 10^{-4}$	$2,92 \cdot 10^{-3}$

Постройте график зависимости $\ln k$ от $1/T$ и определите энергию активации и предэкспоненциальный множитель.

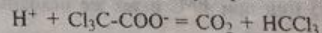
- 2.26. Константы скорости реакции второго порядка при 328 и 398 К соответственно равны 10^{-2} и 10^{-3} л/(моль·мин). Вычислите скорость этой реакции при 343 К в начальный момент реакции, если начальные концентрации обоих веществ одинаковы и равны 0,01 моль/л.

- 2.27. Были получены следующие значения для удельной скорости реакции разложения ацетондикарбоновой кислоты в водном растворе (реакция первого порядка):

t, °C	0	25	35	45	65
$k \cdot 10^5, \text{ с}^{-1}$	0,0787	3,46	13,5	49,8	487

Графическим методом определите энергию активации. Рассчитайте величину предэкспонента. Чему равно время полураспада при 55°C?

- 2.28. Трихлорацетат-ион в ионизирующих растворителях, содержащих протоны H^+ , разлагается на диоксид углерода и хлороформ:



Стадией, определяющей скорость реакции, является, вероятно, мономолекулярный разрыв связи C-C в трихлорацетат-ионе. Реакция идет по первому порядку и константы скорости имеют следующие значения:

t, °C	70	80	90
$k \cdot 10^3, \text{ с}^{-1}$	1,71	7,62	31,1

Рассчитайте энергию активации и константу скорости при 60°C.

2.29. Для реакции пиридина с йодистым метилом в тетрагидроэтаноле



определены константы скорости при разных температурах:

t, °C	19,9	29,9	39,9	50
k · 10 ² , л/(моль·с)	0,713	1,50	3,05	5,89

Графически рассчитайте энергию активации и величину предэкспоненциального множителя. К какому типу относится эта реакция ("нормальная", "медленная" или "быстрая")?

2.30. Для двух реакций одинакового порядка в аррениусовских координатах $\ln k = f(1/T)$ пересекаются при значении аргумента $2,8 \cdot 10^{-3} K^{-1}$

Какой вывод вы можете сделать относительно констант скоростей этих реакций и значениях параметров уравнения Аррениуса для них?

2.31. Константа скорости окисления йодистоводородной кислоты пероксидом водорода $H_2O_2 + 2HI = 2H_2O + I_2$ изменяется с температурой следующим образом:

t, °C	20	30
k · 10 ² , л/(моль·с)	4,32	8,38

Вычислите энергию активации и константу скорости реакции при 40°C.

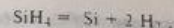
2.32. Две реакции одинакового порядка имеют разные предэкспоненциальные множители, но их энергии активации различаются на 40 кДж/моль. Рассчитайте отношение их констант скоростей при 600 К.

2.33. Две реакции одинакового порядка имеют одинаковые предэкспоненциальные множители, но их энергии активации различаются на 50 кДж/моль. Рассчитайте отношение их констант скоростей при 500 К.

2.34. В исходном растворе находится 0,1 моля сложного эфира и 0,1 моля щелочи. Объем раствора 1 л. При 10°C в течение 15 мин омыляется 10% эфира, а при 25°C за тот же промежуток времени - 20%. Сколько эфира омылится в течение 5 мин при 40°C и тех же исходных концентрациях реагентов?

2.35. Для реакции второго порядка $A + B \rightarrow \text{продукты}$ время 90% конверсии при начальных концентрациях реагентов $[A]_0 = [B]_0 = 0,1$ моль/л и температуре 300 К равно 200 мин, а при температуре 320 К равно 40 мин. Вычислите время 99% конверсии при 330 К и $[A]_0 = [B]_0 = 0,01$ моль/л.

2.36. Каково время полураспада гидроксида кремния SiH_4 при 700 К по уравнению



если константа скорости первого порядка для этой реакции равна $2 \cdot 10^{13} \cdot \exp(-216300/RT)$. $[E] = \text{Дж/моль}$.

