

# Раздел 5

## КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ И КАТАЛИЗ

### 5.1. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Кинетика химических реакций — это учение о химических процессах, т. е. о законах их протекания во времени, скоростях и механизмах.

Химическая кинетика включает в себя два раздела: формальную кинетику — учение о математическом описании реакций, и молекулярную кинетику — учение о механизмах протекания химических реакций.

#### 5.1.1. Основные принципы и уравнения формальной кинетики

Формальная химическая кинетика базируется на следующих принципах и законах:

1. *Принцип независимости* протекания химических реакций, согласно которому, если в системе существует несколько элементарных химических реакций, то каждая из них протекает по тем же законам, с той же скоростью, как и в отсутствие других реакций при тех же концентрациях и той же температуре.

2. *Условие материального баланса*, который можно представить уравнением:

$$\left[ \begin{array}{c} \text{реагенты,} \\ \text{приходящие} \\ \text{в систему} \end{array} \right] - \left[ \begin{array}{c} \text{реагенты,} \\ \text{расходуемые} \\ \text{в системе} \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{c} \text{изменение} \\ \text{содержания} \\ \text{реагентов} \\ \text{в системе} \end{array} \right] \quad (5.1)$$

3. *Метод стационарных концентраций* (другое название — метод Боденштейна), основанный на том, что разность скоростей образования и расходования промежуточных веществ мала по сравнению с самими скоростями и может быть принята равной нулю.

4. *Принцип детального равновесия*, гласящий, что в равновесии для каждой элементарной стадии сложной реакции скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции.

### 5. Кинетическое уравнение.

Скорость реакции определяется количеством вещества, прореагировавшего в единицу времени в единице объема. На практике скорость реакции выражают через скорость изменения концентрации  $c_i$  одного из исходных веществ или продуктов реакции:

$$v_i = -\frac{dc_i}{dt}. \quad (5.2)$$

Такое определение скорости пригодно только в том случае, если в системе отсутствуют в заметных количествах промежуточные вещества и если в ходе реакции не изменяется объем системы.

Зависимость скорости реакции от концентраций исходных веществ, продуктов реакции, катализаторов и ингибиторов определяется *кинетическим уравнением*, согласно которому скорость реакции пропорциональна концентрациям исходных веществ, возведенных в некоторые степени:

$$v_i = \frac{d[A_i]}{dt} = k[A_1]^{n_1}[A_2]^{n_2} \dots \quad (5.3)$$

Если  $n_1 = 1$ , реакция называется *реакцией первого порядка* по реагенту  $A_1$ ; если  $n_1 = 2$ , то реакция называется *реакцией второго порядка* по реагенту  $A_1$ . Суммарный порядок реакции равен сумме показателей степени при концентрациях:

$$n_{\Sigma} = \sum_i n_i. \quad (5.4)$$

Коэффициент пропорциональности  $k$  называется *константой скорости*. Она численно равна скорости химической реакции, если концентрации реагирующих веществ равны единице, зависит от природы реагирующих веществ, температуры и не зависит от концентрации.

Важно отметить, что показатели степени  $n_i$  в кинетическом уравнении не являются стехиометрическими коэффициентами  $\nu_i$  уравнения химической реакции, а должны быть определены из экспериментальных измерений скорости реакции.

Для реакции нулевого порядка кинетическое уравнение имеет вид:

$$-\frac{dc}{dt} = k_0. \quad (5.5)$$

Его решение дает кинетическую кривую (зависимость концентрации от времени):

$$c = c_0 - k_0 t. \quad (5.6)$$

Зависимость концентрации от времени линейна, и ее тангенс угла наклона соответствует константе скорости.

Выражение для константы скорости:

$$k_0 = \frac{1}{t}(c_0 - c), \quad (5.7)$$

и выражение для *периода полупревращения* (времени, в течение которого концентрация исходного вещества уменьшается в 2 раза):

$$t_{1/2} = c_0 / (2k_0). \quad (5.8)$$

Период полупревращения реакций нулевого порядка прямо пропорционален исходной концентрации вещества.

*Для реакции первого порядка* кинетическое уравнение имеет вид:

$$v = -\frac{dc}{dt} = k_1 c. \quad (5.9)$$

Его решение дает кинетическую кривую:

$$c = c_0 e^{-k_1 t}. \quad (5.10)$$

В логарифмических координатах зависимость концентрации от времени линейна, и ее тангенс угла наклона соответствует константе скорости.

Выражение для константы скорости:

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c}; \quad (5.11)$$

выражение для периода полупревращения:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_1} \ln 2. \quad (5.12)$$

Период полупревращения для реакции первого порядка не зависит от концентрации исходных веществ.

