

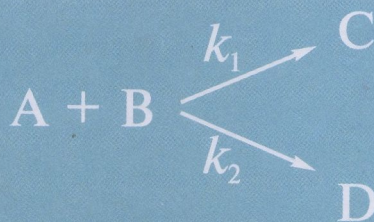
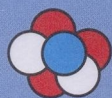
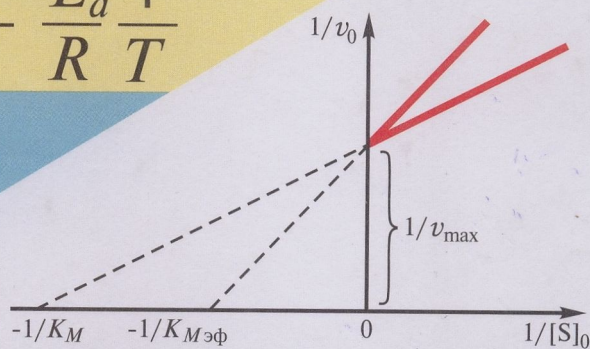


В. М. Байрамов

# ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Примеры и задачи  
с решениями

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$$



*ВЫСШЕЕ ОБРАЗОВАНИЕ*

---

В. М. БАЙРАМОВ

# **ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ**

**Примеры и задачи с решениями**

*Допущено*

*Советом по химии УМО по классическому университетскому образованию  
в качестве учебного пособия для студентов  
химических факультетов университетов, обучающихся  
по специальности 011000 «Химия» и направлению 510500 «Химия»*

Москва  
  
АКАДЕМА  
2003

УДК 24.54я73  
ББК 541.124  
Б187

Памяти профессора МГУ им. М. В. Ломоносова  
Георгия Митрофановича Панченкова

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Данный задачник является логическим продолжением и практической иллюстрацией авторского учебного пособия для студентов химических факультетов университетов «Основы химической кинетики и катализа» и содержит более 500 примеров и задач, посвященных разделам «Химическая кинетика» и «Катализ».

Цель пособия — показать, как следует применять теоретические знания при решении задач различной степени сложности (наиболее трудные из них отмечены звездочкой): от подстановки численных значений в известные формулы и уравнения, обращая внимание на размерность величин, до умения правильно использовать в каждом конкретном случае сведения из разных областей знания; ряд задач представляет собой фрагменты научного исследования и требует способностей к анализу, логике и интуиции.

Содержание задачника — по названию глав и их нумерации — идентично указанному выше теоретическому учебному пособию; все главы его первой части включают примеры различных типов заданий с подробными решениями и задачи для самостоятельной работы с ответами. Во второй части («Катализ») приведены подробные решения всех примеров и задач — это связано с тем, что в отечественной литературе современного задачника по катализу нет.

Задачник составлен на основе многолетнего опыта преподавания автором физической химии в МГУ им. М. В. Ломоносова и за рубежом, предназначен для студентов химических факультетов университетов и химических специальностей вузов, может быть полезен для аспирантов и преподавателей, ведущих семинары, а также для подготовки и проведения письменного экзамена по физической химии.

Автор выражает искреннюю благодарность за ценные советы коллективу кафедры физической химии Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, глубокую признательность профессорам О. М. Полтораку и М. Я. Мельникову за внимательное прочтение рукописи и высказанные им критические замечания, а также канд. хим. наук О. В. Давыдовой за большую помощь при оформлении и подготовке рукописи к печати.

### Рецензент:

доктор химических наук, профессор *О. М. Полторака*,  
доктор химических наук, профессор *М. Я. Мельников*  
(Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова)

### Байрамов В. М.

Б187 Химическая кинетика и катализ: Примеры и задачи с решениями: Учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / Вадим Михайлович Байрамов. — М.: Издательский центр «Академия», 2003. — 320 с.

ISBN 5-7695-1293-8

Учебное пособие содержит более 500 примеров и задач, посвященных разделам «Химическая кинетика» и «Катализ» в курсе физической химии, состоит из двух частей и 10 глав, каждая из которых включает примеры различных типов заданий с подробными решениями и задачи для самостоятельной работы с ответами.

Сборник предназначен для студентов химических факультетов университетов и химических специальностей других вузов.

УДК 24.54я73  
ББК 541.124

ISBN 5-7695-1293-8

© Байрамов В.М., 2003  
© Издательский центр «Академия», 2003

Автор

# ЧАСТЬ I

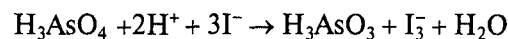
## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

### Глава 1. ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

#### ПРИМЕРЫ

##### Основные понятия и определения

1.1. *Задание:* а) для реакции, протекающей в жидкой фазе,



выразите скорость процесса через изменения количеств каждого из участвующих в реакции веществ;

б) реакция изомеризации в газовой фазе  $\text{CH}_3\text{NC} \rightarrow \text{CH}_3\text{CN}$  имеет первый порядок при высоких давлениях и второй — при низких. Напишите кинетические уравнения для обоих случаев.

*Решение:*

$$\text{а) } v = -\frac{dn_{(\text{H}_3\text{AsO}_4)}}{Vdt} = -\frac{dn_{(\text{H}^+)}}{2Vdt} = -\frac{dn_{(\text{I}^-)}}{3Vdt} = \frac{dn_{(\text{H}_3\text{AsO}_3)}}{Vdt} = \frac{dn_{(\text{I}_3^-)}}{Vdt},$$

где  $V$  — объем реакционной системы;

б) при высоком давлении

$$v = -\frac{d[\text{CH}_3\text{NC}]}{dt} = k[\text{CH}_3\text{NC}];$$

при низком давлении

$$v = -\frac{d[\text{CH}_3\text{NC}]}{dt} = k[\text{CH}_3\text{NC}]^2.$$

1.2. Скорость газофазных реакций может быть выражена через парциальное давление  $P_i$ , концентрацию  $C_i$  и изменение количества одного из веществ. *Задание:* получите соотношения, связывающие эти выражения.

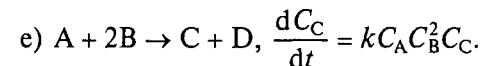
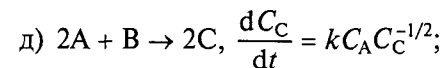
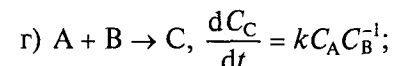
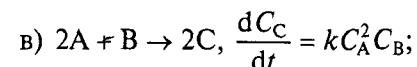
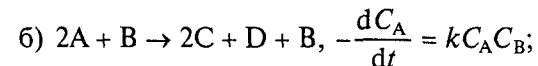
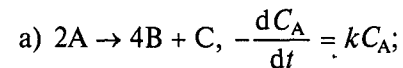
*Решение:*

$$\frac{dP_i}{dt} = \frac{d(n_i RT/V)}{dt} = \frac{RT}{V} \frac{dn_i}{dt},$$

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{d(n_i/V)}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt},$$

$$\frac{dP_i}{dt} = \frac{RT}{V} \frac{dn_i}{dt} = RT \frac{dC_i}{dt}.$$

1.3. *Задание:* укажите порядок приведенных ниже реакций отдельно по веществам и в целом:



*Решение:* а) первый порядок по веществу А; общий порядок равен 1;

б) первый порядок по А и по В (катализатор); общий порядок равен 2;

в) второй порядок по А и первый по В; общий порядок равен 3;

г) первый порядок по А и (-1) порядок по В (ингибитор); общий порядок равен 0;

д) первый порядок по А и (-1/2) по В; общий порядок равен 1/2;

е) первый порядок по А, второй — по В и первый по С; общий порядок равен 4.

1.4. Для реакции типа  $2\text{A} + \text{B} \rightarrow 2\text{C}$  получены следующие опытные данные:

	Опыт 1	Опыт 2	Опыт 3
$[\text{A}]_0$ , М .....	0,10	0,30	0,30
$[\text{B}]_0$ , М .....	0,20	0,40	0,80
$v_0$ , моль · л <sup>-1</sup> · с <sup>-1</sup> .....	300	3600	14 400

*Задание:* а) получите кинетическое уравнение этой реакции. Определите, совпадает ли оно со стехиометрическим;

б) определите порядок реакции по веществам и в целом;

в) вычислите значение константы скорости и укажите ее размерность.

*Решение:* а) из опытов 2 и 3 видно, что при одинаковой концентрации [А] удвоение концентрации [В] приводит к увеличе-

нию скорости в четыре раза. Из опытов 1 и 2 видно, что увеличение скорости в 12 раз происходит при увеличении концентрации [B] в два раза и [A] — в три раза. Следовательно, увеличение концентрации A в три раза сопровождается ростом скорости в три раза и основной постулат химической кинетики выразится так:  $v = k[A][B]^2$ . Кинетическое уравнение не совпадает со стехиометрическим (это наблюдается в большинстве случаев, кроме элементарных реакций);

б) реакция имеет первый порядок по A и второй — по B. Общий порядок реакции равен 3;

в) используя опытные данные, например, первого опыта, находим  $k$ :

$$k = \frac{v}{[A][B]^2} = \frac{300 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}}{(0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1})(0,20 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1})^2} = 7,5 \cdot 10^4 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}.$$

### 1.5. Для элементарной газофазной реакции



значение константы скорости при 3000 К равно  $2,2 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

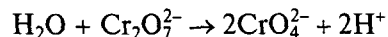
**Задание:** определите скорость этой реакции, если известны концентрации  $[\text{H}_2] = 4,1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$  и  $[\text{Ar}] = 4,1 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ . При каком значении концентрации аргона скорость реакции увеличивается вдвое?

**Решение:**

$$v = -\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = k[\text{H}_2][\text{Ar}] = 2,2 \cdot 10^4 \cdot 4,1 \cdot 10^{-3} \cdot 4,1 \cdot 10^{-4} = 0,037 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1};$$

$$[\text{Ar}] = \frac{v}{k[\text{H}_2]} = \frac{2 \cdot 0,037}{2,2 \cdot 10^4 \cdot 4,1 \cdot 10^{-3}} = 8,2 \cdot 10^{-4} \text{ М}.$$

### 1.6. Химическая реакция в жидкой фазе



характеризуется кинетическим уравнением, идентичным стехиометрическому:

**Задание:** а) напишите выражение скорости реакции через концентрации реагирующих веществ;

б) установите соотношение между рН и концентрацией  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .

**Решение:** а) выражение скорости реакции имеет следующий вид:

$$v = -\frac{d[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{dt} = \frac{d[\text{CrO}_4^{2-}]}{2dt} = \frac{d[\text{H}^+]}{2dt};$$

$$\text{б) } \frac{d[\text{H}^+]}{dt} = -2\frac{d[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{dt}.$$

После интегрирования получим

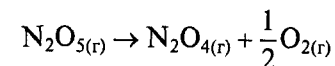
$$[\text{H}^+] = [\text{H}^+]_0 - 2([\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] - [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_0).$$

По определению  $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ ; искомое соотношение принимает вид

$$\text{pH} = -\lg[10^{-(\text{pH})_0} - 2([\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] - [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_0)].$$

## Кинетика односторонних реакций разных порядков

### 1.7. Для газофазной реакции



при 25 °С получены следующие опытные данные:

$t$ , мин .....	0	20	30	40	50	60
$P_{\text{O}_2}$ , торр .....	0,0	7,0	11,9	17,1	20,2	24,9

**Задание:** а) покажите, что речь идет о реакции нулевого порядка;

б) вычислите значение константы скорости при этой температуре и укажите ее размерность.

**Решение:** а) для реакции нулевого порядка интегральное кинетическое уравнение примет вид:

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{\Delta P}{\Delta t}.$$

На основании условий задачи получим ряд значений скорости:

$$\frac{\Delta P_1}{\Delta t_1} = \frac{7-0}{20-0} = 0,35; \quad \frac{\Delta P_2}{\Delta t_2} = \frac{11,9-0}{30-0} = 0,40; \quad \text{а также } 0,42; 0,40 \text{ и } 0,41.$$

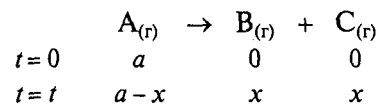
Следовательно, среднее значение скорости  $v \approx 0,40$ . В этом случае скорость реакции не зависит от концентрации (давления)  $\text{N}_2\text{O}_5$ ;

б) для реакции нулевого порядка  $x = k_0 t \Rightarrow v = \frac{dx}{dt} = k_0$ . Константа скорости равна 0,40 (торр · мин<sup>-1</sup>).

**1.8.** Считают, что газофазная реакция  $\text{A} \rightarrow \text{B} + \text{C}$  имеет первый порядок. Известно, что при определенной температуре начальное давление  $P_0 = 200$  торр, через 2 мин протекания реакции общее давление  $P_t = 220$  торр.