2.37. Константа скорости реакции разложения ацетондикарбоновой кислоты



при $T_1 = 273,2$ равна $k_1 = 2,46 \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$

при $T_2 = 313,2$ равна $k_2 = 5,76 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$.

Вычислите время, в течение которого реакция пройдет на 70% при $T = 323,2$ К.

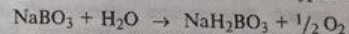
2.38. Щелочное омыление этилового эфира уксусной кислоты характеризуется следующими значениями констант скорости при различных температурах:

T, K	273	293	298
k, л/(моль·мин)	1,17	5,08	6,56

Найти энергию активации и время прохождения половины реакции при 298 К, если взаимодействуют равные объемы растворов эфира и щелочи с концентрациями 0,0125 моль/л.

2.39. Разложение некоторого вещества является реакцией первого порядка с энергией активации 230120 Дж/моль. При 300°C разложение этого вещества происходит 95% в час. Вычислите температуру, при которой это вещество разлагается 0,1% в минуту.

2.40. Перборат натрия разлагается в соответствии с уравнением



Процесс разложения является реакцией первого порядка. Константы скорости при 30°C и 35°C соответственно равны $2,2 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ и $4,1 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$. Вычислите энергию активации реакции и время, в течение которого при 40°C разложится 99,99% пербората натрия.

2.41. Константа скорости первого порядка для суммарной реакции разложения N_2O_5 $k = 4,3 \cdot 10^{13} \exp(-24700/RT) \text{ с}^{-1}$; $[E_A] = \text{кал/моль}$.

Рассчитать: а) время полураспада при 10°C;

б) время за которое реакция пройдет на 90% при 50°C.

2.42. Изопропенилаллиловый эфир в первообразном состоянии изомеризуется в аллилацетон и скорость реакции подчиняется уравнению первого порядка. Зависимость скорости от температуры дается уравнением:

$$k = 1,86 \cdot 10^{11} \exp(-122500/RT) \cdot \text{с}^{-1}; [E] = \text{Дж/моль}$$

Сколько времени потребуется при 150°C, чтобы парциальное давление аллилацетона стало равным 300 мм, если реакция начинается при 760 мм. рт. ст. исходного эфира.

- 2.43. Некоторая реакция первого порядка имеет энергию активации 104,6 кДж/моль, а величина предэкспонента в уравнении Аррениуса равна $5 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$. При какой температуре время полураспада для данной реакции будет равно: а) 1 мин. б) 30 дней.
- 2.44. Суммарная реакция термического разложения бромистого этила подчиняется уравнению первого порядка, и удельная скорость реакции дается выражением:
 $k = 3,8 \cdot 10^{14} \exp(-54800/RT), \text{ с}^{-1}; [E] = \text{кал/моль}$.
 Определить температуру при которой, при которой:
 а) бромистый этил разлагается со скоростью 1% в секунду;
 б) за один час разлагается 70% вещества.
- 2.45. Определите длину свободного пробега молекулы водорода, имеющий диаметр $2,7 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, при температуре 100°C и давлении 1 атм.
- 2.46. Рассчитайте длину свободного пробега молекул брома при температуре 298 К и концентрации 1 моль/л, $\sigma = 3,5 \text{ \AA}$.
- 2.47. При каком давлении средняя длина свободного пробега атомов аргона ($\sigma = 2,9 \text{ \AA}$) становится сравнимой с диаметром содержащего его пузырька объемом 1 см³?
- 2.48. Сколько соударений испытывает молекула азота ($\sigma = 0,32 \text{ нм}$) за одну секунду при температуре 200°C и давлении:
 а) 1 атм,
 б) 10 атм,
 в) 10^{-6} атм ?
- 2.49. Определите число двойных столкновений молекул кислорода O₂, имеющих диаметр $3,56 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, в 1 м³ за 1 с при давлении $1,33 \cdot 10^3 \text{ Па}$, t 20°C.
- 2.50. Рассчитайте число столкновений в 1 см³ воздуха, состоящего в основном из азота (79%) и кислорода (21%) при 298 К и общем давлении 1 атм:
 а) между молекулами кислорода ($\sigma = 3,56 \text{ \AA}$);
 б) между молекулами кислорода и азота ($\sigma = 3,2 \text{ \AA}$).
- 2.51. Рассчитайте число столкновений молекул аммиака, имеющих диаметр $3 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, в 1 м³ за одну секунду при давлении 1 атм и температуре 25°C. Как изменится это число при повышении температуры на 10°C при постоянном объеме?