*Для реакции второго порядка* кинетическое уравнение имеет вид:

$$v = -\frac{dc}{dt} = k_{II} c_1 c_2. \quad (5.13)$$

Его решение дает кинетическую кривую:

$$\frac{1}{c} = k_{II}t + \frac{1}{c_0}. \quad (5.14)$$

Обратная концентрация изменяется со временем линейно, и тангенс угла наклона прямой изменения соответствует константе скорости реакции.

Выражение для константы скорости:

$$k_{II} = \frac{1}{t} \cdot \frac{c_0 - c}{c_0 c}; \quad (5.15)$$

выражение для периода полупревращения:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_{II} c_0}. \quad (5.16)$$

Период полупревращения для реакции второго порядка обратно пропорционален начальной концентрации реагирующих веществ.

6. *Уравнение Аррениуса.*

Зависимость скорости реакции от температуры эмпирически получил Аррениус в 1889 г.:

$$k_T = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}. \quad (5.17)$$

Здесь  $A$  — предэкспоненциальный множитель, а  $E_a$  — энергия активации. *Энергией активации* называется минимальный избыток энергии по сравнению со средней энергией реагирующих веществ, который необходим для того, чтобы пошла химическая реакция. Предэкспоненциальный множитель  $A$  имеет ту же размерность, что и константа скорости, и для реакции первого порядка обычно выражается в обратных секундах. Поскольку в таких же единицах выражается частота, величину  $A$  иногда называют частотным фактором. Его порядок соответствует величине  $10^{-13}$  с.

$$\ln k_T = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A. \quad (5.18)$$

Согласно ей график зависимости логарифма константы скорости от обратной температуры должен представлять собой прямую линию.

### 5.1.2. Методы определения порядка химических реакций

Для определения порядка реакций используют в основном две группы методов: интегральные и дифференциальные.

### Интегральные методы

*Метод подстановки.* Он заключается в экспериментальном определении концентрации вещества в различные моменты времени. По полученным данным проводят расчет констант скоростей реакции, используя уравнения первого, второго или более высокого порядка. Выясняют, по какому из уравнений удалось получить величину, близкую к постоянной, и на этом основании выбирают порядок реакции.

*Графический метод.* Экспериментально измерив концентрации вещества в различные интервалы времени от начала реакции, строят графики, выражающие зависимости  $c$  от  $t$  (времени);  $\ln c$  от  $t$  и,  $1/c$  от  $t$ . Реакция будет того порядка, где указанная зависимость прямолинейна.

*Определение порядка по периоду полупревращения.* Для реакций нулевого порядка период полупревращения прямо пропорционален начальной концентрации реагирующего вещества, первого порядка — не зависит от начальной концентрации реагирующего вещества, а для реакции второго порядка — обратно пропорционален начальной концентрации. Поэтому для определения порядка реакции достаточно экспериментально определить время полупревращения для нескольких начальных концентраций и установить, какая зависимость существует между ними.

### Дифференциальные методы

*Метод Вант-Гоффа.* Дифференциальный метод заключается в определении тангенса угла наклона экспериментально полученной логарифмической зависимости скорости реакции от концентрации. Вант-Гофф предположил, что скорость реакции  $n$ -го порядка может быть представлена уравнением

$$v = kc^n, \quad (5.19)$$

которое после логарифмирования принимает вид:

$$\lg v = \lg k + n \lg c, \quad (5.20)$$

соответствующий уравнению прямой линии в координатах  $\lg v - \lg c$ . Тангенс угла наклона такой прямой равен порядку химической реакции. Отрезок, отсекаемый на оси  $\lg v$ , будет равен  $\lg k$ .

Этот метод применяют в двух вариантах. В первом варианте скорость реакции определяют как производную  $dc/dt$  при разных начальных концентрациях.

Во втором варианте проводят только один опыт, который заключается в снятии кривой зависимости концентрации вещества от времени.

Затем для разных моментов времени к кривой проводят касательные и определяют их тангенсы углов наклона к оси абсцисс. Результаты, полученные в том и другом варианте, используются для построения логарифмической зависимости скорости реакции от концентрации реагентов. Порядок реакции, найденный по первому варианту, называют *концентрационным*. Порядок реакции, найденный по второму варианту, называют *временным*.

### 5.1.3. Сложные реакции

Большинство химических реакций протекает в несколько стадий. Даже если скорость реакции описывается простым кинетическим уравнением, реакция может состоять из ряда стадий. Отдельные стадии называют *элементарными реакциями*. Совокупность элементарных реакций представляет *механизм* суммарной реакции.

Реакции, состоящие из двух и более элементарных реакций, называют *сложными*.