**Задание:** определите константу скорости реакции и укажите ее размерность.

Решение: введем следующие обозначения, моль,



$$\sum n = a - x + 2x = a + x.$$

В начальный момент времени ( $t=0$ ), согласно уравнению идеального газа,

$$P_0V = aRT \Rightarrow a = \frac{P_0V}{RT}. \quad (1)$$

В момент времени  $t$

$$PV = (a+x)RT \Rightarrow a+x = \frac{P_0V}{RT}. \quad (2)$$

Находим  $x$  из уравнений (2) и (1):

$$x = \frac{PV}{RT} - \frac{P_0V}{RT} \Rightarrow \quad (3)$$

$$\Rightarrow a-x = \frac{P_0V}{RT} - \frac{PV}{RT} + \frac{P_0V}{RT} = \frac{V(2P_0 - P)}{RT}. \quad (4)$$

Для реакции первого порядка запишем кинетическое уравнение, которое с учетом (1) и (4) принимает вид:

$$\ln \frac{a/V}{(a-x)/V} = \ln \frac{a}{a-x} = \ln \frac{P_0}{2P_0 - P} = k_1 t. \quad (5)$$

Подставляя численные значения  $P_0$ ,  $P$  и  $t$  в уравнение (5), получим:

$$k_1 = \frac{1}{2} \ln \frac{200}{400 - 220} = 5,27 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1} = 8,78 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}.$$

**1.9.** Для реакции между триэтиламино ( $C_2H_5)_3N$  и иодистым метилом  $CH_3I$ , протекающей в растворе при одинаковых начальных концентрациях  $C_0 = 0,05 \text{ M}$ , получены результаты:

$t, \text{ с}$ .....	325	1295	1550	1975
% израсходованных реагентов .....	31,5	64,9	68,8	73,7

**Задание:** а) покажите, что эта реакция имеет второй порядок; б) рассчитайте константу скорости этой реакции и укажите ее размерность.

**Решение:** а) интегральное кинетическое уравнение реакции второго порядка в случае равенства начальных концентраций реагентов запишется так:

$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = k_2 t \Rightarrow k_2 \frac{1x}{ta(a-x)}. \quad (1)$$

Обозначим через  $\alpha$  процент или мольную долю израсходованного реагента:

$$\alpha = \frac{x}{a} \text{ или } x = \alpha a. \quad (2)$$

Подставляя выражение (2) для  $x$  в (1), получим уравнение

$$k_2 = \frac{1}{t} \frac{\alpha a}{a(a-\alpha a)} = \frac{1}{t} \frac{\alpha}{a(1-\alpha)}, \quad (3)$$

по которому, с учетом условий примера, вычислим значения константы скорости (табл. 1.1).

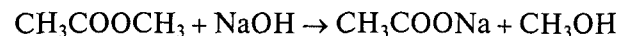
Таблица 1.1

$t, \text{ с}$	%	$\alpha$	$k^2 \cdot 10^2$
325	31,5	0,314	2,81
1295	64,9	0,649	2,85
1530	68,8	0,688	2,88
1975	73,7	0,737	2,83

Видно, что  $k_i = \text{const}$ , следовательно, речь идет действительно о реакции второго порядка;

б) среднее значение константы скорости равно  $2,84 \cdot 10^{-2} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

**1.10.** Установлено, что реакция омыления эфира



имеет второй порядок, и для одинаковых исходных концентраций реагентов ( $C_0 = 10^{-2} \text{ M}$ ) через 10 мин прореагировало 20 % эфира.

**Задание:** а) определите, сколько времени необходимо, чтобы подвергнуть омылению 50 % эфира;

б) вычислите концентрацию спирта  $CH_3OH$ , полученного через 30 мин протекания реакции?

**Решение:** а) для реакции второго порядка при идентичных начальных концентрациях реагентов выражение константы скорости имеет вид:

$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = k_2 t \Rightarrow k_2 \frac{1x}{ta(a-x)}. \quad (1)$$

Введем, как и в предыдущем примере, величину  $\alpha$ , равную мольной доле прореагировавшего (израсходованного) реагента: по условию  $\alpha = 0,2$ . Из уравнения (1) получим

$$t = \frac{1}{k_2} \frac{\alpha a}{a(a - \alpha a)} = \frac{1}{k_2} \frac{\alpha}{a(1 - \alpha)}. \quad (2)$$

Находим время, необходимое для превращения указанной в условии доли прореагировавшего эфира ( $\alpha = 0,2$ ):

$$t_{1/5} = \frac{1}{k_2 a} \frac{0,2}{(1 - 0,2)} = \frac{1}{4k_2 a} = 10 \text{ мин.} \quad (3)$$

Для омыления 50 % эфира  $\alpha = 0,5$ . Время, необходимое для его превращения, равно

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 a} \frac{0,5}{(1 - 0,5)} = \frac{1}{k_2 a}. \quad (4)$$

Находим из формул (3) и (4):

$$\frac{t_{1/2}}{t_{1/5}} = \frac{4k_2 a}{k_2 a} = 4,$$

следовательно

$$t_{1/2} = 4t_{1/5} = 40 \text{ мин.};$$

б) из уравнения (1) получим выражение

$$\frac{x}{a - x} = ak_2 t. \quad (5)$$

На основании формулы (4) находим значение  $ak_2 = \frac{1}{t_{1/2}} = \frac{1}{40}$  и подставляем его в уравнение (5) с учетом того, что  $t = 30$  мин:

$$\frac{x}{a - x} = ak_2 t = \frac{1}{40} 30 = \frac{3}{4}; \Rightarrow x = \frac{3}{7} a = \frac{3}{7} 10^{-2} = 4,29 \cdot 10^{-3} \text{ М.}$$

**1.11.** Для реакций разных порядков, протекающих при одинаковых начальных концентрациях реагентов ( $C_0 = 1 \text{ М}$ ), половина исходного вещества превращается за время, равное  $t_{1/2}$ .

*Задание:* сколько требуется времени (выразить в  $t_{1/2}$ ), чтобы практически все количество исходного вещества превратилось в продукты:

- а) в реакции нулевого порядка;
- б) в реакции первого порядка;
- в) в реакции второго порядка?

*Решение:* пусть  $C_0$  и  $C$  соответственно начальная (при  $t = 0$ ) и текущая концентрация в момент времени  $t$ :

а) запишем интегральное кинетическое уравнение реакции нулевого порядка:  $C = C_0 - k_0 t$ . Выразим  $k_0$  через  $t_{1/2}$ :  $k_0 = \frac{C_0 - C}{2t_{1/2}}$ . Решим первое уравнение относительно  $t$ , используя выражение для  $k_0$ :

$$t = \frac{C_0 - C}{k_0} = \frac{(C_0 - C)}{C_0} 2t_{1/2}.$$

В случае, если практически полностью исходное вещество разлагается, т.е.  $C \rightarrow 0$ ,  $t \rightarrow 2t_{1/2}$ ; время превращения будет равно двум  $t_{1/2}$ ;

б) аналогично п. а) используем два выражения для реакции первого порядка  $\ln \frac{C_0}{C} = k_1 t$  и  $k_1 = \frac{0,693}{t_{1/2}}$  и выразим через них время:

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{C_0}{C} = \left( \ln \frac{C_0}{C} \right) \frac{t_{1/2}}{0,693}.$$

Рассмотрим случай, когда исходное вещество превращается на 99,99 %, т.е.  $C = 0,01 \%$  или  $10^{-4}$ . Подставляя значение  $C$  в формулу для  $t$ , получим  $t = \left( \ln \frac{1}{10^{-4}} \right) \frac{t_{1/2}}{0,693} = 13,3 t_{1/2}$ ;

в) интегральное кинетическое уравнение для реакции второго порядка при одинаковых начальных концентрациях реагентов (по условию) имеет вид  $\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k_2 t$ . Константа скорости реакции связана со временем полупревращения соотношением:  $k_2 = \frac{1}{C_0 t_{1/2}}$ .

Используя оба выражения, найдем

$$t = \frac{C_0 - C}{C C_0} \frac{1}{k_2} = \frac{C_0 - C}{C} t_{1/2}.$$

Как и в случае реакции первого порядка, данная реакция может протекать полностью при  $t \rightarrow \infty$ . Рассмотрим случай, когда исходные вещества превращаются на 99 %, т.е. их остается 1 % или  $C = 10^{-2}$ . Подставляя значения  $C_0$  и  $C$  в выражение для времени, находим

$$t = \frac{C_0 - C}{C} t_{1/2} = \frac{1 - 0,01}{0,01} t_{1/2} = 99 t_{1/2}.$$

Полученные результаты указывают на существенное замедление протекания процессов для реакций более высоких порядков.

**1.12.** Найденные при археологических раскопках останки человека были подвергнуты анализу на содержание радиоактивного изотопа углерода  $^{14}\text{C}$ . Образцы показали удельную активность  $d$ , равную  $10,3$  распадов  $\cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$ . Известно, что удельная активность живых организмов  $d_0$  равна  $15,3$  распадов  $\cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$ , а период полураспада углерода  $^{14}\text{C}$ ,  $t_{1/2}$ , равен  $5580$  лет.

*Задание:* а) определите возраст этих останков;

б) оцените неточность радиоуглеродного метода оценки возраста в археологических исследованиях, считая, что период полу-

распада определен с высокой степенью точности, а число распадов с ошибкой в 1 %.

**Решение:** а) известно, что процессы радиоактивного распада подчиняются кинетике реакций первого порядка. Используем интегральное кинетическое уравнение и выражение, связывающее константу скорости с периодом полураспада (полупревращения):

$$\ln \frac{N_0}{N} = \lambda t \quad (1) \quad \text{и} \quad \lambda = k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \quad (2)$$

Здесь  $N_0$  и  $N$  — соответственно число атомов  $^{14}\text{C}$  в образце в начальный момент времени (момент смерти человека) и в момент времени  $t$ . Отношение  $N_0/N$  можно заменить на отношение пропорциональных величин, в данном случае удельных активностей:

$$\frac{N_0}{N} = \frac{a_0}{a} \quad (3)$$

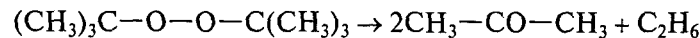
Выразив время  $t$  с учетом соотношений (1), (2) и (3), найдем:

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{N_0}{N} = \frac{t_{1/2}}{\ln 2} \ln \frac{a_0}{a} = \frac{5580}{0,693} \ln \frac{15,3}{10,3} = 3184 \text{ г;}$$

$$\text{б) } \Delta t = \left[ \frac{1}{\lambda} \frac{\Delta a}{a} \right] = \frac{t_{1/2}}{0,693} \frac{\Delta a}{a} = \frac{5580}{0,693} 0,01 = 81 \text{ г.}$$

Таким образом, ошибка определения возраста радиоуглеродным методом может составлять примерно век.

**1.13.** При изучении газофазной реакции разложения пероксида дитретичного бутила



определенную массу реагента помещают в реактор ( $V = \text{const}$ ) при постоянной температуре и фиксируют изменения давления в зависимости от времени.

**Задание:** а) установите соотношение: между начальной концентрацией  $C_0$  и начальным давлением  $P_0$ ; между концентрацией пероксида  $C$  и общим давлением  $P$  в момент времени  $t$ ;

б) в предположении кинетики первого порядка покажите, что уравнение имеет вид:  $\ln \frac{2P_0}{3P_0 - P} = kt$ ;

в) при температуре  $147^\circ\text{C}$  были получены следующие результаты:

$t$ , мин .....	0	5	10	20	30	50
$P$ , гПа .....	250	272	293	332	368	431

Покажите, что опытные данные подтверждают кинетику первого порядка, и вычислите константу скорости этой реакции.

**Решение:** а) обозначив через  $n_0$  начальное количество пероксида и через  $\alpha$  — степень разложения пероксида к моменту времени  $t$ , заполним табл. 1.2:

Таблица 1.2

Количество, моль	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_6$	Сумма
$t = 0$	$n_0$	0	0	$n_0$
$t = t$	$n_0(1 - \alpha)$	$2n_0\alpha$	$n_0\alpha$	$n_0(1 + 2\alpha)$

Для начальных условий, учитывая, что  $V, T = \text{const}$ ,

$$P_0 = \frac{n_0 RT}{V} = C_0 RT;$$

в момент времени  $t$

$$P = \frac{n_0(1 + 2\alpha)}{V} RT = C_0(1 + 2\alpha) RT;$$

$$C = \frac{n_0(1 - \alpha)}{V} = C_0(1 - \alpha).$$

Из приведенных трех соотношений находим:

$$\frac{P}{P_0} = 1 + 2\alpha; \quad \alpha = \frac{P - P_0}{2P_0}; \quad 1 - \alpha = \frac{3P_0 - P}{2P_0};$$

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \alpha; \quad C = C_0 \frac{3P_0 - P}{2P_0};$$

б) запишем интегральное кинетическое уравнение для реакции первого порядка

$$\ln \frac{C_0}{C} = kt$$

и заменим в этом выражении отношение концентраций на отношение давления

$$\ln \frac{2P_0}{3P_0 - P} = kt,$$

что и требовалось доказать;

в) подставим значение  $P_0$  (из условия) в последнее соотношение:  $\ln \frac{500}{750 - P} = kt$ . По этому уравнению можно вычислить кон-



станту скорости для каждой пары указанных выше значений ( $P, t$ ). Среднее значение константы скорости:  $k = 9 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1} = 1,5 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ .

**1.14\*.** Изучение газофазной реакции второго порядка типа  $A \rightarrow B + C$  проводят при постоянных  $P = 1 \text{ бар}$ ,  $\Theta = 300^\circ\text{C}$ . Обозначим через  $n_0$  количество, моль, реагента  $A$  в начальный момент времени  $t = 0$ ;  $V_0$  — объем начальной реакционной смеси;  $n$  — количество вещества  $A$  и  $n_t$  — общее количество всех газов в момент времени  $t$ .

**Задание:** а) получите в общем виде соотношение, связывающее  $n_0, n, P, T, R$  со временем  $t$  и константой скорости реакции  $k$ ;

б) найдите время, в течение которого объем реакционной смеси увеличится в полтора раза. Принять, что константа скорости равна  $1 \cdot 10^{-2} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

**Решение:** а) следует обратить внимание, что в данном случае  $P = \text{const}$ ; следовательно, нельзя использовать определение скорости через концентрацию вещества  $A$ , поскольку объем системы изменяется. Надо вернуться к общему определению скорости через изменение количества, моль, вещества:

$$v = \frac{1}{\nu_i V} \left( \frac{dn_i}{dt} \right) = k \frac{n^2}{V^2}. \quad (1)$$

Используя уравнение состояния идеального газа, находим:

$$P_0 V_0 = n_0 RT \quad \text{и} \quad P_0 V = n_t RT. \quad (2)$$

Из стехиометрии реакции видно, что

$$n_t = n + 2(n_0 - n) = 2n_0 - n. \quad (3)$$

Комбинируя соотношения (2) и (3), получим:

$$\frac{V}{V_0} = \frac{n_t}{n_0} = \frac{2n_0 - n}{n_0} \quad \text{или} \quad V = \frac{RT}{P_0} (2n_0 - n). \quad (4)$$

Уравнение (1), определяющее скорость реакции, можно записать в следующем виде:

$$-\frac{dn}{dt} = k \frac{n^2}{V} = \frac{k P_0 n^2}{RT(2n_0 - n)}. \quad (5)$$

Раскрывая уравнение (5) и разделяя переменные, получим дифференциальное уравнение:

$$-2n_0 \frac{dn}{n^2} + \frac{dn}{n} = \frac{k P_0}{RT} dt. \quad (6)$$

Его интегрирование дает:

$$\frac{k P_0}{RT} t = \frac{2n_0}{n} + \ln n + C. \quad (7)$$

Значение постоянной  $C$  находим, используя начальные условия: при  $t = 0$   $n = n_0$ , следовательно,  $C = -2 - \ln n_0$ . Подставляя значение  $C$  в (7), получим искомое уравнение:

$$\frac{k P_0}{RT} t = 2 \left( \frac{n_0}{n} - 1 \right) + \ln \frac{n}{n_0}; \quad (8)$$

б) по условию  $V/V_0 = (2n_0 - n)/n_0 = 1,5$ ; откуда  $n/n_0 = 0,5$ . После подстановки  $n/n_0 = 0,5$  в уравнение (8) имеем:

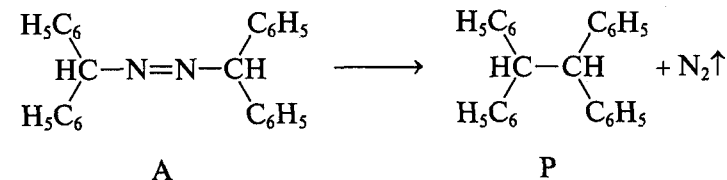
$$\frac{k P_0}{RT} t = 1,307 \Rightarrow t = 1,307 \frac{RT}{k P_0}.$$

В системе СИ объем выражен в  $\text{м}^3$ , давление в  $\text{Па}$ , следовательно,  $k = 10^{-5} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ; подставляя все численные значения величин, получим:

$$t = 1,307 \frac{8,314 \cdot 573}{10^{-5} \cdot 10^5} = 6,2 \cdot 10^3 \text{ с}.$$

### Способы определения порядка реакций из опытных данных

**1.15.** Азодифенилметан в растворе толуола распадается с выделением азота:



Кинетику этой реакции изучают при  $54^\circ\text{C}$  (1 л раствора содержит 0,01 моль реагента), измеряя объем выделившегося азота при атмосферном давлении ( $P = 1 \text{ атм}$ ):

$t, \text{ мин}$ .....	20	34	100	200
$V, \text{ см}^3$ .....	30,6	49	121,8	188,2

**Задание:** покажите, что порядок этой реакции равен единице, и определите значение константы скорости, указав ее размерность.

**Решение:** представим схематически данную реакцию следующим образом:

	A	=	P	+	N <sub>2</sub>
t = 0	a		0		0
t	a - x		x		V
t <sub>∞</sub>	0		a		V <sub>∞</sub>

Здесь  $a$  и  $(a - x)$  — начальная и текущая концентрации реагента;  $V$  и  $V_{\infty}$  — соответственно объем выделившегося азота ко времени  $t$  и  $t_{\infty}$ . Объемы  $V$  и  $V_{\infty}$  пропорциональны соответственно концентрациям  $x$  и  $a$ . Если реакция имеет первый порядок, дифференциальное и интегральное кинетические уравнения имеют вид:

$$v = \frac{dx}{dt} = k(a - x);$$

$$\ln \frac{a}{a - x} = kt.$$

Учитывая сказанное выше, можно заменить отношение концентраций на отношение объемов:

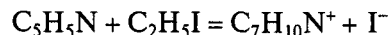
$$\ln \frac{V_{\infty}}{V_{\infty} - V} = kt.$$

Значения  $V(t)$  известны, необходимо вычислить  $V_{\infty}$ . Согласно стехиометрическому уравнению в конце реакции получают  $10^{-2}$  моль азота, который занимает при  $T = 327$  К и  $P = 1$  атм объем

$$V_{\infty} = 10^{-2} \cdot \frac{327}{273} 22\,400 = 268,3 \text{ см}^3.$$

Константу скорости реакции рассчитывают либо алгебраическим методом подстановки для всех пар значений  $(V, t)$  в интегральное кинетическое уравнение, либо графически: строя зависимость в координатах  $[\ln(V_{\infty} - V), t]$ . В данном случае все точки ложатся на прямую линию, что подтверждает первый порядок реакции. Тангенс угла наклона этой прямой равен  $-6,46 \cdot 10^{-3}$  (коэффициент корреляции = 0,991) и, следовательно,  $k = 6,46 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ .

**1.16.** При изучении реакции между пиридином и иодистым этилом



для одинаковых концентраций двух реагентов ( $C_0 = 0,1$  М) измерялась концентрация ионов  $\text{I}^-$  через определенные промежутки времени; эти данные приведены ниже:

t, с .....	235	465	720	1040	1440	1920	2370
$[\text{I}^-] \cdot 10^3, \text{ М} \dots\dots\dots$	15	26	35	44	52	59	64

**Задание:** определите порядок реакции и вычислите значение константы скорости.

**Решение:** ион  $\text{I}^-$  является продуктом реакции. Приведенные выше значения его концентрации позволяют найти концентрации пиридина и иодистого этила с учетом стехиометрических коэффициентов реакции, так как вид интегрального кинетического уравнения (для  $n \neq 0$ ) зависит именно от концентраций реагентов. Рассчитаем концентрации пиридина в зависимости от времени:

t, с .....	0	235	465	720	1040	1440	1920	2370
$[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}] \cdot 10^3, \text{ М} \dots\dots\dots$	100	85	74	65	56	48	41	36

Для нахождения порядка реакции рассмотрим случаи  $n = 1$  и  $n = 2$ . Необходимо вначале рассчитать значения  $\ln[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]$  и  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]^{-1}$  (табл. 1.3).

Таблица 1.3

t, с	$\ln\{[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}], \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}\}$	$[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]^{-1}, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$
0	-2,30	10,0
235	-2,47	11,8
465	-2,60	13,5
720	-2,73	15,4
1040	-2,88	17,9
1440	-3,04	20,8
1920	-3,19	24,4
2370	-3,32	27,8

Графический способ определения порядка реакции показан на рис. 1.1. Здесь представлены зависимости в координатах  $(\ln[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}], t)$  — для реакции первого порядка и  $([\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]^{-1}, t)$  — для реакции второго порядка.

Из рис. 1.1 отчетливо видно, что зависимость  $\ln[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]$  от  $t$  не является линейной, следовательно, данная реакция не подчиняется кинетике первого порядка. Напротив, зависимость  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]^{-1}$

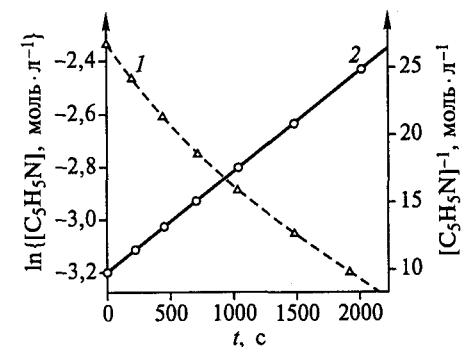


Рис. 1.1. Графический способ отнесения данных к реакциям: 1 — первого порядка (шкала слева); 2 — второго порядка (шкала справа)

от  $t$  имеет линейный характер, таким образом, порядок реакции равен 2. По тангенсу угла наклона прямой находят константу скорости, в данном случае  $k = 7,52 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Графический способ позволяет обычно найти соответствие между опытными данными и кинетическими уравнениями реакций целочисленных порядков.

Другой способ определения порядка реакции — способ подстановки в интегральное кинетическое уравнение экспериментальных данных. Например, при использовании уравнения реакции первого порядка в виде

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

получены следующие значения  $k_1 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ : 6,92; 6,48; 5,98; 5,56; 5,10; 4,64; 4,31. Поскольку величина  $k_1$  монотонно убывает со временем, она не является константой скорости, т.е. реакция не подчиняется кинетике первого порядка. Используем теперь интегральное кинетическое уравнение для реакции второго порядка:

$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = k_2 t,$$

которое преобразуем к виду

$$k_2 = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}.$$

Подставляя в правую часть последнего уравнения опытные данные  $a$ ,  $a-x$ ,  $x$  и  $t$ , получим следующие значения  $k_2 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \times \text{с}^{-1}$ : 7,51; 7,56; 7,48; 7,55; 7,52; 7,49; 7,50.

Видно, что значение константы скорости колеблется около среднего значения  $k = 7,51 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Следовательно, речь идет действительно о константе скорости реакции второго порядка.

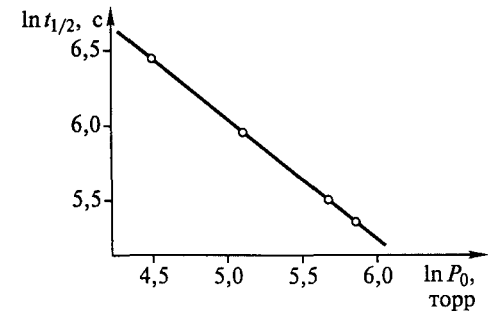
**1.17. Задание:** оцените порядок реакции термического разложения  $\text{N}_2\text{O}$  при температуре 1030 К на основании следующих экспериментальных данных:

$P_0$ , торр	86,5	164,0	290,0	360,0
$t_{1/2}$ , с	634	393	255	212

**Решение:** для определения порядка реакции используем интегральное кинетическое уравнение:

$$\ln t_{1/2} = \ln \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k_n} - (n-1) \ln a.$$

Рис. 1.2. Определение порядка реакции в координатах  $(\ln t_{1/2}, \ln P_0)$



Поскольку измерение начального давления  $P_0$  эквивалентно измерению концентрации  $\text{N}_2\text{O}$ , получим необходимые для применения указанного уравнения данные:

$\ln P_0$ , торр	4,46	5,10	5,67	5,89
$\ln t_{1/2}$ , с	6,45	5,97	5,54	5,36

На рис. 1.2 представлена графическая зависимость в координатах  $(\ln t_{1/2}, \ln P_0)$ . Наличие линейной зависимости позволяет найти порядок реакции по тангенсу угла наклона прямой  $\text{tg} \alpha = -0,76 = (1-n)$ , откуда  $n = 1,76$ .

