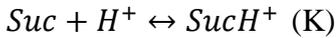


## Химическая кинетика

Автор – С.В. Кузин

Сахароза (*Suc*,  $C_{12}H_{22}O_{11}$ ) – широко распространённый дисахарид, в водной среде медленно гидролизуется на глюкозу (*Glc*) и фруктозу (*Fru*). Этот процесс катализируется кислотами:



В рамках квазистационарного приближения скорость процесса выражается как

$$r = kK[H^+][H_2O][Suc] = k_{eff}[Suc]$$

Карабас-Барабас решил изучить кинетику реакции инверсии сахарозы. Он выдал Мальвине и Пьеро раствор сахарозы 1.5М, при этом поручил Мальвине использовать для подкисления HCl, а Пьеро – CH<sub>3</sub>COOH. Концентрации обеих кислот в изучаемой системе были равны 10<sup>-3</sup> М. При температурах 7°C и 17°C герои получили следующие эффективные константы скорости (**k<sub>eff</sub>**):

Подкисление	7°C	17°C
HCl	2.1 ч <sup>-1</sup>	6.0 ч <sup>-1</sup>
CH <sub>3</sub> COOH	0.25 ч <sup>-1</sup>	0.71 ч <sup>-1</sup>

1. Вычислите величину **kK** при 17°C ( $\rho = 1.19$  г/мл)

Для расчёта используем данные эксперимента Мальвины.

$$[H^+] = 10^{-3} \text{ М}$$

$$[H_2O] = \frac{m_{H_2O}}{VM_{H_2O}} = \frac{m - m_{сах}}{VM_{H_2O}} = \frac{\rho}{M_{H_2O}} - \frac{v_{сах}M_{сах}}{VM_{H_2O}} = \frac{\rho}{M_{H_2O}} - c_{сах} \frac{M_{сах}}{M_{H_2O}} = \frac{1190}{18} - 1.5 \frac{342}{18} = 37.6 \text{ М}$$

$$kK = \frac{k_{eff}}{[H^+][H_2O]} = \frac{6.0}{10^{-3} \cdot 37.6} = 159.6 \text{ М}^{-2}\text{ч}^{-1}$$

**kK = 159.6 М<sup>-2</sup>ч<sup>-1</sup> (2 балла)**

2. Вычислите энергию активации реакции инверсии сахарозы.

$$E_A = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k(T_2)}{k(T_1)} = \frac{8.314 \cdot 280 \cdot 290}{290 - 280} \ln \frac{6.0}{2.1} = 70.9 \text{ кДж/моль}$$

**E<sub>A</sub> = 70.9 кДж/моль (1 балл)**

3. Рассчитайте по кинетическим данным константу кислотности CH<sub>3</sub>COOH при 7°C

$$\frac{k_{eff}(\text{Мальвина})}{k_{eff}(\text{Пьеро})} = \frac{[H^+](\text{Мальвина})}{[H^+](\text{Пьеро})} = \frac{10^{-3}}{[H^+](\text{Пьеро})} \rightarrow [H^+] = 10^{-3} \frac{0.25}{2.1} = 1.19 \cdot 10^{-4} \text{ М}$$

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+]^2}{C - [H^+]} = \frac{(1.19 \cdot 10^{-4})^2}{10^{-3} - 1.19 \cdot 10^{-4}} = 1.6 \cdot 10^{-5}$$

**K<sub>a, AcOH</sub> = 1.6 · 10<sup>-5</sup> (2 балла)**

У Карабаса-Барабаса испортилось настроение, и он решил наказать Мальвину и Пьеро, велел им измерить константу скорости при температуре  $-3^{\circ}\text{C}$ . Ребята нашли выход из положения и решили добавить KCl для понижения температуры плавления раствора. Криоскопическая константа воды равна  $1.86 \text{ K}\cdot\text{л/моль}$ .

4. Рассчитайте массу KCl, который необходимо добавить к 1 литру 1.5M раствор сахарозы, чтобы температура замерзания раствора стала равна  $-3^{\circ}\text{C}$ , и ионную силу, создаваемую этим электролитом.

$$\Delta T_{\text{плав}} = K_K(c_{\text{сах}} + c_{K^+} + c_{Cl^-})$$

$$c_{KCl} = c_{K^+} = c_{Cl^-} = \frac{1}{2} \left( \frac{\Delta T}{K_K} - c_{\text{сах}} \right) = 0.5 \left( \frac{3}{1.86} - 1.5 \right) = 0.0565 \text{ M}$$

$$I = c_{KCl} = 0.0565 \text{ M}$$

$$m_{KCl} = c_{KCl} V M_{KCl} = 4.21 \text{ г}$$

$$m(\text{KCl}) = 4.21 \text{ г (1 балл)}$$

$$I = 0.0565 \text{ M (1 балл)}$$

5. Выберите из списков пункты, относящиеся к системам Мальвины и Пьеро.

При добавлении KCl ( $-3^{\circ}\text{C}$ ):

- |   |  |
|---|--|
| А) Солевой эффект не наблюдается        | 1) $k_{\text{eff}}$ совпадёт с рассчитанной по ур. Аррениуса |
| Б) Наблюдается первичный солевой эффект | 2) $k_{\text{eff}}$ превысит рассчитанную по ур. Аррениуса   |
| В) Наблюдается вторичный солевой эффект | 3) $k_{\text{eff}}$ меньше рассчитанной по ур. Аррениуса     |

Система Мальвины: (А), (1)

Система Пьеро: (В), (2) (по 0.25 балла, всего 1 балл)

6. Рассчитайте эффективные константы ( $k_{\text{eff}}$ ), которые получают Мальвина и Пьеро при  $-3^{\circ}\text{C}$  в присутствии KCl. Температурной зависимостью константы диссоциации уксусной кислоты пренебрегите, берите значение из п.3. Если Карабас-Барабас вас напугал, и вы не смогли её рассчитать, используйте значение  $10^{-5}$ .

У Мальвины нет проявления солевых эффектов, поэтому константу скорости можно рассчитать по уравнению Аррениуса.

$$k_{\text{eff}}(-3^{\circ}\text{C}) = k_{\text{eff}}(7^{\circ}\text{C}) \exp\left(-\frac{E_A}{R} \frac{280-270}{280 \cdot 270}\right) = 0.68 \text{ ч}^{-1} \text{ (1 балл)}$$

В случае Пьеро в первую очередь следует пересчитать константу скорости на новую температуру:

$$k'_{\text{eff}}(-3^{\circ}\text{C}) = 0.081 \text{ ч}^{-1}$$

Далее учитываем *вторичный* солевой эффект

$$[H^+] = \frac{a_{H^+}}{\gamma_{H^+}} = \frac{1.19 \cdot 10^{-4}}{10^{-0.5914\sqrt{0.0565}}} = 1.64 \cdot 10^{-4} \text{ M (точное вычисление даёт: } 1.60 \cdot 10^{-4} \text{ M)}$$

Таким образом,  $k''_{\text{eff}} = 0.11 \text{ ч}^{-1}$  (2 балла)