При рассмотрении механизма реакции используют понятие *молекулярности элементарной реакции*. Молекулярностью реакции называется число молекул, непосредственно принимающих участие в элементарной реакции. Отдельные стадии механизма называют *мономолекулярными*, *бимолекулярными* и *тримолекулярными* в зависимости от того, одна, две или три молекулы вступают в реакцию на данной стадии. Для элементарных реакций молекулярность совпадает с их порядком, но по отношению к суммарной реакции эти термины не являются синонимами. Установить молекулярность реакции можно, только зная ее механизм.

При анализе сложных реакций различают: обратимые реакции, последовательные реакции, параллельные реакции, сопряженные реакции, цепные реакции, фотохимические реакции, каталитические реакции, гетерогенные и гомогенные реакции и т. д.

### 5.1.4. Основные принципы и уравнения молекулярной кинетики

Описанием механизмов реакций занимается молекулярная кинетика.

В основе теории химической кинетики лежат две теории, применимые как к каталитическим, так и к некаталитическим реакциям. Это теория активных столкновений (ТАС) и теория активного комплекса (ТАК) — теория Эйринга.

*Теория активных столкновений* выведена на базе кинетической модели газов. Она предполагает, что для запуска химической реакции необходимо выполнение двух условий.

1. Взаимодействующие частицы должны столкнуться.
2. Столкновение должно быть эффективным: частицы должны обладать энергией не меньше некоторой пороговой  $E_0$ , и быть ориентированы определенным образом друг относительно друга.

ТАС приводит к уравнению:

$$k = p \cdot T^{1/2} \cdot z' e^{-\frac{E_0}{RT}}, \quad (5.21)$$

где  $p$  — стерический фактор, учитывающий ориентацию частиц;  $z$  — некоторая константа.

*Исходные положения теории Эйринга* состоят в следующем.

1. Полная реакция складывается из повторяющихся элементарных актов. Каждый элементарный акт осуществляется при непрерывном изменении координат реагентов (для бимолекулярной реакции путем непрерывного изменения расстояния между молекулами).

Исходное и конечное состояния реагентов (говорят — их конфигурации) характеризуются относительным минимумом энергии.

2. На любом пути реакции между начальным и конечным состояниями существует энергетический барьер, а наиболее предпочтительным путем реакции оказывается тот, для которого этот барьер наименьший.

3. На предпочтительном пути реакции между начальным и конечным состояниями существует критическая конфигурация, отвечающая максимуму свободной энергии. Эта конфигурация называется активированным комплексом  $M^{++}$  (активированным состоянием). Если достигнуто активированное состояние, то существует большая вероятность, что реакция пройдет до конца.

4. В начальном состоянии реагирующие объекты находятся в равновесии с активированными комплексами, несмотря на то, что комплексы  $M^{++}$  не образуют равновесных состояний.

5. Активированный комплекс обладает всеми свойствами обычной равновесной конфигурации, за исключением того, что у него нет степени свободы, отвечающей колебательному движению по пути реакции. Колебание в сторону пути реакции рассматривается как вступление в реакцию.

В результате сделанных предположений было получено фундаментальное уравнение теории Эйринга:

$$k = \left( \frac{k_B T}{h} \right) \cdot e^{\frac{\Delta S^{++0}}{k_B}} \cdot e^{-\frac{\Delta H^{++0}}{k_B T}}, \quad (5.22)$$

где  $\kappa \approx 1$  — трансмиссионный коэффициент;  $k_B = R/N_A$  — постоянная Больцмана;  $N_A$  — число Авогадро;  $\Delta H^{++0}$ ,  $\Delta S^{++0}$  — стандартный тепловой эффект и стандартное изменение энтропии, соответственно, реакции образования активированного комплекса из исходных веществ.

## 5.2. КАТАЛИЗ

### 5.2.1. Общие положения и закономерности катализа

Селективное ускорение химической реакции веществом — катализатором — называется *катализом*. Катализатор многократно вступает в промежуточные химические реакции, но регенерируется к моменту образования конечных продуктов.

Различают гомогенный и гетерогенный катализ, но для любого из них основные закономерности сводятся к следующему.

1. Катализатор активно участвует в элементарном акте реакции, образуя либо промежуточные соединения с одним из участников реакции, либо активированный комплекс со всеми реагирующими веществами. После каждого элементарного акта он регенерируется и может вступать во взаимодействие с новыми молекулами реагирующих веществ.

2. Скорость каталитической реакции пропорциональна количеству катализатора.

3. Катализатор обладает избирательностью действия. Он может изменять скорость одной реакции и не влиять на скорость другой.

4. Катализатор дает реакции возможность протекать по другому пути, причем с большей скоростью, чем это происходит в отсутствие катализатора.