**1.18.** Изучение термического разложения диметилсульфоксида (DMSO) при  $340^\circ\text{C}$  проводили путем измерения начальной скорости образования продукта метана. Для начальной концентрации  $[\text{DMSO}]_0 = 4,3 \cdot 10^{-3} \text{ М}$  получены следующие результаты:

$t$ , с	30	150	300	600
$[\text{CH}_4] \cdot 10^3$ , М	0,125	0,50	1,00	1,85

**Задание:** а) определите графически начальную скорость  $v_0$  образования метана;

б) для других начальных концентраций реагента при температуре  $340^\circ\text{C}$  получены значения  $v_0$ :

$[\text{DMSO}]_0 \cdot 10^3$ , М	2,5	10
$v_0 \cdot 10^6$ , моль $\cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	1,95	7,94

Найдите начальный порядок реакции и константу скорости образования метана.

**Решение:** а) строят график зависимости  $[\text{CH}_4] = f(t)$ . Скорость  $v_0$  определяется графически по тангенсу угла наклона касательной к кривой, для этого проводят касательную к кривой из точки начала координат. В данном случае дифференциальный метод применим, так как эта зависимость остается линейной до момента времени 300 с; касательная практически совпадает с экспериментальной прямой. Значение скорости равно:  $v_0 = 3,33 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \times \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ;

б) выражение для начальной скорости с учетом основного постулата химической кинетики примет вид:

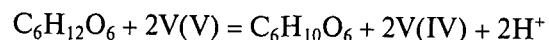
$$v_0 = \frac{d[\text{CH}_4]_0}{dt} = k[\text{DMSO}]_0^n \quad (1)$$

Порядок реакции по методу Вант-Гоффа можно найти двумя способами: алгебраическим, используя пару значений ( $v_i$ ,  $C_i$ ) по формуле

$$n = \frac{\ln(v_{2(0)}/v_{1(0)})}{\ln(C_{2(0)}/C_{1(0)})} \quad (2)$$

либо графическим, строя зависимость  $\ln v_0 = f(\ln [\text{DMSO}]_0)$  по тангенсу угла наклона прямой к оси абсцисс ( $n = \text{tg } \alpha$ ). В последнем варианте получают:  $\text{tg } \alpha = 1,014$  (коэффициент корреляции 0,9999). С учетом ошибки эксперимента можно считать, что  $n = 1$ . Используя это значение, по уравнению (1) вычисляют константу скорости:  $k = 7,9 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ .

**1.19.** Изучают при температуре  $50^\circ\text{C}$  и постоянной ионной силе кинетику реакции окисления

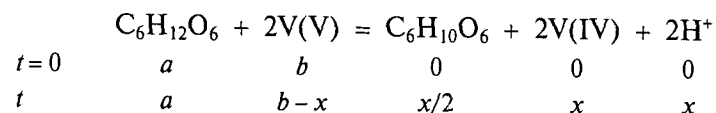


*Задание:* а) определите порядок реакции по отношению к ванадию (V) на основании следующих данных (начальные концентрации:  $[\text{V(V)}]_0 = 10^{-2} \text{ M}$  и  $[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6]_0 = 0,3 \text{ M}$ ):

$[\text{V(V)}]10^3, \text{ M}$ .....	8,50	7,29	6,12	5,20
$t, \text{ c}$ .....	$10^3$	$2 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^3$	$4 \cdot 10^3$

б) вычислите кажущуюся константу скорости расходования ванадия (V).

*Решение:* а) учитывая, что по условию первый компонент находится в большом избытке по сравнению с ванадием (V), составим следующую схему:



Запишем выражение для скорости реакции через убыль концентрации ванадия (V):  $v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{V(V)}]}{dt} \approx ka^\alpha(b-x)^\beta$ , где  $\alpha$ ,  $\beta$  — порядок реакции по каждому веществу;

$$\Rightarrow -\frac{d[\text{V(V)}]}{dt} \approx 2ka^\alpha(b-x)^\beta = k'(b-x)^\beta,$$

где  $k' = 2ka^\alpha$ .

Для определения порядка реакции проверим соответствие опытных данных одному из кинетических уравнений реакций целочисленных порядков. Это можно осуществить либо алгебраически путем подстановки, либо графически.

Нулевой порядок не годится, поскольку концентрация V(V) не изменяется линейно со временем. Проверим пригодность уравнения первого порядка, строя график в координатах  $[\ln(a-x), t]$ : полученная зависимость представляет собой прямую линию, следовательно, порядок реакции по отношению к ванадию (V) равен 1;

б) для вычисления кажущейся константы скорости расходования ванадия находим тангенс угла наклона полученной прямой, который равен  $-k'$ :  $k' = 1,65 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$  (коэффициент корреляции равен 0,999).

**1.20.** Окисление в газовой фазе углеводорода RH приводит к образованию гидропероксида  $\text{RO}_2\text{H}$ . В опытах, проведенных при температуре  $127^\circ\text{C}$  и постоянном объеме, получены следующие значения для начальной скорости окисления  $v_0$ , измеренные при анализе гидропероксида (табл. 1.4):

Таблица 1.4

$P_{0(\text{RH})}$ , торр	$P_{0(\text{O}_2)}$ , торр	$v_0 \cdot 10^8$ , моль $\cdot$ л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$
200	152	9,30
200	130	8,37
200	85	5,45
150	85	4,10
120	85	3,45

*Задание:* найдите порядок реакции по каждому реагенту и рассчитайте константу скорости.

*Решение:* запишем выражение для начальной скорости реакции окисления

$$v_0 = \frac{d[\text{RO}_2\text{H}]}{dt} = k[\text{RH}]_0^\alpha[\text{O}_2]_0^\beta \quad (1)$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  — порядки реакции по каждому реагенту. Полагая, что газы идеальные, выразим концентрации веществ:  $[C] = n/V = \frac{P}{RT}$ , откуда

$$v_0 = k \left[ \frac{P_{0(\text{RH})}}{RT} \right]^\alpha \left[ \frac{P_{0(\text{O}_2)}}{RT} \right]^\beta \quad (2)$$

Опыты, проведенные при  $P_{0(\text{RH})} = \text{const}$ , позволяют определить порядок реакции  $\beta$  по кислороду:

$$v_0 = k \left[ \frac{P_{0(\text{RH})}}{RT} \right]^\alpha \left[ \frac{1}{RT} \right]^\beta (P_{0(\text{O}_2)})^\beta = k' (P_{0(\text{O}_2)})^\beta. \quad (3)$$

Аналогичным образом при  $P_{0(\text{O}_2)} = \text{const}$  определяем порядок реакции  $\alpha$  по RH:

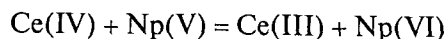
$$v_0 = k'' (P_{0(\text{RH})})^\alpha. \quad (4)$$

Тангенсы углов наклона прямых в координатах  $\ln v_0 = f(P_{0(\text{O}_2)})$  и  $\ln v_0 = f(P_{0(\text{RH})})$  соответственно дают значения  $\beta = 0,938$  и  $\alpha = 0,899$ . Примем начальные порядки по веществам равными  $\beta = \alpha = 1$  и начальный общий порядок реакции  $n = 2$ . Зная  $\alpha$  и  $\beta$  по уравнению (2), вычислим значения константы скорости для каждого опыта:

$$k = v_0 \frac{R^2 T^2}{P_{0(\text{RH})} P_{0(\text{O}_2)}}. \quad (5)$$

Среднее значение  $k = 2 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

**1.21\*.** При изучении реакции



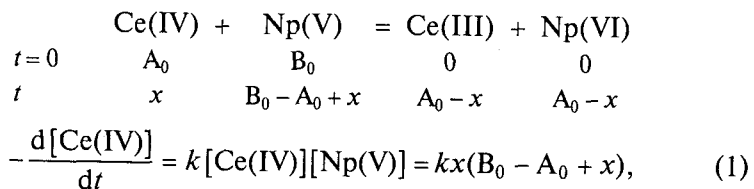
анализ растворов Ce(IV) и Np(VI) спектрофотометрическим способом при температуре 25 °С позволил получить зависимость текущей концентрации Ce(IV),  $x$ , от времени.

$t \cdot 10^2, \text{ с}$ .....	2	4	9	12
$x \cdot 10^4, \text{ М}$ .....	2,74	2,51	2,12	1,95

$[A]_0 = [\text{Ce(IV)}]_0 = 3,00 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ ;  $[B]_0 = [\text{Np(V)}] = 1,88 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ ;  $[\text{H}^+] = 0,31 \text{ М} = \text{const}$ .

**Задание:** покажите, что данная реакция имеет первый порядок по отношению к Ce(IV) и Np(V). Найдите значение константы скорости при постоянном рН.

**Решение:** запишем схему



откуда

$$-\frac{dx}{x(B_0 - A_0 + x)} = k dt. \quad (2)$$

Уравнение (2) можно разложить на элементарные дроби:

$$-\frac{dx}{x(B_0 - A_0 + x)} = \alpha \frac{dx}{x} + \beta \frac{dx}{(B_0 - A_0 + x)}. \quad (3)$$

После несложных преобразований получим:

$$-\frac{dx}{x(B_0 - A_0 + x)} = -\frac{dx}{(B_0 - A_0)x} + \frac{dx}{(B_0 - A_0)(B_0 - A_0 + x)}. \quad (4)$$

Интегрирование уравнения (2) после подстановки (4) приводит к следующему виду:

$$\frac{1}{(B_0 - A_0)} \ln \frac{(B_0 - A_0 + x)}{x} = kt + \text{const}. \quad (5)$$

Значение постоянной находим, используя начальные условия: при  $t = 0$   $x = [A]_0$ . В конечном виде кинетическое уравнение принимает вид:

$$\frac{1}{(B_0 - A_0)} \ln \frac{A_0(B_0 - A_0 + x)}{B_0 x} = kt. \quad (6)$$

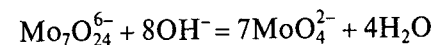
Для проверки справедливости полученного уравнения (6) достаточно построить зависимость  $\ln \frac{(B_0 - A_0 + x)}{x} = f(x)$ . В табл. 1.5 приведены необходимые для графического построения данные.

Таблица 1.5

$t \cdot 10^2, \text{ с}$	$x \cdot 10^4, \text{ М}$	$(B_0 - A_0 + x) \cdot 10^4, \text{ М}$	$\ln \frac{(B_0 - A_0 + x)}{x}$
2	2,74	1,62	-0,5255
4	2,51	1,39	-0,5910
9	2,12	1,00*	-0,7514
12	1,95	0,83	-0,8541

Линейный характер построенной зависимости подтверждает высказанное предположение об общем втором порядке реакции, т.е. эта реакция имеет первый порядок по каждому реагенту, которые взяты в различных начальных концентрациях. Тангенс угла наклона прямой равен  $-0,328 \text{ с}^{-1}$ . Зная, что  $[A_0 - B_0] = -1,12 \times 10^{-4} \text{ М}$ , находим значение константы скорости:  $k = 2,93 \cdot 10^{-4} \text{ л} \times \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

**1.22\*.** При изучении кинетики реакции деконденсации парамолибденовых ионов с помощью щелочи



концентрации ионов определяли спектрофотометрическим методом.

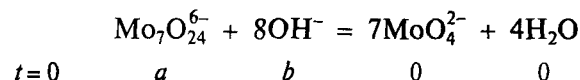
**Задание:** а) рассмотрим случай, когда начальная концентрация ионов  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ , равная  $10^{-3}$  М, берется в большом избытке по отношению к ионам  $\text{OH}^-$ . Экспериментально установлено, что рН раствора является линейной функцией от времени, измеряемого в мкс, причем наклон прямой равен  $-3,48 \cdot 10^{-2}$ . Определите порядок реакции по отношению к ионам  $\text{OH}^-$ . Вычислите значение кажущейся константы скорости  $k'$  в этом случае.

Для различных начальных концентраций ионов  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  при построении графической зависимости  $\lg k'$ ,  $\lg [\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}]_0$  получена прямая линия с угловым коэффициентом, равным 1. Найдите общий порядок реакции и рассчитайте значение константы скорости реакции  $k$ ;

б) рассмотрим случай, когда реагенты взяты в стехиометрических соотношениях. Опыт проводили с начальной концентрацией  $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}]_0 = a = 6,25 \cdot 10^{-4}$  М. Через 40 мс концентрация оказалась равной  $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}] = 2,31 \cdot 10^{-4}$  М. Найдите константу скорости реакции  $k$ . Сравните полученное значение с предыдущим результатом;

в) получите кинетическое уравнение этой реакции в общем виде для различных начальных концентраций реагентов, когда  $a \neq b$ .

