

$$K_p = \frac{[A\text{Br}]_p [H\text{Cl}]_p}{[A\text{Cl}]_p [H\text{Br}]_p} = \frac{k'_{\text{некат}} + k'_{\text{кат}} [\text{Cu}^{2+}]_0}{k^*_{\text{некат}} + k^*_{\text{кат}} [\text{Cu}^{2+}]_0} \quad (5)$$

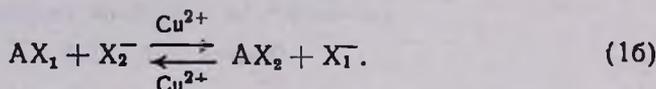
где A — аллил.

Из (5) следует, что для расчета константы равновесия можно пользоваться либо равновесными концентрациями реагентов, либо кинетическими величинами $k'_{\text{пр}}$ и $k^*_{\text{обр}}$.

Как уже сообщалось [1], параллельно с каталитическим галоидным обменом имеет место и некаталитический обмен, т. е. реакция (1) протекает независимо от наличия ионов Cu^{2+} , в результате чего наблюдаются два равновесия:



и



На основании кинетических данных получаются два уравнения:

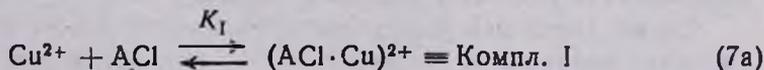
$$\frac{k'_{\text{некат}}}{k^*_{\text{некат}}} = K'_p \quad (6a)$$

и

$$\frac{k'_{\text{кат}}}{k^*_{\text{кат}}} = K''_p \quad (6b)$$

K_p — некоторая эффективная величина, характеризующая константу равновесия суммарного процесса.

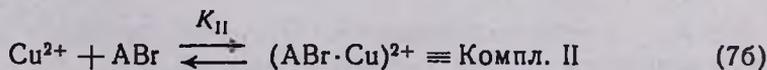
Обращает на себя внимание концентрация катализатора в уравнении (5). Здесь возникает вопрос, насколько верно введение начальной концентрации катализатора в общее выражение равновесия. Наши предварительные опыты показали, что между аллилгалогенидом и Cu^{2+} образуется комплекс, участвующий в реакции обмена. Следовательно, в среде протекают следующие быстрые реакции:



где

$$K_I = [\text{Компл. I}] / [\text{Cu}^{2+}]_p [\text{A}\text{Cl}]_p$$

и



где

$$K_{II} = [\text{Компл. II}] / [\text{Cu}^{2+}]_p [\text{A}\text{Br}]_p$$

Легко показать, что при $\tau = 0$

$$[\text{Cu}^{2+}]_p = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_0}{1 + K_I [\text{A}\text{X}]_0} \quad (8)$$

Для начальных скоростей прямой и обратной реакций, катализируемых ионами Cu^{2+} , имеем

$$W_{\text{кат}}^0 = k_{\text{кат}}^0 [\text{Компл. I}]_I [\text{HBr}]_0 = k_{\text{кат}}^0 K_I [\text{Cu}^{2+}]_p [\text{ACl}]_p [\text{HBr}]_p \quad (9)$$

$$W_{-\text{кат}}^0 = k_{-\text{кат}}^0 [\text{Компл. II}]_{II} [\text{HCl}]_0 = k_{-\text{кат}}^0 K_{II} [\text{Cu}^{2+}]_p [\text{ABr}]_p [\text{HCl}]_p$$

Подставляя (8) в (9), получаем

$$W_{\text{кат}}^0 = k_{\text{кат}}^0 K_I [\text{Cu}^{2+}]_0 \frac{[\text{ACl}]_0}{1 + K_I [\text{ACl}]_0} [\text{HBr}]_0 \quad (10)$$

$$W_{-\text{кат}}^0 = k_{-\text{кат}}^0 K_{II} [\text{Cu}^{2+}]_0 \frac{[\text{ABr}]_0}{1 + K_{II} [\text{ABr}]_0} [\text{HCl}]_0$$

Из данных, приведенных нами в [1], следует, что

$$W_{\text{кат}}^0 \sim [\text{ACl}]_0.$$

Следовательно, можно полагать, что

$$I \gg K_I [\text{AX}]_0, \quad (11)$$

в момент равновесия

$$\begin{aligned} [\text{Cu}^{2+}]_0 &= [\text{Cu}^{2+}]_p + [\text{Компл. I}] + [\text{Компл. II}] = \\ &= [\text{Cu}^{2+}]_p \{1 + K_I [\text{ACl}]_p + K_{II} [\text{ABr}]_p\}. \end{aligned}$$

На основании неравенства (11) можно утверждать, что в (5), действительно, вместо $[\text{Cu}^{2+}]_p$ можно писать $[\text{Cu}^{2+}]_0$.

При сравнении (10) с (2) и (2') получаем

$$k_{\text{кат}}^I = k_{\text{кат}}^0 \cdot K_I, \quad k_{\text{кат}}^{II} = k_{-\text{кат}}^0 \cdot K_{II} \quad \text{и} \quad K_p = \frac{k_{\text{кат}}^0 \cdot k_1}{k_{-\text{кат}}^0 \cdot K_{II}} = \frac{k_{\text{кат}}^I}{k_{\text{кат}}^{II}} \quad (12)$$

В табл. 1 представлены значения констант скоростей (k_i).