Скорость может возрастать за счет снижения энергии активации, увеличения предэкспоненциального множителя или за счет обоих факторов. Например, термическое разложение ацетальдегида  $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$  катализируется парами йода, что вызывает снижение энергии активации на  $\sim 55$  кДж/моль. Это снижение вызывает увеличение константы скорости примерно в 10 000 раз.

5. Катализатор не влияет на положение термодинамического равновесия. Он в одинаковой степени изменяет скорость как прямой, так и обратной реакций.

6. При добавлении некоторых веществ, называемых промоторами, активность катализатора растет; добавление ингибиторов уменьшает скорость реакции.



Активность катализаторов характеризуют единицей катал (кат). 1 кат соответствует увеличению скорости реакции на 1 моль/с.

В гомогенном катализе катализатор представляет собой молекулу или ион, находящиеся в гомогенном растворе. В случае гомогенного катализа катализатор и все реагирующие вещества составляют одну общую фазу. К гомогенному катализу относятся многие кислотно-основные реакции, реакции комплексообразования, окислительно-восстановительные реакции, многочисленные реакции гидрирования, сульфидирования и др. Главным предположением теории гомогенного катализа является представление о том, что в ходе реакции образуются неустойчивые промежуточные соединения катализатора с реагирующими веществами, которые затем распадаются с регенерацией катализатора.

К гомогенному катализу относятся многие кислотно-основные реакции, реакции комплексообразования, окислительно-восстановительные реакции, многочисленные реакции гидрирования, сульфидирования и др.

### 5.2.2. Ферментативный катализ

*Ферментами* называют катализаторы белковой природы, ускоряющие химические реакции, необходимые для жизнедеятельности человека.

Они отличаются высокой специфичностью к веществам — участникам реакции (субстратам), селективностью к виду химической реакции и повышенной чувствительностью к активаторам и ингибиторам.

Большинство ферментов активны в узком интервале pH 4–9 и температур 273–323 К. Энергии активации ферментативных реакций отличаются невысокими значениями (20–80 кДж/моль).

Ферменты представляют собой белки с первичной структурой из аминокислот, связанных в цепь пептидными связями и отличающиеся друг от друга порядком чередования кислот. В результате теплового хаотического движения макромолекула фермента изгибается и сворачивается в рыхлые клубки. Между отдельными участками полипептидной цепи возникает межмолекулярное взаимодействие, приводящее к образованию водородных связей. Возникает вторичная структура фермента в форме рыхлой среды. Для каждого фермента вторичная структура вполне определена.

Активный центр фермента, располагающийся, как правило, в полости макромолекулы фермента, представляет собой совокупность функциональных групп пептидных связей и гидрофобных участков в молекуле ферментативного белка. Группы, входящие в активный центр,

ориентируют молекулы субстрата в определенном положении. Активный центр подобен матрице, в которую может войти молекула только определенного строения. С другой стороны, субстрат в момент взаимодействия с активным центром вызывает такие изменения геометрии фермента, которые соответствуют оптимальной для данной реакции ориентации каталитических групп.

Механизм ферментативного катализа состоит во взаимодействии активных центров фермента с субстратом с образованием фермент-субстратного комплекса, который претерпевает затем несколько превращений, в результате которых появляется продукт реакции.

Для оценки действия различных ферментов введено понятие молекулярной активности, которая определяется числом молекул субстрата, превращающихся под действием одной молекулы фермента в минуту. Самым активным из известных ферментов является карбоангидраза, молекулярная активность которой составляет  $\sim 36$  млн молекул в минуту.

Скорость реакции, катализируемой ферментом, прямо пропорциональна концентрации фермента. При низкой концентрации субстрата реакция имеет первый порядок по субстрату. При больших концентрациях скорость реакции остается постоянной, и порядок реакции становится нулевым (фермент полностью насыщается субстратом). Скорость реакции зависит от температуры и кислотности среды.

Ферменты делят на классы в зависимости от того, какой тип реакции они катализируют: оксидоредуктазы (катализируют окислительно-восстановительные реакции), трансферазы (катализируют перенос химических групп с одного соединения на другое), гидролазы (катализируют реакции гидролиза), лиазы (разрывают различные связи), изомеразы (осуществляют изомерные превращения), лигазы (катализируют реакции синтеза).

Ферментативный катализ играет огромную роль во всех проявлениях жизни, где речь идет о живых существах. Для повышения жизнедеятельности организма и улучшения обмена веществ создано много ферментных препаратов, используемых в качестве лекарственных средств.