**Решение:**



Запишем выражение для скорости реакции, используя основной постулат химической кинетики:

$$v = -\frac{d[\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}]}{dt} = -\frac{1}{8} \frac{d[\text{OH}^-]}{dt} = k[\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}]^\alpha [\text{OH}^-]^\beta;$$

а)  $a \gg b$ . В этом случае можно рассматривать  $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}]$  практически постоянной в течение времени и определить порядок реакции  $\beta$  по  $[\text{OH}^-]$ , используя метод изолирования Оствальда.

$$v = -\frac{1}{8} \frac{d[\text{OH}^-]}{dt} = k'[\text{OH}^-]^\beta, \quad (1)$$

где  $k' = k[\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}]^\alpha$  является кажущейся константой скорости.

Согласно условию экспериментально найдено, что  $\text{pH} = At + B$ , где  $A = -3,48 \cdot 10^{-2}$ ; поскольку  $\text{pH} = \lg[\text{OH}^-] + 14$ , находим

$$\lg[\text{OH}^-] = \text{pH} - 14 = At + B - 14. \quad (2)$$

Известно, что уравнение типа (2) является характерным для реакций первого порядка, следовательно, порядок реакции по отношению к  $\text{OH}^-$  равен 1. Уравнение (1) с учетом того, что  $\beta = 1$ , примет вид:

$$-\frac{d[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]} = 8k'dt,$$

откуда получим

$$\ln \frac{B}{[\text{OH}^-]} = 8k't$$

или

$$\lg[\text{OH}^-] = -\frac{8k'}{2,303}t + \lg B. \quad (3)$$

Сравнивая соотношения (2) и (3), находим значение  $k'$ :

$$k' = -\frac{2,303}{8}A = -\frac{2,303}{8}(-3,48 \cdot 10^{-2}) = 10^{-2} \text{ мкс}^{-1} = 10 \text{ с}^{-1}.$$

Учитывая, что  $k' = k[\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}]^\alpha$ , прологарифмируем это выражение:

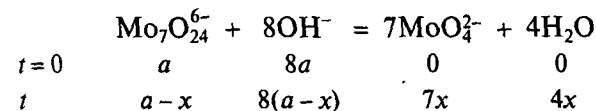
$$\lg k' = \lg k + \alpha \lg [\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}]. \quad (4)$$

Как сказано в условии, строя зависимость в координатах  $\lg k'$ ,  $\lg [\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}]$ , получим прямую линию, тангенс угла наклона которой равен 1. Следовательно,  $\alpha = 1$ . Таким образом, общий порядок реакции  $n$  равен  $\alpha + \beta = 2$ . Зная численные значения  $k' = 10 \text{ с}^{-1}$  и  $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}] = 10^{-3}$  М, находим величину константы скорости реакции:

$$k = k'/[\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}] = \frac{10}{10^{-3}} = 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1};$$

б) если реагенты взяты в стехиометрических соотношениях, следовательно, для данной реакции  $a/b = 1/8$ , или  $b = 8a$ .

Составим схему материального баланса реакции:



Обозначим через  $x$  степень превращения и выразим ее:

$$x = \frac{a - [\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}]}{1} = \frac{b - [\text{OH}^-]}{8} = \frac{8a - [\text{OH}^-]}{8}.$$

Следовательно, в момент времени  $t$   $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}] = a - x$  и  $[\text{OH}^-] = 8(a - x)$ , т.е. реагенты остаются в течение реакции в стехиометрических соотношениях. Запишем выражение для дифференциального уравнения:

$$v = \frac{dx}{dt} = 8k(a - x)^2, \quad (5)$$

которое после интегрирования принимает вид:

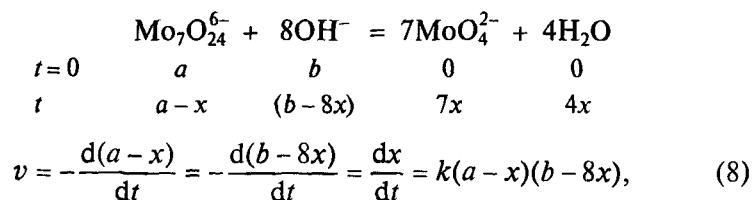
$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = 8kt. \quad (6)$$

Отметим, что уравнение (6) имеет идентичную форму с уравнением реакции второго порядка с одним реагентом. Для нахождения константы скорости выразим  $k$  из уравнения (6):

$$k = \frac{x}{8ta(a-x)}. \quad (7)$$

Подставляя численные значения  $a = 6,25 \cdot 10^{-4}$  М,  $t = 40 \cdot 10^{-3}$  с,  $a-x = 2,31 \cdot 10^{-4}$  М в формулу (7), получим  $k = 8,5 \cdot 10^3$  л · моль<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup>. Эта величина отличается примерно на 15 % от рассчитанного ранее значения  $k$  (в задании а);

в)  $a \neq b$



так как по-прежнему рассматриваем реакцию второго порядка, причем порядок по каждому веществу равен 1.

После разделения переменных

$$\frac{dx}{(a-x)(b-8x)} = kdt \quad (9)$$

левую часть уравнения (9) разлагаем на элементарные дроби:

$$\frac{1}{(a-x)(b-8x)} = \frac{A}{a-x} + \frac{B}{b-8x}$$

и после нахождения постоянных  $A = \frac{1}{b-8a}$  и  $B = -\frac{8}{b-8a}$  интегрируем уравнение (9). В конечном итоге получаем искомого кинетическое уравнение:

$$\frac{1}{b-a} \left[ \ln \frac{a(b-8x)}{b(a-x)} \right] = kt. \quad (10)$$

### Зависимость скорости реакции от температуры

**1.23. Задание:** необходимо определить при температуре 273 К константу скорости реакции, энергия активации которой равна 160 кДж · моль<sup>-1</sup>. С какой допустимой погрешностью следует осу-

ществить измерение температуры, чтобы получить значение константы скорости с точностью до 2 %?

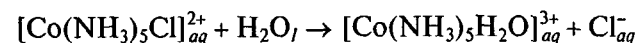
**Решение:** используем дифференциальную форму уравнения Аррениуса:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{dk}{kdt} = \frac{E_a}{RT^2} \Rightarrow \frac{dk}{k} = \frac{E_a}{RT^2} dT.$$

Переходя от бесконечно малых к конечным величинам (погрешностям), получим  $\frac{\Delta k}{k} = \frac{E_a}{RT^2} \Delta T$  или  $\Delta T = \frac{\Delta k}{k} \frac{RT^2}{E_a}$ . Подставим численные значения всех величин, согласно условию:

$$\Delta T = \frac{0,02 \cdot 8,314 \cdot 273^2}{1,6 \cdot 10^5} \approx 0,08 \text{ К.}$$

**1.24. Для реакции**



получено следующее кинетическое уравнение

$$\ln [k, (\text{мин}^{-1})] = 31,330 - \frac{11067}{T}.$$

**Задание:** а) определите энергию активации  $E_a$  и частотный фактор  $A$  этой реакции;

б) сравните значения времен полупревращения  $t_{1/2}$  при температуре 25 °С и 30 °С;

в) оцените температуру, при которой скорость реакции удваивается по сравнению с ее значением при 25 °С.

**Решение:** а) уравнение Аррениуса  $k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$  прологарифмируем  $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$  и сравним с уравнением в условии примера, откуда следует:

$$\ln A = 31,330 \Rightarrow A = 4,04 \cdot 10^{13} \text{ мин}^{-1} = 6,73 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}.$$

$$-\frac{E_a}{RT} = -\frac{11067}{T} \Rightarrow E_a = 8,314 \cdot 11067 \cdot 10^{-3} = 92,02 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1};$$

б) из размерности константы скорости можно сделать вывод: речь идет о реакции первого порядка. Следовательно, вначале найдем значения констант скорости при указанных температурах:

$$25^\circ\text{C}, \ln k_1 = -\frac{11067}{298,15} + 31,330 = -5,789;$$

$$k_1 = 3,06 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1} = 5,10 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}.$$

$$30\text{ }^\circ\text{C}, \ln k_2 = -\frac{11067}{303,15} + 31,330 = -5,177;$$

$$k_2 = 5,65 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1} = 9,41 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1},$$

а затем времена полупревращения, соответствующие этим температурам:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}; \quad t_{1/2(25\text{ }^\circ\text{C})} = \frac{0,693}{5,1 \cdot 10^{-5}} = 1,36 \cdot 10^4 \text{ с};$$

$$t_{1/2(30\text{ }^\circ\text{C})} = \frac{0,693}{9,41 \cdot 10^{-5}} = 7,37 \cdot 10^3 \text{ с}.$$

$$\frac{t_{1/2(25\text{ }^\circ\text{C})}}{t_{1/2(30\text{ }^\circ\text{C})}} = \frac{1,36 \cdot 10^4}{7,37 \cdot 10^3} = 1,85;$$

в) выразим температуру из приведенного в условии уравнения:

$$T = \frac{-11067}{\ln[k] - 31,330}.$$

Поскольку скорость реакции удваивается, необходимо в этом соотношении использовать значение  $k_3 = 2k_1$ . После подстановки численных значений получим выражение

$$T = \frac{-11067}{\ln[2 \cdot (3,06 \cdot 10^{-3})] - 31,330} = 303,82 \text{ К} = 30,67\text{ }^\circ\text{C}.$$

**1.25.** Для реакции в газовой фазе  $A \rightarrow B + C$  измеряют начальную скорость при различных температурах. Исходная концентрация вещества  $A$  равна:  $[A]_0 = 5,8 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ :

$\Theta, \text{ }^\circ\text{C}$ .....	502	527	547	567
$v_0, \text{ м} \cdot \text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .....	6,5	18,0	38,0	78,0

*Задание:* а) установите, применимо ли для этой реакции уравнение Аррениуса;

б) вычислите параметры уравнения Аррениуса, предэкспоненциальный множитель  $A$  и энергию активации  $E_a$ , если известно, что реакция имеет первый порядок.

*Решение:* а) зная, что реакция имеет первый порядок, запишем кинетический закон:  $v_0 = k[A]_0$  или  $k = v_0/[A]_0$ . На основании опытных данных по этому соотношению легко найти значения константы скорости для каждой температуры. Чтобы ответить на поставленный вопрос, используем уравнение Аррениуса в полулогарифмической форме:  $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R(1/T)}$ . Необходимые для построения

графика данные в координатах Аррениуса  $\left(\ln k, \frac{1}{T}\right)$  приведены ниже:

$T, \text{ К}$ .....	775	800	820	840
$(1/T) \cdot 10^3$ .....	1,29	1,25	1,22	1,19
$k, \text{ с}^{-1}$ .....	1,12	3,10	6,55	13,45
$\ln k$ .....	0,11	1,13	1,88	2,60

Строя зависимость Аррениуса, получаем прямую линию, что свидетельствует о применимости этого уравнения для данной реакции;

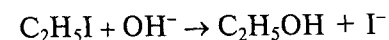
б) теперь найдем параметры уравнения Аррениуса:

$$\ln k = 32,2 - \frac{24900}{T} = \ln A - \frac{E_a}{RT};$$

откуда  $A \approx 10^{14} \text{ с}^{-1}$  и  $E_a \approx 207 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

Обратим внимание: отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен  $\ln A$ ; тангенс угла наклона прямой  $\text{tg } \alpha = -\frac{E_a}{R}$ .

### 1.26. При изучении реакции



были измерены времена полупревращения для различных концентраций реагентов  $C_0$  при температуре 298 К:

$C_0, \text{ М}$ .....	0,010	0,025	0,050	0,075	0,100
$t_{1/2}, \text{ мин}$ .....	1110	445	220	150	110

*Задание:* а) покажите, что эти результаты отвечают кинетике второго порядка. Найдите значение константы скорости реакции при 298 К;

б) вычислите константу скорости реакции при температуре 60 °С и определите время полупревращения при этой температуре для начальной концентрации реагентов, равной 0,05 М, если известно значение энергии активации,  $E_a = 89 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

*Решение:* а) если реакция имеет второй порядок и начальные концентрации реагентов одинаковы, дифференциальное и интегральное кинетические уравнения имеют вид:  $v = -\frac{dC}{dt} = kC^2$  и

$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt$ . Время полупревращения определяется соотношением

$$t_{1/2} = \frac{1}{kC_0} \text{ или } C_0 t_{1/2} = \frac{1}{k} = \text{const.}$$

На основании приведенных выше данных легко убедиться, что произведение  $C_0 t_{1/2}$  является постоянной величиной, т.е. данная реакция имеет общий второй порядок.