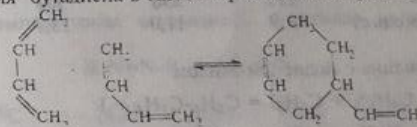
- 2.52. Рассчитайте число столкновений молекул диоксида углерода ($\sigma = 4,6 \text{ \AA}$) в 1 см³ при давлении 1 атм? Как изменится эта величина, если давление увеличить вдвое? T = 400 К.
- 2.53. Чему равна доля активных столкновений в реакциях с энергией активации 100 кДж/моль при температуре: а) 300 К; б) 500 К; в) 1000 К?
- 2.54. Рассчитайте константу скорости реакции между йодом и водородом при температуре 500°C, если средний диаметр столкновений составляет $2 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, а энергия активации 167 кДж/моль.
- 2.55. Окисление оксида азота озоном является бимолекулярной реакцией с энергией активации 9,6 кДж/моль:



Газокинетический диаметр молекулы азота равен 3 \AA , а молекулы озона - 4 \AA . Определите теоретическое число молекул, реагирующих в 1 м³ за 1 с при температуре 300 К и давлении 1 атм. Рассчитайте теоретическое значение предэкспонента уравнения Аррениуса для этой реакции и сравните его с экспериментальным значением $B = 1,1 \cdot 10^9 \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}$ - вычислите стерический множитель. Сделайте выводы о характере реакции на основании полученного значения стерического множителя.

- 2.56. Определите стерический фактор реакции пара-орто-превращения водорода по реакции $\text{H} + \text{p-H}_2 = \text{o-H}_2 + \text{H}$, если константа скорости этой реакции при 27°C равна $7,3 \cdot 10^4 \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}$, а энергия активации - $34,3 \text{ кДж/моль}$. Газокинетический диаметр молекул водорода $2,7 \text{ \AA}$, а атомов водорода - $1,35 \text{ \AA}$.
- 2.57. Для реакции разложения диоксида азота $2\text{NO}_2 = 2\text{NO} + \text{O}_2$ предэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса равен $4 \cdot 10^9 \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}$. Рассчитайте стерический фактор этой реакции, если газокинетический диаметр молекулы диоксида азота равен $3,6 \text{ \AA}$, а температура 500 К.
- 2.58. Диаметр метильного радикала равен $3,8 \cdot 10^{-10}$. Какова максимальная константа скорости реакции второго порядка для рекомбинации радикалов при комнатной температуре. Трансмиссионный коэффициент принять равным 1, а энергию активации - 0.

- 2.59. Димеризация бутадиена в газовой фазе является реакцией 2-го порядка



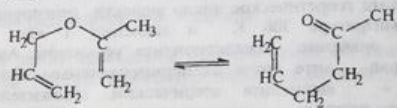
k_2
 $\bar{k} = 0,005$
 $n = 1$
 $\rightarrow \text{C}_8\text{H}_{16} + \text{C}_2\text{H}_4$
 ΔP

Эффективный диаметр молекул бутадиена равен $5 \cdot 10^{-10}$ м. В таблице даны значения констант скорости реакции димеризации бутадиена в зависимости от температуры:

T, K	503	513	527	540	578	622
$k, 10^3, \text{л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$	0,531	0,715	1,40	2,43	9,85	44,5

Вычислите энергию активации и значение предэкспонента уравнения Аррениуса. Рассчитайте значение предэкспонента по теории столкновений и сопоставьте его с опытным значением. К какому типу ("нормальные", "медленные" или "быстрые") относится рассматриваемая реакция?