### 5.2.3. Гетерогенный катализ

Гетерогенный катализ осуществляется на поверхности раздела фаз. Первой наблюдаемой гетерогенно-каталитической реакцией была реакция дегидратации этилового спирта на активной глине:



В дальнейшем развитие учения шло как по пути накопления экспериментальных данных, так и по пути развития теории гетерогенного катализа. Однако успехи теоретиков были значительно более скромными, чем успехи экспериментаторов. И это не случайно. Хотя принципиальной разницы между каталитическими и некаталитическими процессами нет, и те и другие подчиняются законам химической кинетики, в обоих случаях система реагирующих веществ проходит через некоторое особое активное состояние, в гетерогенных каталитических реакциях наблюдаются специфические особенности. Прежде всего появляется твердое тело, от свойств которого существенно зависят все явления в целом. Поэтому успехи теории гетерогенного катализа неразрывно связаны с развитием теории твердого тела. Поскольку процесс идет на поверхности, знание строения поверхности катализатора оказывается решающим для развития теории катализа.

Сложность гетерогенных процессов, присущая им специфичность приводят к тому, что теоретические исследования в этой области сегодня еще не завершены. Пока можно говорить о наличии нескольких теоретических концепций, в первом приближении обобщающих те или иные экспериментальные факты. Наиболее широкое признание получила мультиплетная теория А. А. Баландина, связывающая каталитическую активность с элементами кристаллической структуры поверхности катализатора, образующего каталитический комплекс (мультиплет).

Другой известной теорией является теория активных ансамблей, предложенная Н. И. Кобозевым в конце 1940-х годов. В теории активных ансамблей активные центры рассматривают как докристаллические образования. Докристаллические активные центры состоят из нескольких атомов металла — ансамбли, или по современной терминологии — малые кластеры металлов. Активными центрами данной каталитической системы являются только те кластеры, которые состоят из совершенно определенного, специфичного для данной реакции числа металлических атомов — одного, двух, трех и т. д.

Третья известная теория — электронная теория катализа, связывающая каталитическую активность со строением всего твердого тела. Идея о подобной связи впервые была высказана Л. В. Писаржевским еще в 1920-х годах. Однако дальнейшее развитие она получила лишь в 1940—1950-х гг. в трудах Ф. Ф. Волькенштейна, который сумел показать зависимость каталитической активности полупроводниковых материалов от их электронных свойств.

На практике наиболее часто встречаются два типа гетерогенного катализа. Первый тип: катализатор находится в твердой фазе, а реагиру-

ющие вещества — в жидкой; и второй, когда катализатор находится в твердой фазе, а реагирующие вещества — в газовой.

Гетерогенный процесс можно разделить на пять стадий:

- 1) транспорт реагирующих веществ к поверхности катализатора (диффузия);
- 2) адсорбция реагирующих веществ на поверхности катализатора;
- 3) реакция на поверхности;
- 4) десорбция продуктов реакции с освобождением поверхности катализатора;
- 5) транспорт продуктов реакции в объем (диффузия).

В зависимости от условий проведения процесса и его особенностей наиболее медленной может быть любая из пяти стадий, а, следовательно, и скорость каталитического процесса может лимитироваться любой из них.

### 5.3. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ

#### Пример 5.1

Раствор уксусно-этилового эфира с концентрацией 0,02 моль/л при  $T = 293$  К омыляется раствором NaOH такой же концентрации в течение 12 мин на 10 %. При увеличении температуры на  $20^\circ$  константа скорости реакции будет  $15,6 \text{ л} \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Реакция второго порядка. Рассчитать энергию активации этой реакции.

*Решение:*

Для нахождения энергии активаций используют уравнение, которое получается как результат решения системы уравнений Аррениуса, записанных для двух температур:

$$E_{\text{акт}} = \frac{2,3R \lg \frac{k_2}{k_1} \cdot T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1},$$

где  $k_2$  и  $k_1$  — константы скорости реакции при температуре  $T_2$  и  $T_1$ ;  $R$  — газовая постоянная, равная  $8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ .  $k_2 = 15,6$ ;  $T_2 = T_1 + 20 = 313 \text{ К}$ .

Значение  $k_1$  находят по уравнению

$$k_1 = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{c_0 - c}{c},$$

где  $c_0$  — исходная концентрация уксусно-этилового эфира, моль/л;  $c$  — концентрация в момент времени  $t$ , моль/л;  $\tau$  — время от начала реакции, мин.

Так как реакция прошла на 10 %, то концентрация эфира по истечении 12 мин стала равной:

$$c = c_0 - 0,1c_0 = 0,02 - 0,002 = 0,018 \text{ моль/л};$$

$$k = \frac{1}{12} \frac{0,02 - 0,018}{0,02 \cdot 0,018} = 0,46 \text{ л} \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1};$$

$$E_{\text{акт}} = \frac{2,3 \cdot \frac{8,314 \lg 15,6}{0,46} \cdot 293 \cdot 313}{20} = 133\,944 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

### Пример 5.2

При 298 К изучалась скорость реакции. Были получены данные, представленные в табл. 5.1.