Находим теперь значение константы скорости при температуре 298 К:



$$k = \frac{1}{C_0 t_{1/2}} = 9,0 \cdot 10^{-2} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1};$$

б) для определения константы скорости при температуре  $60^\circ\text{C} = 333 \text{ K}$  воспользуемся уравнением Аррениуса в следующей форме:

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Rightarrow \ln k_{T_2} = \ln k_{T_1} + \frac{E_a}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \ln k_{333} = \ln 9,0 \cdot 10^{-2} + \frac{89 \cdot 10^3}{8,314} \left( \frac{333 - 298}{333 \cdot 298} \right) = 1,368 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow k_{333} = 3,93 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}; t_{1/2} = \frac{1}{k C_0} = \frac{1}{3,93 \cdot 0,05} = 5,1 \text{ мин.}$$

**1.27.** Разложение сложного органического соединения подчиняется кинетике первого порядка. Значения константы скорости приведены ниже:

$\Theta, ^\circ\text{C}$ .....	35	40,0	45,0	50,0	54,0	57,0	61,2
$k \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$ .....	1,82	3,85	7,90	16,40	27,40	40,00	73,80

*Задание:* определите параметры уравнения Аррениуса.

*Решение:* запишем уравнение Аррениуса в двух формах:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{и} \quad \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}.$$

Строя зависимость в координатах  $\ln k = f(1/T)$ , в случае получения прямой линии по угловому коэффициенту прямой находим  $-E_a/R$  и по отрезку, отсекаемому на оси ординат,  $\ln A$ . Напишем необходимые величины:

$\Theta, ^\circ\text{C}$ .....	35,0	40,0	45,0	50,0	54,0	57,0	61,2
$T, \text{K}$ .....	308,0	313,0	318,0	323,0	327,0	330,0	334,2
$(1/T) \cdot 10^3 \dots$	3,246	3,195	3,145	3,096	3,058	3,030	2,992
$k \cdot 10^4$ .....	1,82	3,85	7,90	16,40	27,40	40,00	73,80
$\ln k$ .....	-8,611	-7,862	-7,143	-6,413	-5,900	-5,521	-4,909

После построения графической зависимости находим, что тангенс угла наклона прямой равен  $-14,57 \cdot 10^3$ , откуда  $E_a = -R \tan \alpha = 14,57 \cdot 10^3 \cdot 8,314 = 121,0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен 38,68, т.е.  $\ln A = 38,68$ ;  $A = 6,3 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}$ .

**1.28.** Некоторая реакция протекает при температуре  $20^\circ\text{C}$  за 24 ч, а при  $40^\circ\text{C}$  — за 4 ч.

*Задание:* оцените время протекания реакции при температуре  $60^\circ\text{C}$ , полагая, что время реакции обратно пропорционально константе скорости.

*Решение:* используем интегральную форму уравнения Аррениуса:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

откуда выразим энергию активации

$$E_a = R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}.$$

Поскольку по условию  $\frac{k_2}{k_1} = \frac{t_1}{t_2}$ , после подстановки численных значений получим

$$E_a = 8,314 \frac{293 \cdot 313}{313 - 293} \ln \frac{24}{4} = 68 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Зная  $E_a$ , используем снова уравнение Аррениуса при температуре  $60^\circ\text{C}$  для нахождения константы скорости  $k_3$ :

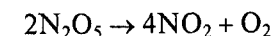
$$\ln \frac{k_3}{k_1} = \frac{E_a}{R} \frac{T_3 - T_1}{T_1 T_3} = \frac{6,8 \cdot 10^4 (333 - 293)}{8,314 \cdot 293 \cdot 333} = 3,3.$$

Осуществив снова замену отношения констант скорости на отношение времен протекания реакции при разных температурах, находим:

$$\frac{k_3}{k_1} = \frac{t_1}{t_3} = 27; \quad t_3 = \frac{t_1}{27} = 0,9 \text{ ч} = 54 \text{ мин.}$$

## ЗАДАЧИ

1. Для газофазной реакции

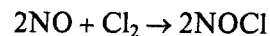


скорость при температуре  $55^\circ\text{C}$  равна  $0,75 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Получите численные значения скорости расходования и скорости образования  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_2$  через изменения их концентраций.

2. Реакция разложения озона  $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$  протекает в объеме, равном 2 л, и характеризуется скоростью расходования озона  $-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Найдите:

- а) значение скорости процесса в целом;  
 б) скорость образования кислорода;  
 в) скорость реакции, выраженную через  $d\xi/dt$ .

3. Изучение газофазной реакции при постоянной температуре



позволило получить следующие экспериментальные данные:

	Опыт 1	Опыт 2	Опыт 3
Начальные $P_{0(\text{NO})}$ , атм .....	0,50	1,0	0,50
Начальные $P_{0(\text{Cl}_2)}$ , атм .....	0,50	1,0	1,0
Начальные $\nu_0$ , атм · с <sup>-1</sup> .....	$5,1 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$

А. Получите кинетическое уравнение скорости данной реакции.

Б. Укажите порядок реакции по веществам и в целом.

В. Определите значение константы скорости.

4. Для реакции типа  $2\text{A} + 3\text{B} \rightarrow \text{P}_1 + \text{P}_2$  при одинаковой температуре получены следующие опытные данные:

	Опыт 1	Опыт 2	Опыт 3
$[\text{A}]_0$ , М .....	0,10	0,20	0,20
$[\text{B}]_0$ , М .....	0,10	0,10	0,20
$\nu_0$ , моль(А) · л <sup>-1</sup> · с <sup>-1</sup> .....	0,10	0,40	0,40

А. Установите кинетическое уравнение скорости реакции.

Б. Укажите порядок реакции по веществам и в целом.

В. Вычислите значение константы скорости и скорость самой реакции для текущих концентраций  $[\text{A}] = 0,30$  М и  $[\text{B}] = 0,30$  М.

5. При изучении газофазной реакции  $2\text{NO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  получена серия экспериментальных данных для одинаковой температуры:

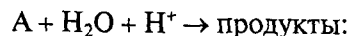
	Опыт 1	Опыт 2	Опыт 3
$[\text{NO}]_0$ , М .....	0,60	1,20	1,20
$[\text{H}_2]_0$ , М .....	0,37	0,37	0,74
$\nu_0$ , моль · л <sup>-1</sup> · мин <sup>-1</sup> .....	0,18	0,72	1,44

А. Найдите кинетическое уравнение скорости для данной реакции;

Б. Покажите, какой порядок имеет реакция по веществам и в целом.

В. Определите значение константы скорости.

6. Для реакции, протекающей в жидкой фазе



а) напишите кинетическое уравнение скорости;

б) какой вид примет это уравнение при условии, что  $[\text{H}_2\text{O}] \gg [\text{A}]$  и  $[\text{H}^+] = \text{const}$ ;

в) вычислите значение константы скорости  $k$ , зная, что  $[\text{H}_2\text{O}] = 55,5$  М,  $[\text{H}^+] = 0,10$  М и кажущаяся константа скорости  $k' = 1,00 \cdot 10^{-5}$  с<sup>-1</sup>.

7. Установлено, что жидкофазная реакция  $\text{A} \rightarrow \text{B} + \text{C}$  имеет нулевой порядок:

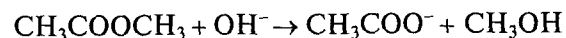
А. Напишите интегральное кинетическое уравнение скорости реакции.

Б. Через какой промежуток времени прореагирует половина исходного вещества, если известны  $[\text{A}]_0 = 1,0$  М и константа скорости,  $k = 0,05$  моль · л<sup>-1</sup> · мин<sup>-1</sup>?

В. Сколько времени необходимо, чтобы исходное вещество израсходовалось практически полностью?

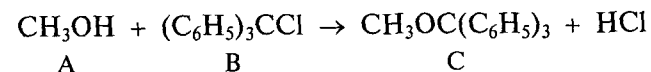
8. Газообразный циклобутен изомеризуется в бутадиев по реакции первого порядка с константой скорости  $k = 3,3 \cdot 10^{-4}$  с<sup>-1</sup> при 153 °С. Вычислите время, необходимое для изомеризации циклобутена на 40 % при этой температуре.

9. Гидролиз метилацетата в щелочной среде



протекает как реакция второго порядка с константой скорости  $k = 0,137$  л · моль<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup> при 25 °С. Рассчитайте время, в течение которого 5 % метилацетата гидролизуеться при этой температуре.

10. При изучении реакции



в бензольном растворе, содержащем 0,1 М пиридина, получены следующие опытные данные для 25 °С:

$[\text{A}]_0$ , М	$[\text{B}]_0$ , М	$[\text{C}]_0$ , М	$\Delta t$ , мин	$[\text{C}]$ , М
0,10	0,05	0,00	25,0	0,0033
0,10	0,10	0,00	15,0	0,0039
0,20	0,10	0,00	7,5	0,0077

А. Получите интегральное кинетическое уравнение на основании приведенных данных.

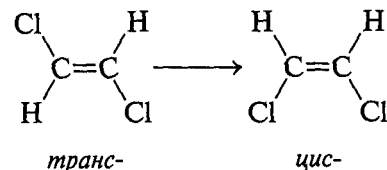
Б. Вычислите среднее значение константы скорости.

11. При изучении реакции разложения аммиака получены экспериментальные данные:

$t$ , с .....	0	1	2
$[\text{NH}_3]$ , М .....	2,000	1,993	1,987

Определите порядок реакции и найдите среднее значение ее константы скорости.

12. Для реакции изомеризации дихлорэтилена

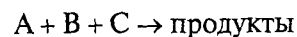


получены следующие экспериментальные данные:

$t$ , мин .....	0	10	20	30
Число моль транс- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ .....	1,00	0,90	0,81	0,73

Установите порядок реакции и вычислите значение ее константы скорости. Через какое время изомеризуется 50 % транс-дихлорэтилена?

13. Экспериментально показано, что реакция



имеет нулевой порядок по реагенту А. В первом опыте при начальных концентрациях  $[A]_0 = 0,2$  М,  $[B]_0 = 0,4$  М и  $[C]_0 = 0,6$  М установлено, что концентрация реагента А в растворе уменьшается практически до нуля в течение 5 мин. Во втором опыте был приготовлен раствор, содержащий начальные концентрации  $[A]_0 = 0,03$  М,  $[B]_0 = 0,4$  М и  $[C]_0 = 0,6$  М. Вычислите время, необходимое для полного расходования вещества А в этом опыте.

14. Для реакции автоокисления толуола в уксуснокислой среде при температуре 88 °С в присутствии постоянной концентрации Со(III) были получены следующие данные:

$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3]$ , М .....	0,282	0,229	0,200	0,168	0,130
$t$ , мин .....	104	143	192	252	321

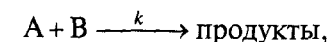
Найдите порядок этой реакции и определите значение константы скорости.

15. При изучении реакции между озоном и сульфидом углерода при температуре 29,3 °С в присутствии избытка  $\text{CS}_2$  были получены следующие опытные данные:

$t$ , мин .....	0,0	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0
$P_{\text{O}_3}$ , торр .....	1,76	1,04	0,79	0,52	0,37	0,29

Покажите, что эта реакция имеет второй порядок по отношению к озону. Вычислите значение кажущейся константы скорости реакции второго порядка.

16. Для реакции



отвечающей третьему порядку, получены следующие экспериментальные данные:

$t$ , с .....	0	5	10
$C_A$ , М .....	0,750	0,700	0,665
$C_B$ , М .....	0,500	0,450	0,415

Определите значения  $m$  и  $n$  в кинетическом уравнении скорости

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^m C_B^n$$

и вычислите константу скорости этой реакции.

17. Константа скорости реакции разложения  $\text{N}_2\text{O}_5$  в тетрагидроуглероде при температуре 45 °С равна  $6,2 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ . Вычислите время, необходимое:

- для разложения 20 % 1 моль  $\text{N}_2\text{O}_5$  в 1 л раствора;
- для разложения 50 %  $\text{N}_2\text{O}_5$ , взятого в той же концентрации.

18. Реакция разложения в газовой фазе  $A \rightarrow B + C$  подчиняется кинетике первого порядка. Пусть  $P$  — общее давление в системе,  $P_0$  — начальное давление вещества А,  $p_A$  — парциальное давление А в момент времени  $t$ :

- установите соотношение между  $\frac{dP}{dt}$  и  $\frac{dp_A}{dt}$ ;
- получите интегральное кинетическое уравнение реакции в зависимости от  $P_0$  и  $P$ .

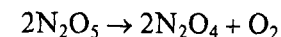
19. Для реакции  $A \rightarrow B + C$ , отвечающей кинетике второго порядка, установлено, что 75 % вещества А вступает в реакцию в течение 40 мин. Начальная концентрация А равна 0,1 М.