Таблица 1

Константа скорости, k_i , мин^{-1}	Температура, °К			
	288,8	298,5	306,3	312,0
$k_{\text{некат}}$	0,42	0,76	1,40	2,90
$k_{-\text{некат}}$	1,23	1,09	2,30	2,60
$k_{\text{кат}}$	6,55	9,00	16,00	22,70
$k_{-\text{кат}}$	8,42	7,20	6,40	6,00

Применяя уравнение Аррениуса, можно пользоваться температурной зависимостью отдельных констант. В этом случае для K_p^I и K_p^{II} получается

$$K'_p = \frac{k_{\text{некат}}}{k_{-\text{некат}}} = \frac{(PZ)_{\text{некат}} \exp(-E_{\text{некат}}/RT)}{(PZ)_{-\text{некат}} \exp(-E_{-\text{некат}}/RT)} \quad (13)$$

и

$$k''_p = \frac{k_{\text{кат}}}{k_{-\text{кат}}} = \frac{(PZ)_{\text{кат}} \cdot \exp(-E_{\text{кат}}/RT)}{(PZ)_{-\text{кат}} \cdot \exp(-E_{-\text{кат}}/RT)}$$

Ниже приведены усредненные значения

$$PZ_{\text{некат}} = 4,87 \cdot 10^{10}, \quad PZ_{\text{кат}} = 4,84 \cdot 10^8,$$

$$PZ_{-\text{некат}} = 4,68 \cdot 10^{12}, \quad PZ_{-\text{кат}} = 4,67 \cdot 10^7.$$

В табл. 2 представлены значения k_p^I и k_p^{II} при различных температурах.

Таблица 2

$T, ^\circ\text{C}$	15,8	25,5	33,8	39,8
K_p^I	1,94	1,60	1,374	1,220
K_p^{II}	4,05	4,14	4,315	4,406

Как отмечалось, зависимость константы равновесия процесса от констант скоростей реакции выражается уравнением (5) и имеет следующие численные значения:

$T, ^\circ\text{C}$	15,8	25,5	33,8	39,8
$K_{p \text{ сумм}}$	0,41	0,50	0,79	1,23

Дополнительно суммарную константу равновесия $K_{p \text{ сумм}}$ можно определить с помощью левой части уравнения (5). В табл. 3 приводятся результаты расчетов $K_{p \text{ сумм}}$ по уравнению (5) для прямого процесса.

Таблица 3

$[\text{HBr}]_0 = 7,15 \text{ моль/л}$ $[\text{ACl}]_0 = 2,46 \text{ моль/л}$

$T, ^\circ\text{C}$	20,0	25,0	30,2	37,5
$[\text{ABr}]_p, \text{ моль/л}$	1,38	1,53	1,66	1,89
$[\text{ACl}]_p, \text{ моль/л}$	1,08	0,93	0,80	0,63
$[\text{HCl}]_p, \text{ моль/л}$	1,38	1,53	1,66	1,83
$[\text{HBr}]_p, \text{ моль/л}$	5,77	5,62	5,49	5,32
$K_{p \text{ сумм}}$	0,30	0,44	0,63	1,00

Отметим, что аналогичные данные получаются при использовании равновесных концентраций обратного процесса. При сравнении данных $K_{p \text{ сумм}}$ из расчетного метода и кинетических параметров наблюдаются некоторые расхождения. На наш взгляд, более верны данные, получен-

ные из кинетических параметров, потому что в условиях гетерогенности системы определение равновесных концентраций дает некоторые погрешности.

Определение термодинамических величин производится по формулам (3) и (4) (табл. 4).

$$\Delta H = \Delta \lg k / \Delta \left(\frac{1}{T} \right) = -4,575. \quad \text{tg } \alpha = -10,92 \text{ ккал/моль}$$

$$\Delta G^0 = -4,575 \cdot T \cdot \lg K_p \text{ сумм}, \quad \Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}.$$

Таблица 4

$\Delta H = -10920 \text{ ккал/моль}$				
$T, ^\circ\text{C}$	20	25,0	30,2	37,5
$\Delta G^0, \text{ ккал/моль}$	+695	+477	+277,4	-12,2
$\Delta S, \text{ ккал/моль, } ^\circ\text{C}$	-8,92	-8,04	-7,24	-6,14

Из этих данных следует, что целесообразнее проводить процесс обмена галогена при температурах выше 31°C , т. к. в этих условиях $\Delta G < 0$.

**ԱԼԼԻ ԶԱԼՈԳԵՆԻԳԵՆԵՐՈՒՄ ԶԱԼՈԳԵՆԻ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ՓՈՆԱՆԱԿՄԱՆ
ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱ: ՊՐՈՑԵՍԻ ԹԵՐՄՈԴԻՆԱՄԻԿԱԿԱՆ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ**

Հ. Գ. ՄՈՒՐԱԴԻԱՆ, Ն. Մ. ՄՈՐԼԻԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐԻԱՆ Ե Շ. Հ. ԲԱԴԱՆԻԱՆ

Ուսումնասիրված է $AX_1 + X_2 \rightleftharpoons AX_2 + X_1$ դարձելի ռեակցիայում հատկապես փոխանակման կինետիկան, ինչպես երկարժեք պղնձի իոնի ներկայությամբ, այնպես էլ վերջինիս բացակայության պայմաններում: Որոշված է այդ ռեակցիաների ΔG , ΔH և ΔS թերմոդինամիկական մեծությունները:

**THE KINETICS OF CATALYTIC HALOGEN EXCHANGE
IN ALLYL HALOIDS**

II. THERMODYNAMICAL STUDIES OF THE PROCESS

H. G. MOURADIAN, N. M. MORLIAN, N. M. BEYLERIAN
and Sh. H. BADANIAN

The halogen exchange in the reaction $AX_1 + A_2 \rightleftharpoons AX_2 + X_1$ in the absence of Cu^{2+} has been studied. The thermodynamical values ΔS , ΔH and ΔG have been determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Г. Мурадян, Н. М. Морлян, Н. М. Бейлерян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 28, 772, (1975).