**Таблица 5.1.** Данные к примеру 5.2

| $\tau$ , с   | 1200    | 1800    | 1400    | 3600    |
|--------------|---------|---------|---------|---------|
| $x$ , моль/л | 0,00876 | 0,01065 | 0,01208 | 0,01392 |

Здесь  $\tau$  — время, с;  $x$  — количество прореагировавшего вещества за время  $\tau$ , моль/л.

Начальная концентрация — 0,0198 моль/л. Определить порядок данной реакции.

*Решение:*

Предположим, что это реакция первого порядка. Тогда по уравнению

$$k = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{c_0}{c}$$

можно рассчитать константу скорости реакции, подставив экспериментальные данные ( $\tau$  — время от начала реакции,  $c_0$  — исходная концентрация,  $c$  — концентрация в момент времени  $\tau$ ).

$$k_1 = \frac{2,3}{20} \lg \left( \frac{0,0198}{0,0198 - 0,00876} \right) = 2,917 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1};$$

$$k_2 = \frac{2,3}{30} \lg \left( \frac{0,0198}{0,0198 - 0,01065} \right) = 2,57 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1};$$

$$k_3 = \frac{2,3}{40} \lg \left( \frac{0,0198}{0,0198 - 0,01208} \right) = 2,35 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1};$$

$$k_4 = \frac{2,3}{60} \lg \left( \frac{0,0198}{0,0198 - 0,011392} \right) = 2,02 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}.$$

Константа скорости, рассчитанная по уравнению реакций первого порядка, монотонно убывает. Следовательно, наше предположение неверно.

Предположим, что это реакция второго порядка, тогда

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{c_0 - c}{c_0 \cdot c} = \frac{x}{c_0 (c_0 - x)};$$

$$k_1 = \frac{0,00876}{20 \cdot 0,0198 \cdot 0,01104} = 2,01 \text{ л} \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1};$$

$$k_2 = \frac{0,01065}{30 \cdot 0,0198 \cdot 0,00915} = 1,96 \text{ л} \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1};$$

$$k_3 = \frac{0,01208}{40 \cdot 0,0198 \cdot 0,00772} = 1,97 \text{ л} \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1};$$

$$k_4 = \frac{0,01392}{60 \cdot 0,0198 \cdot 0,00588} = 1,99 \text{ л} \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Константа скорости, рассчитанная по кинетическому уравнению реакции второго порядка, постоянная в пределах неизбежных ошибок опыта.

Следовательно, эта реакция является реакцией второго порядка.

### Пример 5.3

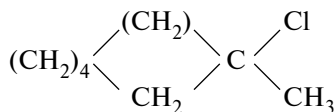
Для реакции превращения аммония цианата в мочевины получены  $t_{1/2} = 9,45; 18,9; 37,8$  с при  $c_0 = 0,20; 0,10; 0,05$  кмоль/м<sup>3</sup>. Определить порядок реакции.

*Решение:*

Вполне очевидна обратнопропорциональная зависимость между периодом полупревращения и начальной концентрацией:  $t_{1/2} \sim 1/c_0$ . Следовательно, это реакция второго порядка.

## 5.4. ЗАДАЧИ

### 1. Гидролиз



в 80 % этаноле протекает по реакции первого порядка.

Экспериментально получены значения константы скорости (табл. 5.2). Найти энергию активации графическим методом.

**Таблица 5.2.** Данные к задаче 1

| $T, \text{ K}$      | 273                  | 298                  | 308                  | 318                  |
|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| $k, \text{ c}^{-1}$ | $1,06 \cdot 10^{-5}$ | $3,19 \cdot 10^{-4}$ | $9,86 \cdot 10^{-4}$ | $2,92 \cdot 10^{-3}$ |

2. Какой должна быть энергия активации, чтобы скорость реакции увеличилась в 3 раза при возрастании температуры с 300 до 310 K?

3. Константа скорости омыления уксусно-этилового эфира едким натром при 283,6 K равна 2,37, а при 287,6 K — 3,204. При какой температуре константа скорости будет равна 4,9?

4. Бимолекулярная реакция, для которой  $c_A = c_B$ , протекает за 10 мин на 25 %. Сколько потребуется времени, чтобы реакция прошла на 50 % при той же температуре?

5. Превращение перекиси бензоила в этиловый эфир бензойной кислоты (реакция первого порядка) при 333 K прошло за 10 мин на 75 %. Вычислить константу скорости этой реакции и период полураспада.