2.60. Изопропенилаллиловый эфир в парообразном состоянии при температуре 150°C изомеризуется в аллилацетон

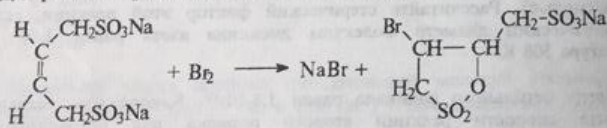


Зависимость константы скорости от температуры описывается уравнением:

$$k = 5 \cdot 10^{11} \cdot \exp(-122200/RT), \text{ с}^{-1}; [E] = \text{Дж/моль}$$

Рассчитайте энтальпию и энтропию активации и дайте интерпретацию последней.

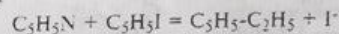
2.61. Для реакции бромирования бутен-2-дисульфата-1,4 в жидкой фазе



рассчитайте энтальпию и энтропию активации на основании следующих данных:

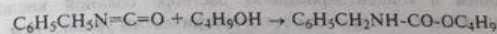
T, K	293	298	303
$k, 10^3, \text{л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$	8,9	11,0	13,7

2.62. Для реакции пиридина с йодистым этилом



При температуре 303K константа скорости равна $1,72 \cdot 10^{-6} \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$. Энтропия активации $\Delta S^\ddagger = -118,8 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$. Найдите энтальпию активации.

2.63. Для реакции между бензилизоцианатом и н-бутиловым спиртом



получены следующие константы скорости второго порядка:

t, °C	0	7,0	15,0	25,0
$k, \text{л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$	$4,04 \cdot 10^{-5}$	$7,72 \cdot 10^{-5}$	$1,29 \cdot 10^{-4}$	$2,50 \cdot 10^{-4}$

Вычислите энергию активации, предэкспоненциальный множитель, энтальпию и энтропию активации. Дайте объяснение полученным активационным параметрам.

2.64. Разложение пероксида ди-(трет-бутила) в газовой фазе представляет собой реакцию первого порядка в интервале температур $110 - 280^\circ\text{C}$. Константа скорости описывается уравнением:

$$k = 3,2 \cdot 10^{16} \exp(-163600/RT). [E] = \text{Дж/моль}$$

Вычислите активационные параметры ΔS^\ddagger и ΔH^\ddagger реакции и дайте интерпретацию полученным значениям.

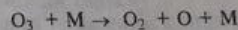
2.65. Для реакции разложения оксида азота $2\text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$ известны значения констант скорости:

при $T_1 = 1620 \text{ K}$	$k_1 = 0,0108 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$
при $T_2 = 1525 \text{ K}$	$k_2 = 0,008 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$

Рассчитайте ΔS^\ddagger и ΔH^\ddagger реакции при средней температуре 1572 K .

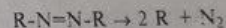
2.66. Какова стандартная энтропия активации для столкновения между двумя практически неструктурированными частицами при 25°C , если за стандартное состояние принято: а) $C^\circ = 1 \text{ моль/л} = 1 \text{ кмоль/м}^3$; б) $C^\circ = 1 \text{ моль/см}^3$; в) $p^\circ = 1 \text{ атм}$. ($\sigma = 4,5 \text{ \AA}$, $M = 40$).

2.67. Предэкспоненциальный множитель для газофазного разложения озона



при низких температурах равен $4,6 \cdot 10^{12} \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$, а энергия активации составляет 100 кДж/моль . Каковы: а) энтропия активации; б) константа скорости при 25°C ; в) энергия активации Гиббса?

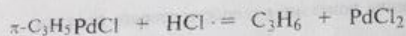
2.68. Изучена температурная зависимость константы скорости разложения азоалкана:



t, °C	-24,82	-20,73	-17,02	-13,0	-8,95
$10^4 k, \text{с}^{-1}$	1,22	2,31	4,39	8,50	14,3

Найти энтропию, энтальпию и энергию активации Гиббса при -10°C .