А. Определите константу скорости реакции при изучаемой температуре.

Б. Через какой промежуток времени 99 % реагента А превратятся в В и С?

20. Газофазная химическая реакция  $A \rightarrow nB$  имеет первый порядок. Выведите уравнение, связывающее общее давление в системе  $P_t$  с  $n$ ,  $P_{A(0)}$ ,  $k$  и  $t$ . Какой результат будет для  $n = 1$ ?

21. Для химической газофазной реакции

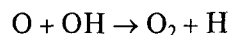


получены следующие экспериментальные данные:

$t, \text{ с}$ .....	0	1200	2400	3600	4800	6000
$P_{\text{N}_2\text{O}_5}, \text{ торр}$ .....	268,7	247,2	236,2	227,1	217,8	209,5
$t, \text{ с}$ .....	7200	8400	9600	10 800	12 000	13 200
$P_{\text{N}_2\text{O}_5}, \text{ торр}$ .....	201,8	193,2	185,8	178,1	164,9	152,4

На основании этих данных можно ли сделать вывод, что реакция имеет второй порядок? Ответ мотивируйте.

22. Для элементарной бимолекулярной газофазной реакции



константа скорости равна  $1,3 \cdot 10^{10} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Определите концентрацию атомов O через 1 мкс в случае, если:

- начальные концентрации  $[\text{O}]_0 = [\text{OH}]_0 = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ ;
- $[\text{O}]_0 = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ ;  $[\text{OH}]_0 = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ .

23\*. Один моль  $\text{NO}_2$  вводят в пустой сосуд емкостью 20 л при температуре  $227^\circ\text{C}$ . Порядок реакции диссоциации  $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$  равен 2. Найдите:

- начальное давление  $P_0$ , общее давление  $P_{1/2}$  ко времени полупревращения и общее давление  $P_t$  в конце реакции (для  $t \rightarrow \infty$ );
- соотношение в аналитическом виде между  $P_t$ ,  $P_0$ ,  $V$ ,  $k$  и  $t$ ;
- константу скорости при заданной температуре, если известно, что половина  $\text{NO}_2$  диссоциирует через 2 ч.

24\*. При изучении реакционной смеси получено дифференциальное кинетическое уравнение  $-\frac{dC}{dt} = kC^{1/2}$ :

- Получите интегральное уравнение.
- Каким образом можно показать графически, что опытные данные отвечают кинетике реакции данного (дробного) порядка?
- Выведите выражение для времени полупревращения и укажите размерность константы скорости в этом случае.

25. Увеличение начальной концентрации реактива вдвое вызывает удвоение времени полупревращения реакции. Определите порядок реакции по данному компоненту.

26. Период полураспада радия равен 1590 лет.

- Вычислите константу скорости реакции радиоактивного распада;
- Через какой промежуток времени  $\frac{3}{4}$  исходного количества радия распадается?

27. В процессе  $\beta$ -излучения  $1 \text{ г}^{99}\text{Mo}$  распадается до  $\frac{1}{8} \text{ г}$  за 200 ч. Определите значение периода полураспада  $^{99}\text{Mo}$ .

28. При исследовании методом меченых атомов в организм животных вводят соль, содержащую радиоактивный изотоп  $^{24}\text{Na}$  с периодом полураспада 14,8 ч. Вычислите время, в течение которого активность радиоактивного изотопа в организме животного уменьшится до 0,1 начальной дозы.

29. Для определения содержания воды в организме человека ( $m = 70 \text{ кг}$ ) вводят  $1 \text{ см}^3$  воды, содержащей тритий с удельной активностью  $9 \cdot 10^9 \text{ мин}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$ . Через некоторое время, необходимое для установления равновесия между водой, обогащенной тритием, и водой организма, отбирают  $1 \text{ см}^3$  плазмы крови, удельная активность которой равна  $1,8 \cdot 10^5 \text{ мин}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$ . Оцените содержание воды, %, в теле человека.

30. Образец урановой руды содержит  $0,277 \text{ г}^{206}\text{Pb}$  на каждые  $1,667 \text{ г}^{238}\text{U}$ . Каков возраст этой руды? Период полураспада  $^{238}\text{U}$  равен  $4,5 \cdot 10^9$  лет.

31. В настоящее время уран содержит изотопы  $^{238}\text{U}$  (99,28 %) и  $^{235}\text{U}$  (0,72 %) с периодом полураспада соответственно  $4,5 \cdot 10^9$  и  $7,1 \cdot 10^8$  лет. Определите, каким было естественное содержание каждого изотопа урана в момент образования Земли  $4,5$  млрд лет назад.

32. Атомная батарейка для часов использует в качестве источника энергии  $\beta$ -излучение  $^{147}\text{Pm}$  с периодом полураспада 2,62 г. Через какой промежуток времени скорость  $\beta$ -излучения уменьшится до 10 % от ее начальной величины?

33. Образец дерева из саркофага древней египетской мумии показывает удельную активность радиоактивного изотопа  $^{14}\text{C}$ , равную  $9,4 \text{ мин}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$ . Определите возраст этого саркофага, если удельная активность  $^{14}\text{C}$  в воздухе равна  $15,3 \pm 0,1 \text{ мин}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$ , период полураспада углерода-14 равен 5570 лет.

34. Реактор содержит  $0,025 \text{ г}$  радона, период полураспада которого равен 3,82 сут. Определите содержание радона, %, в реакторе через 14 сут.

35. Для реакции изомеризации в жидкой фазе  $\alpha$ -маноза  $\rightarrow \beta$ -маноза получены данные:

$t, \text{ с}$ ....	0	900	2700	4500	6300	8100	10 500	12 900	15 600	18 000	$\infty$
$S$ .....	3,55	3,90	4,85	5,70	6,25	6,95	7,80	8,65	9,50	10,15	19,3

Здесь  $S$  — величина, пропорциональная концентрации  $\beta$ -манозы, измерена в поляриметре.

Покажите, что эта реакция имеет первый порядок. Вычислите значения константы скорости и средней продолжительности жизни молекул.

36. На основании опытных данных скорости разложения ацетальдегида:

$\frac{dP_{\text{CH}_3\text{CHO}}}{dt}$ , торр · с <sup>-1</sup> .....	0,1422	0,1248	0,1123	0,0983	0,0857
$\xi$ .....	0,000	0,050	0,100	0,150	0,200
$\frac{dP_{\text{CH}_3\text{CHO}}}{dt}$ , торр · с <sup>-1</sup> .....	0,0782	0,0718	0,0625	0,0518	0,0445
$\xi$ .....	0,250	0,300	0,350	0,400	0,450

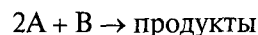
Определите порядок реакции  $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow$  продукты.

37\*. Для реакции разложения муравьиной кислоты при температуре 50 °С получены следующие данные:

$t$ , с .....	0	60	120	240	360	480	660	840
$\xi$ .....	0,000	0,120	0,223	0,390	0,521	0,623	0,735	0,810

Найдите порядок реакции и вычислите значение константы скорости.

38. Для реакции типа



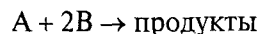
были определены опытные значения начальных скоростей в зависимости от начальных концентраций реагентов (табл. 1.6)

Таблица 1.6

Опыт	$[A]_0$ , М	$[B]_0$ , М	$-[d[B]/dt]_0$ , моль · л <sup>-1</sup> · с <sup>-1</sup>
1	0,10	0,10	0,25
2	0,20	0,10	0,50
3	0,10	0,20	0,25

Определите порядок реакции по каждому компоненту.

39. Для реакции типа



скорость уменьшается вдвое при увеличении концентрации А в два раза. Чему равен порядок реакции по веществу А?

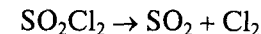
40. Определите порядок реакции димеризации



используя опытные данные:

$t$ , с .....	0	3600	7200	12 900	19 500	33 900
$\xi$ .....	1,00	0,909	0,833	0,735	0,678	0,527
$t$ , с .....	56 520	64 800	72 720	81 840	91 080	
$\xi$ .....	0,391	0,353	0,334	0,315	0,297	

41. Для газовой реакции



при температуре 279,2 °С получены опытные данные по зависимости общего давления в системе от времени:

$t$ , с .....	204	942	1686	2466	3270	4098	4944
$P_t$ , торр .....	325	335	345	355	365	375	385
$t$ , с .....	5778	6642	7500	8400	9354	10308	$\infty$
$P_t$ , торр .....	395	405	415	425	435	445	594,2

Установите порядок реакции и вычислите значение константы скорости.

42. Для газовой реакции разложения  $\text{N}_2\text{O}$  при 1030 К получены экспериментальные результаты по зависимости времени полупревращения от начального давления  $\text{N}_2\text{O}$ :

$t_{1/2}$ , с .....	212	255	470	860
$P_{0(\text{N}_2\text{O})}$ , торр .....	360	290	139	52,5

Определите порядок реакции и найдите значение константы скорости.

43. Для газовой реакции между  $\text{NO}$  и  $\text{H}_2$  при 1100 К получены опытные данные времени полупревращения в зависимости от начального давления реагентов при условии, что  $P_{0(\text{NO})} = P_{0(\text{H}_2)}$ . Найдите общий порядок реакции.

$t_{1/2}$ , с .....	81	102	140	224
$P_0$ , торр .....	354	341	288	202

44\*. При изучении реакции типа  $aA + bB \rightarrow cC + dD$  используют начальную смесь, содержащую  $x$  М вещества А и  $y$  М вещества В, и определяют скорость реакции  $v$  для данной температуры. Отмечено, что при увеличении начальных концентраций  $x$  и  $y$  вдвое скорость реакции возрастает в 2,83 раза. Напротив, при удвоении начальной концентрации только вещества А скорость реакции увеличивается в 2 раза.

А. Чему равен общий порядок реакции? Напишите кинетическое уравнение.

Б. Установлено, что при использовании вещества В в очень большом избытке, половина вещества А реагирует за 25 мин. Оцените значение кажущейся константы скорости при рассматриваемой температуре.

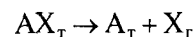
Таблица 1.8

45\*. Для определения порядка реакции  $A^{3-} + 5OH^- \rightarrow A(OH)_5^{8-}$  измеряют значения pH раствора в зависимости от времени, используя стехиометрическое соотношение реагентов:

$t \cdot 10^3, c$ .....	0	5	15	30
pH .....	10,21	10,06	9,76	9,30

Покажите, что эта реакция имеет первый порядок. (Можно пренебречь концентрацией ионов  $[OH^-]$ , образующихся из  $H_2O$ .)

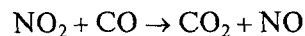
46. При изучении гетерогенной химической реакции



измеряли объем образующегося продукта X в зависимости от времени, поддерживая постоянной температуру реакционной смеси. Определите порядок этой реакции.

$t, \text{ мин}$ .....	0	6	10	14	20	28	$\infty$
$V, \text{ см}^3$ .....	0,0	20,3	28,4	35,6	43,8	52,0	73,1

47\*. Для определения порядка газовой реакции



проведены три опыта при одинаковой температуре в закрытом сосуде объемом 10 л. В сосуд последовательно вводили известные количества CO и  $NO_2$ , затем измеряли начальную скорость реакции  $v_0$ . Полученные результаты представлены в табл. 1.7.

Таблица 1.7

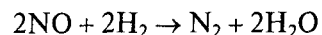
Опыт	Количество моль $NO_2$	Количество моль CO	$v_0, \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$
1	0,1	0,03	$0,6 \cdot 10^{-2}$
2	0,1	0,06	$1,2 \cdot 10^{-2}$
3	0,3	0,03	$1,8 \cdot 10^{-2}$

А. Установите порядок реакции по  $NO_2$  и CO, получите кинетическое уравнение.

Б. Вычислите начальную скорость реакции при той же температуре, если смешивают  $2 \cdot 10^{-2}$  моль  $NO_2$  с  $0,3 \cdot 10^{-2}$  моль CO.

В. Рассчитайте количества  $CO_2$  и NO в смеси через 5 ч, если используют эквимольную смесь  $NO_2$  и CO:  $10^{-2}$  моль.

48. Для реакции

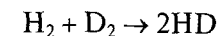


при определенной температуре получены следующие экспериментальные результаты (табл. 1.8)

$P_{H_2}, \text{ торр}$	$P_{NO}, \text{ торр}$	$v$	$P_{H_2}, \text{ торр}$	$P_{NO}, \text{ торр}$	$v$
289	400	0,160	400	359	0,150
205	400	0,110	400	300	0,103
147	400	0,079	400	152	0,025

Определите порядок реакции по каждому веществу и получите кинетическое уравнение реакции.