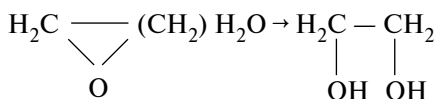
6. При исследовании кинетики реакции взаимодействия йодистого метила с пиридином в тетрахлорэтано  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{CH}_3\text{I} = [\text{C}_5\text{H}_5\text{NCH}_3]^+\text{I}^-$  были получены данные, приведенные в табл. 5.3. Известно, что это реакция второго порядка. Вычислить энергию активации графическим методом.

**Таблица 5.3.** Данные к задаче 5

| $T, \text{ K}$                                                           | 293,1 | 303,1 | 313,1 | 323,2 |
|--------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| $k \cdot 10^2, \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ | 0,713 | 1,50  | 3,5   | 5,89  |

7. Реакция первого порядка имеет энергию активации  $1,03 \cdot 10^5$  Дж/моль. Условия эксперимента обеспечивают  $z_0 = 5 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ . При какой температуре время полураспада для данной реакции будет равно 1 мин?

8. Для изучения кинетики реакции

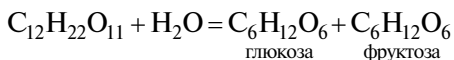


готовили растворы с исходными концентрациями  $7,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л хлорной кислоты и 0,12 моль/л окиси этилена. Ход реакции контролировали dilatометрически (измерение объема раствора как функции времени). При 293 К получены данные, приведенные в табл. 5.4. Определить порядок реакции и константу скорости реакции.

**Таблица 5.4.** Данные к задаче 8

| τ, мин                | 0     | 30    | 60    | 135   | 300   | ∞     |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Показания dilatометра | 18,48 | 18,05 | 17,62 | 16,71 | 15,22 | 12,29 |

9. Раствор тростникового сахара в присутствии 0,5N молочной кислоты гидролизруется водой по уравнению:



Раствор тростникового сахара вращает плоскость поляризации света вправо, а продукты реакции — влево. При 298 К изменение угла вращения  $a_\tau$  20% раствора тростникового сахара во времени приведено в табл. 5.5.

Исходная концентрация  $c_0 = a_0 - a_\infty$ , а концентрация в данный момент времени  $c = a_\tau - a_\infty$ .

Вычислить константу скорости этой реакции (реакция первого порядка) и определить, сколько времени потребуется, чтобы гидролизу подверглось 90 % сахара.



Таблица 5.5. Данные к задаче 9

|              |       |       |       |          |
|--------------|-------|-------|-------|----------|
| $\tau$ , мин | 0     | 1435  | 11360 | $\infty$ |
| $A_\tau$     | 34,50 | 36,10 | 13,98 | -10,77   |

10. Щелочное омыление этилового эфира уксусной кислоты характеризуется константами скоростей при различных температурах (табл. 5.6). Вычислить энергию активации и  $\tau_{1/2}$  при 298 К, если концентрация эфира и щелочи одинакова и равна 0,025 моль/л.

Таблица 5.6. Данные к задаче 10

|                                                  |      |      |
|--------------------------------------------------|------|------|
| $T$ , К                                          | 293  | 298  |
| $k$ , л · мин <sup>-1</sup> · моль <sup>-1</sup> | 5,08 | 6,56 |

11. Константа скорости реакции разложения фосгена на окись углерода и хлор при  $T_1 = 656$  К равна  $0,53 \cdot 10^{-2}$  мин<sup>-1</sup>. Энергия активации этой реакции равна  $2,1 \cdot 10^5$  Дж/моль. Рассчитать время, в течение которого разложится половина взятого фосгена, если температура будет равна 673 К. Реакция разложения фосгена идет по уравнению реакций первого порядка.

12. Рассчитать константу скорости реакции второго порядка, имеющую размерность: 1) см<sup>3</sup> · с<sup>-1</sup> · моль<sup>-1</sup>; 2) л · с<sup>-1</sup> · моль<sup>-1</sup>; 3) л · мин<sup>-1</sup> × × моль<sup>-1</sup>, если скорость этой реакции равна  $4,50 \cdot 10^{-7}$  см<sup>3</sup> · с<sup>-1</sup> · моль<sup>-1</sup> при концентрации одного реагента  $1,5 \cdot 10^{-2}$  моль/л и другого  $2,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

13. В некоторой реакции при изменении начальной концентрации от 0,502 до 1,007 моль/л период полураспада уменьшился от 51 до 26 с. Вычислить порядок реакции и константу скорости.

14. Период полупревращения вещества в реакции первого порядка при 323 К составляет 100 мин, а при 353 К — 15 мин. Рассчитать энергию активации этой реакции.

15. Раствор уксусно-этилового эфира при  $c = 0,01$  моль/л и 293 К омыляется 0,01 М раствором NaOH в течение 23 мин на 10 %. Реакция второго порядка. Как изменится это время, если уменьшить концентрацию реагирующих веществ в 10 раз? При каких условиях реакция омыления уксусно-этилового эфира идет по кинетическому уравнению реакции первого порядка? Какие причины несовпадения порядка и молекулярности химической реакции вам известны?