2.71. Для реакции кислотного распада π -аллилпалладийхлорида, протекающей в концентрированном растворе соляной кислоты и характеризующейся следующим стехиометрическим уравнением:



экспериментально установлены константы скорости второго порядка:

t, °C	20	30	41	47	60
$k_2 \cdot 10^6$, л/(моль·с)	0.562	1.38	3.54	5.01	8.91

Определите энтальпию и энтропию активации при $t = 25^\circ\text{C}$.

2.5. Ответы

- 2.1. $E = 174.3$ кДж/моль, $V = 3.0 \cdot 10^{15}$ л/(моль·с). 2.2. $E = 95^\circ$. 2.3. $E = 70.8^\circ$, $V = 1.25 \cdot 10^6$ л/(моль·с).
 2.4. $E = 44^\circ$. 2.5. $E = 49.2^\circ$. 2.6. $E = 160.7^\circ$, $V = 6.10^{10}$ л/(моль·с). 2.7. $E = 51.1^\circ$. 2.8. $E = 81^\circ$.
 2.9. $E = 101.7^\circ$, $V = 3.4 \cdot 10^{13}$ л/(моль·с). 2.10. $E = 55.8^\circ$, $V = 1.8 \cdot 10^6$ л/(моль·с). 2.11. $E = 50.1^\circ$.
 2.12. $E = 92.6^\circ$. 2.13. $E = 44.7^\circ$, $V = 1.2 \cdot 10^8$ л/(моль·с). 2.14. $T = 291$ К.
 2.15. $E = 158^\circ$, $V = 3.10^2$ л/(моль·с). 2.16. а) $k_2/k_1 = 3.12$, б) $k_2/k_1 = 2.72$. 2.17. а) $E = 85^\circ$.
 2.18. $t = 25^\circ\text{C}$. 2.19. $E = 112.6^\circ$, $V = 4.6 \cdot 10^9$ л/(моль·с). 2.20. $E = 104^\circ$. 2.21. $E = 24^\circ$, $V = 10^{15}$ л/(моль·с).
 2.22. $E = 222^\circ$, $V = 2.3 \cdot 10^{10}$ Па $^{-1/2}$ ·с $^{-1}$. 2.23. $E = 89.3^\circ$, $V = 1.3 \cdot 10^{12}$ с $^{-1}$.
 2.24. $E = 313^\circ$, $V = 1.9 \cdot 10^{15}$ с $^{-1}$. 2.25. $E = 103^\circ$, $V = 4.3 \cdot 10^{13}$ с $^{-1}$, $\tau_{1/2} = 7.7$ мин.
 2.26. $r = 1.77 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·с). 2.27. $E = 150^\circ$, $k = 3.5 \cdot 10^{-6}$ с $^{-1}$. 2.28. $E = 49^\circ$, $k = 15.6$ л/(моль·мин). 2.29. $E = 57.9^\circ$, $V = 2.5 \cdot 10^6$ л/(моль·с).
 2.30. $E = 49^\circ$, $k = 15.6$ л/(моль·мин). 2.31. $k_2/k_1 = 3.05 \cdot 10^3$. 2.32. $k_2/k_1 = 1.5 \cdot 10^4$. 2.33. $x = 1.5\%$. 2.34. $x = 1.5\%$. 2.35. $\tau = 1950$ мин.
 2.36. $\tau = 478$ с. 2.37. $\tau = 66$ мин. 2.38. $E = 47^\circ$. 2.39. $t = 313^\circ\text{C}$.
