

Задача 9. Кинетика свободнорадикальной реакции

Решение

1.

$$\frac{d[2]}{dt} = 0 = k_1[S] - k_2[S][2]$$
$$r = k_2[S][2] = k_1[S]$$

2.

$$\frac{d[1]}{dt} = 0 = k_1[S] - k_3[S][1] + k_4[3]$$
$$\frac{d[3]}{dt} = 0 = k_2[S][2] + k_3[S][1] - k_4[3] = k_1[S] + k_3[S][1] - k_4[3]$$

Поскольку первая реакция самая медленная, $k_1[S] \ll k_3[S][1]$, пренебрегая этим членом, получим:

$$k_3[S][1] = k_4[3];$$
$$\frac{[1]}{[3]} = \frac{k_4}{k_3[S]}$$

3. При низкой скорости генерации радикалов их концентрации в реакционной смеси малы, поэтому скорости реакций рекомбинации, в которых участвуют два радикала, значительно меньше скоростей реакций развития цепи, когда радикал реагирует с молекулой исходного вещества.

4. Правильный ответ – (б).

5. Скорость генерации радикалов равна скорости их рекомбинации. Учитываем только рекомбинацию радикала $\text{PhCH}_2\cdot$, который присутствует в наибольшей концентрации и потому рекомбинирует с наибольшей скоростью.

$$\frac{d[R]}{dt} = 0 = 2k_1[S] - 2k_R[1]^2$$
$$[1] = \sqrt{\frac{k_1[S]}{k_R}}$$
$$r = k_3[1][S] = \frac{k_1^{1/2}k_3[S]^{3/2}}{k_R^{1/2}}$$

Общий порядок равен 1.5.

Эффективная константа скорости:

$$k = \frac{k_1^{1/2}k_3}{k_R^{1/2}}$$

Энергия активации:

$$E = \frac{E_1}{2} + E_3 - \frac{E_R}{2} \approx \frac{E_1}{2} + E_3,$$

так как энергия активации рекомбинации свободных радикалов близка к 0.