16. Для изучения разложения щавелевой кислоты в концентрированной серной кислоте при 323 К приготовили 1/40 М раствор щавелевой кислоты в 99,5 масс. % серной кислоте. Через определенные промежутки времени  $\tau$  из смеси отбирали пробы и определяли объем раствора калия перманганата  $V$ , необходимый для титрования 10 мл щавелевой кислоты. Получены результаты, представленные в табл. 5.7. Определить порядок реакции и константу скорости реакции.

**Таблица 5.7.** Данные к задаче 16

| $\tau$ , мин          | 0     | 120  | 240  | 420  | 600  | 900  |
|-----------------------|-------|------|------|------|------|------|
| $V$ , см <sup>3</sup> | 11,45 | 9,63 | 8,11 | 6,22 | 4,79 | 2,97 |

17. Разложение 0,025 моль/л раствора щавелевой кислоты в 99,5 масс. % растворе серной кислоты дало результаты, приведенные в табл. 5.8. Определить порядок реакции. Вычислить константу скорости и время, необходимые для разложения 60 % щавелевой кислоты.

**Таблица 5.8.** Данные к задаче 17

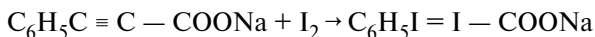
| Время, мин              | 120  | 240  | 420  | 600  |
|-------------------------|------|------|------|------|
| $c \cdot 10^2$ , моль/л | 2,11 | 1,78 | 1,36 | 1,05 |

18. При разложении фенилдиазония хлорида получена зависимость объема выделившегося азота от времени (табл. 5.9). Рассчитать величины константы скорости реакции и период полураспада.

**Таблица 5.9.** Данные к задаче 18

| Время, мин            | 6    | 12   | 18   | 24   | $\infty$ |
|-----------------------|------|------|------|------|----------|
| $V$ , см <sup>3</sup> | 18,6 | 29,7 | 36,1 | 39,8 | 45,03    |

19. При 298 К взаимодействуют эквивалентные количества йода и натриевой соли фенилпропионовой кислоты по уравнению



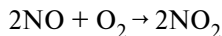
За ходом реакции следили по убыванию концентрации йода, оттитровывая его периодически раствором натрия тиосульфата. Были проведены два опыта и получены следующие результаты (табл. 5.10).

Начальная концентрация йода в реакционной смеси в первом опыте равна  $24,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л, во втором —  $21 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Определить константу скорости реакции.

**Таблица 5.10.** Данные к задаче 19

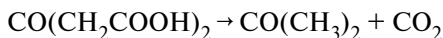
| Характеристика                                                                                                               | Опыт 1 |     | Опыт 2 |      |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|-----|--------|------|
| Время, с                                                                                                                     | 0      | 29  | 0      | 34,5 |
| Объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$<br>( $C = 0,2$ г-экв/л), пошедший на титрование 100 мл пробы, $\text{см}^3$ | 24,0   | 8,0 | 21,0   | 7,0  |

20. Реакция взаимодействия окиси азота с кислородом



является реакцией третьего порядка. Как изменится скорость этой реакции, если концентрацию окиси азота увеличить в 2 раза, а концентрацию кислорода — в 3 раза?

21. Константа скорости разложения ацетондикарбоновой кислоты



при 273 К равна  $2,46 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ , а при 313 К —  $5,76 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ . Определить энергию активации данной реакции.

22. Трехмолекулярная реакция (реакция третьего порядка), для которой исходные концентрации реагирующих веществ равны, протекает за 10 мин на 25 %. Сколько времени потребуется, чтобы реакция прошла на 50 % при той же температуре?

23. Превращение перекиси бензоила в этиловый эфир бензойной кислоты (реакция первого порядка) проходит на 50 % за 5 мин ( $T = 330 \text{ К}$ ). Сколько времени потребуется, чтобы превращение прошло на 90 %?

24. В присутствии ионов  $\text{CN}^-$  бензальдегид превращается в бензоин (реакция протекает как реакция первого порядка). Константа скорости этого превращения при  $T_1 = 313 \text{ К}$  равна  $2,6 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$ . Энергия активации этой реакции равна 53 125 Дж/моль. Определить константу скорости реакции при  $T_2 = 333 \text{ К}$ .

25. Разложение  $\text{N}_2\text{O}_5$  является реакцией первого порядка. Константа скорости этой реакции при некоторой температуре равна  $2 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ . Определить, сколько процентов  $\text{N}_2\text{O}_5$  разложится за 2 ч.