 2.40. $\tau = 1230$ мин. 2.41. а) $\tau = 1.2 \cdot 10^3$ час, б) $\tau = 37.5$ мин. 2.42. $\tau = 1150$ с. 2.43. а) $T = 349.4$ К, б) $T = 269.5$ К.
 2.44. а) $t = 449^\circ\text{C}$; б) $t = 390^\circ\text{C}$. 2.45. $\lambda = 1.57 \cdot 10^7$ м. 2.46. $\lambda = 3.0 \cdot 10^3$ м.
 2.47. $p = 0.89$ Па. 2.48. а) $z = 4.21 \cdot 10^9$ с $^{-1}$. 2.49. $z = 1.35 \cdot 10^{25}$ см 3 ·с $^{-1}$.
 2.50. а) $z = 3.35 \cdot 10^{27}$ см 3 ·с $^{-1}$; б) $z = 2.35 \cdot 10^{28}$ см 3 ·с $^{-1}$. 2.51. $z = 7.4 \cdot 10^{24}$ м 3 ·с $^{-1}$.
 2.52. $z = 6.9 \cdot 10^{28}$ см 3 ·с $^{-1}$. 2.53. $Z_{\text{акт}}/Z_{\text{обол}} = 3.9 \cdot 10^{18}$. 2.54. $k = 1.1$ л/(моль·с).
 2.55. $Z_{\text{акт}} = 2.77 \cdot 10^{33}$ м 3 ·с $^{-1}$, $V_{\text{коор}} = 1.36 \cdot 10^{11}$ л/(моль·с); $p = 0.008$.
 2.56. $p = 0.286$. 2.57. $p = 0.049$. 2.58. $1.18 \cdot 10^{11}$ л/(моль·с).
 2.59. $E = 97^\circ$; $V = 5.9 \cdot 10^6$ л/(моль·с); $Z^\ddagger = 1.3 \cdot 10^{11}$ л/(моль·с).
 2.60. $\Delta H^\ddagger = 118.7^\circ$, $\Delta S^\ddagger = -32$ Дж/(моль·К).
 2.61. $\Delta H^\ddagger = 29.9^\circ$, $\Delta S^\ddagger = -182$ Дж/(моль·К).
 2.62. $\Delta H^\ddagger = 4.8^\circ$. 2.63. $E = 47.2^\circ$, $\Delta H^\ddagger = 44.9^\circ$, $\Delta S^\ddagger = -144.6$ Дж/(моль·К).
 2.64. $\Delta H^\ddagger = 160^\circ$, $\Delta S^\ddagger = 60$ Дж/(моль·К).
 2.65. $\Delta H^\ddagger = 244.8^\circ$; $\Delta S^\ddagger = -146.5$ Дж/(моль·К).
 2.66. а) $\Delta S^\ddagger = -50$ Дж/(моль·К), б) $\Delta S^\ddagger = 7$ Дж/(моль·К), в) $\Delta S^\ddagger = -77$ Дж/(моль·К).
 2.67. $\Delta S^\ddagger = -19$ Дж/(моль·К), $k = 1.38 \cdot 10^3$ л/(моль·с), $\Delta G^\ddagger = 100.7^\circ$ кДж/моль.
 2.68. $\Delta H^\ddagger = 86.3^\circ$, $\Delta S^\ddagger = 29$ Дж/(моль·К), $\Delta G^\ddagger = 78.7^\circ$ кДж/моль.
 2.69. $k = 7.8 \cdot 10^2$ л/(моль·с). 2.71. $\Delta H^\ddagger = 68.3^\circ$, $\Delta S^\ddagger = -136$ Дж/(моль·К).

* Звездочка означает, что размерность $[E] = [\Delta H] = \text{кДж/моль}$.

3. КИНЕТИКА СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЙ

3.1. Основные понятия

3.1.1. Скорость стадии и скорость по компоненту. Сложные реакции протекают через несколько простых макроскопических стадий. Для каждой из которых можно написать свое стехиометрическое уравнение. Основой в описании кинетики сложных реакций служит принцип независимости, утверждающий, что параметры кинетических процессов и подчиняются не зависят от протекания в системе других химических процессов и подчиняются закону действующих масс, то есть порядок по р-веществу в i-стадии ν_{ip} равен модулю стехиометрического коэффициента реагентов и равен нулю для продуктов ($\nu_{ip} = |\nu_{ip}| \forall \nu_{ip} < 0$ и $\nu_{ip} = 0 \forall \nu_{ip} > 0$), и уравнение скорости i-стадии можно представить так

$$r_i = \frac{1}{\nu_{ip}} \left(\frac{\partial C_{ip}}{\partial \tau} \right)_V = k_i \prod_p C_p^{\nu_{ip}} \quad (3.1)$$

где dC_{ip} - изменение концентрации р-вещества только за счет протекания i-стадии. Поскольку р-вещество участвует одновременно в нескольких стадиях, требуется ввести понятие скорости по компоненту (r_p), которая равна общему изменению концентрации вещества р в единицу времени и соответствии с принципом независимости может быть представлена в виде суммы производных

$$\left(\frac{\partial C_{ip}}{\partial \tau} \right)_V \text{ по всем стадиям}$$

$$r_p = \frac{d}{dt} C_p = \sum_i \left(\frac{\partial C_{ip}}{\partial \tau} \right)_V = \sum_i \nu_{ip} r_i \quad (3.2)$$

и является экспериментально определяемой величиной. Количество независимых кинетических уравнений по компонентам равно числу линейно независимых стехиометрических уравнений в механизме реакции. Если число веществ больше числа кинетических уравнений, нужно дополнить описание недостающим числом уравнений материального баланса. Решение системы дифференциальных уравнений совместно с уравнениями материального баланса дает уравнения кинетических кривых всех веществ.

Такое решение часто представляет значительные математические сложности, поэтому в описании кинетики сложных реакций часто применяются приближенные методы. Наиболее широко используются метод квазистационарных (стационарных) концентрации и понятие квазиравновесного режима с лимитирующей стадией.

3.1.2. Метод квазистационарных концентраций (МКК)

Метод квазистационарных концентраций (МКК) используется, если реакция протекает через образование активных промежуточных частиц, которые быстро вступают в дальнейшие превращения, не накапливаясь в системе. В этих условиях концентрации активных промежуточных частиц мало изменяются по сравнению с изменениями концентраций реагентов и продуктов. Это

1) позволяет принять их концентрации стационарными, т.е. приравнять скорость по промежуточным активным частицам нулю

$$\Gamma_{\text{промеж. в-ва}} = \frac{d C_{\text{промеж. в-ва}}}{dt} = 0; \quad (3.3)$$

2) исключить промежуточные вещества из уравнений материального баланса;

3) поскольку квазистационарный режим устанавливается быстро, при интегрировании кинетических уравнений пренебрегают временем установления такого режима.

Используя эти приближения удастся описать кинетику сложной реакции одним приближенным кинетическим уравнением, содержащим концентрации только стабильных веществ — реагентов и продуктов.

3.1.3. Квазиравновесный режим и лимитирующая стадия реакции.

Если в механизме реакции присутствуют обратимая стадия (или несколько последовательных обратимых стадий), в которой быстро устанавливается равновесие, то предельная концентрация продуктов этой стадии может определяться константой равновесия, т.е. термодинамическими факторами (ΔG^0 этой стадии). При этом участие продуктов равновесной стадии в последующих реакциях общего механизма практически не изменяет равновесного характера концентрации этих веществ, являющихся промежуточными в общей цепи химического превращения. Такой режим протекания реакции называется квазиравновесным. В этом случае скорость реакции будет определяться скоростью стадии, следующей за обратимыми стадиями, при равновесных концентрациях промежуточных веществ. Стадия, определяющая скорость всей одномолекулярной реакции, называется лимитирующей. Формальным признаком лимитирующей стадии служит то, что в кинетическом уравнении всей реакции константа скорости этой стадии присутствует в виде абсолютного значения, в то время как константы скорости других стадий только в виде отношения.

В кинетическом уравнении всей реакции наблюдаются положительные порядки по реагентам равновесных стадий и лимитирующей и отрицательные порядки по продуктам равновесных стадий, при этом численное значение порядков по этим веществам равно сумме их стехиометрических коэффициентов в указанных стадиях по модулю. Стадии, следующие за лимитирующей, не находят отражения в кинетическом уравнении одномолекулярной реакции.