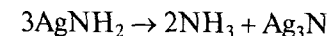
49. Найдите порядок газовой реакции



при температуре  $735^\circ C$  на основании следующих данных:

$P_0, \text{ торр}$ .....	4	8
$t_{1/2}, c$ .....	196	136

50. Для определения порядка реакции разложения амида серебра



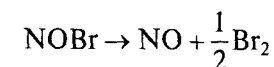
провели три опыта с различными начальными концентрациями  $AgNH_2$ , измеряя в каждом опыте времена полупревращения  $t_{1/2}$  и превращения на четверть  $t_{1/4}$ . Получены следующие результаты (табл. 1.9)

Таблица 1.9

$C_0, M$	$t_{1/2}, \text{ ч}$	$t_{1/4}, \text{ ч}$
1,00	15	7
0,66	34	16
0,50	60	28

Установите порядок реакции, протекающей по простому механизму.

51. Получены опытные данные при температуре  $527^\circ C$  для следующей газовой реакции:



$P_0, \text{ торр}$ .....	50	100	200	300	400
$t_{1/2}, c$ .....	1780	890	445	297	223

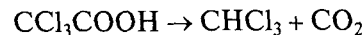
А. Определите порядок этой реакции.

Б. Вычислите значение константы скорости при температуре  $527^\circ C$ .

52\*. Изучают реакцию диссоциации  $A \rightarrow B + C + D + \dots$ , порядок которой равен  $n$  ( $n \neq 1$ ). Обозначим через  $v$  — скорость реакции,  $k$  — константу скорости,  $[A]_0$  — начальную концентрацию вещества  $A$ ,  $t$  — время.

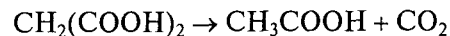
- А. Получите уравнение, связывающее скорость  $v$  с  $k$ ,  $n$ ,  $t$  и  $[A]_0$ .  
 Б. При каких условиях это соотношение является линейным?  
 В. Укажите способ графического определения скорости реакции  $v_0$  в начальный момент времени (при выполнении пункта б).

53. При изучении химической реакции



получены значения константы скорости при двух значениях температуры:  $k_1 = 6,7 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$  для  $25^\circ\text{C}$  и  $k_2 = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$  для  $45^\circ\text{C}$ . Определите энергию активации этой реакции.

54. При изучении термического разложения малоновой кислоты в газовой фазе

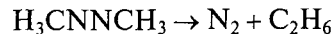


были получены следующие экспериментальные данные констант скорости реакции:

$\Theta, ^\circ\text{C}$ .....	153,6	153,2	143,5	142,3	136,4	134,2	133,6	129,4	125,9
$k \cdot 10^3, \text{ с}^{-1}$ ....	1,083	1,045	0,410	0,367	0,208	0,169	0,160	0,107	0,0763

Найдите энергию активации данной реакции.

55. Изучение газофазной реакции термического разложения азометана (А)



позволило получить следующие опытные данные.

При  $\Theta = 284,2^\circ\text{C}$ :

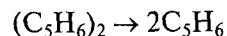
$t, \text{ с}$ .....	0	600	1200	1980	2760	3900
$P_A, \text{ торр}$ .....	430,8	371,8	313,6	251,9	205,2	155,1

При  $\Theta = 320,4^\circ\text{C}$ :

$t, \text{ с}$ .....	0	180	360	540	720	1020	1500
$P_A, \text{ торр}$ .....	212,3	161,7	130,3	102,0	80,6	55,5	31,5

Определите параметры уравнения Аррениуса для этой реакции.

56. Для реакции диссоциации дициклопентадиена

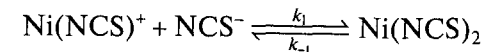


методом газовой хроматографии получены следующие данные:

$\Theta, ^\circ\text{C}$ .....	170,0	180,1	185,2	189,9
$k \cdot 10^4, \text{ с}^{-1}$ .....	1,92	4,61	7,10	10,52

- А. Вычислите энергию активации прямой реакции.  
 Б. Определите энергию активации обратного процесса, если внутренняя энергия изучаемой реакции,  $\Delta_r U^0 = -545 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

57. При изучении реакционной системы

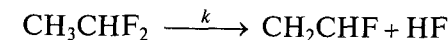


получены следующие значения констант скорости прямой и обратной реакций для различных температур:

$\Theta, ^\circ\text{C}$ .....	19,7	25,0	30,0	33,5
$k_1 \cdot 10^{-5}, \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{с}^{-1}$ .....	0,66	1,40	2,21	3,32
$k_{-1}, \text{ с}^{-1}$ .....	27	73	82	91

- А. Найдите энергии активации прямой и обратной реакций.  
 Б. Вычислите значение изменения внутренней энергии прямого процесса.

58. Для реакции

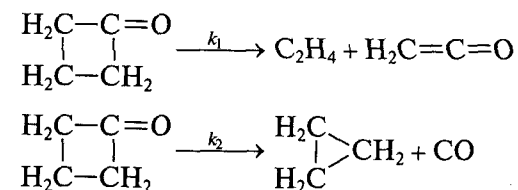


получены значения констант скорости при различных температурах:

$k \cdot 10^7, \text{ с}^{-1}$ ....	7,9	26,0	52,0	58,0	69,0	230,0	250,0	620,0	1400,0	1700,0
$\Theta, ^\circ\text{C}$ .....	429	447	460	462	463	483	487	507	521	522

Определите энергию активации прямой реакции.

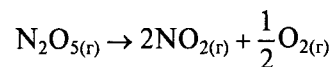
59. Термическое разложение циклобутанона приводит к образованию смеси продуктов, согласно реакциям:



На основании полученных значений констант скорости обеих реакций при нескольких температурах вычислите энергии активации указанных реакций.

$k_1 \cdot 10^4, \text{ с}^{-1}$ .....	4,6	7,2	14,5	39,8	67,5
$\Theta, ^\circ\text{C}$ .....	361	371	383	396	406
$k_2 \cdot 10^6, \text{ с}^{-1}$ .....	2,6	6,0	11,5	30,2	53,7
$\Theta, ^\circ\text{C}$ .....	360	372	383	396	406

60. Для реакции диссоциации пентоксида азота



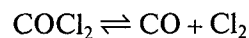
были найдены значения констант скорости при различных температурах:

$\Theta, ^\circ\text{C}$ .....	0	15	25	35	45
$k \cdot 10^3, \text{c}^{-1}$ .....	0,05	0,62	2,03	9,08	25,90

А. Вычислите энергию активации данной реакции.

Б. С какой допустимой погрешностью необходимо измерить температуру, чтобы получить значение константы скорости с точностью до 1 % при 45 °С?

61. При изучении реакции

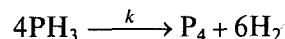


найден: значение изменения внутренней энергии,  $\Delta_r U^0 = 103,1 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$ , и температурная зависимость константы скорости прямой реакции

$$\lg [k, \text{мин}^{-1}] = -\frac{11420}{T} + 15,154.$$

Определите значения энергий активации прямой и обратной реакций.

62. При диссоциации фосфина в газовой фазе



получена следующая зависимость константы скорости от температуры:

$$\lg k = 12,1 - \frac{18960}{T} + 2 \lg T.$$

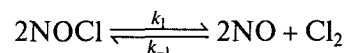
Найдите значение энергии активации этой реакции при 700 °С.

63\*. Для реакционной системы  $\text{A} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{B} + \text{C}$  найдено, что энергия активации прямой реакции равна 40 кДж · моль<sup>-1</sup>.

А. Каким образом изменится скорость прямой реакции при увеличении температуры от 25 до 100 °С?

Б. Покажите, что для обратной реакции (образования вещества А из В и С) скорость при температуре 100 °С существенно выше, чем ее скорость при 25 °С, если известно, что энтальпия прямой реакции равна 200 кДж · моль<sup>-1</sup>.

64\*. При изучении равновесия реакции



получены данные по зависимости константы скорости  $k_1$  от температуры при  $P = 1 \text{ атм}$

$\Theta, ^\circ\text{C}$ .....	150	180	200	250
$k_1, \text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .....	3,7	23,7	76,2	1050

и зависимость константы равновесия от температуры

$$\lg K = -\frac{3860}{T} + 3,35 \lg T.$$

Вычислите значения энергий активации в обоих направлениях, зная, что оба процесса являются элементарными.

65. Константа скорости реакции первого порядка гидролиза  $\text{CH}_3\text{Cl}$  в воде равна  $3,32 \cdot 10^{-10} \text{ с}^{-1}$  при температуре 25 °С и  $3,13 \cdot 10^{-9} \text{ с}^{-1}$  при 40 °С. Определите энергию активации данной реакции.

66. Для реакции второго порядка определены константа скорости при 800 °С:  $k = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  и энергия активации  $E_a = 45 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Вычислите константу скорости при 875 °С.

67. Реакция разложения оксида этилена на  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}$  имеет первый порядок, и зависимость константы скорости от температуры выражается соотношением:

$$\lg [k (\text{с}^{-1})] = 14,34 - \frac{1,25 \cdot 10^4}{T}.$$

Чему равна энергия активации этой реакции? Найдите значение константы скорости при температуре 670 К.

68. При изучении газофазной реакции первого порядка разложения  $\text{N}_2\text{O}_4$  на  $\text{NO}_2$  получены значения константы скорости при 1 °С  $k = 4,5 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$  и энергии активации  $E_a = 58 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . При какой температуре  $k = 1,0 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ ?

69. Вычислите значение энергии активации, при которой температурный коэффициент скорости в интервале температур от 27 °С до 37 °С равен 2,5.

70. Определите, на сколько градусов необходимо повысить температуру реакции, чтобы ее скорость увеличилась в 10 и 100 раз, полагая, что температурный коэффициент равен 3.

71. При изучении реакции второго порядка разложения ацетальдегида в температурном интервале 700–1000 К были получены следующие экспериментальные результаты:

$T, \text{K}$ .....	700	730	760	790	810	840	910	1000
$k, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .....	0,011	0,035	0,105	0,343	0,789	2,170	20,000	145,000

Определите параметры уравнения Аррениуса: энергию активации и предэкспоненциальный множитель.



72. На основании опытных данных констант скорости при различных температурах найдите энергию активации и частотный фактор.

T, К.....	300	350	400	450	500
$k \cdot 10^6, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .....	7,9	30,0	79,0	170,0	320,0

73. Изучение кинетики разложения образца газообразного ацетальдегида при температуре 518 °С и начальном давлении 363 торр показало, что скорость равна 1,07 торр · с<sup>-1</sup> после вступления в реакцию 5 % исходного вещества и 0,76 торр · с<sup>-1</sup>, когда прореагировало 20 % ацетальдегида. Определите порядок данной реакции.

74. Для реакции разложения ацетальдегида при температуре 518 °С найдено, что время полупревращения равно 410 с при начальном давлении 363 торр и  $t_{1/2} = 880$  с при начальном давлении 169 торр. Установите порядок реакции.

75\*. Реакция второго порядка типа A + B → P протекает в растворе при начальных концентрациях  $[A]_0 = 0,050$  М и  $[B]_0 = 0,080$  М. Через 1 ч текущая концентрация A равна 0,020 М:

А. Вычислите константу скорости реакции.

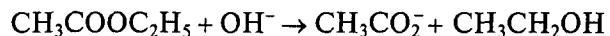
Б. Определите время полупревращения каждого из реагентов.

76. Укажите размерность констант скорости реакций второго и третьего порядков, если кинетический закон выражается:

а) через концентрации, М;

б) через давление, кПа.

77\*. Константа скорости реакции второго порядка



в растворе равна 0,11 л · моль<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup>. Смешивают этилацетат с щелочью при начальных концентрациях  $[\text{NaOH}]_0 = 0,050$  М и  $[\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2]_0 = 0,10$  М. Определите концентрации эфира и щелочи:

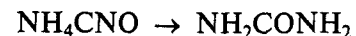
а) через 10 с;

б) через 10 мин.

78. Для реакции второго порядка  $2\text{A} \rightarrow \text{P}$  константа скорости равна  $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Вычислите время, в течение которого концентрация A уменьшится от 0,260 до 0,011 М.

79. При изучении разложения некоторого вещества установлено, что константа скорости реакции равна  $2,8 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  при температуре 30 °С и  $1,38 \cdot 10^{-2} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  при 50 °С. Найдите параметры уравнения Аррениуса для этой реакции.

80\*. Изучение кинетики реакции образования мочевины из цианата аммония



А

В

проводили путем растворения 22,9 л цианата аммония в избытке воды для получения 1 л раствора. Получены следующие данные:

t, мин .....	0	20	50	65	150
m(B), г .....	0	7,0	12,1	13,8	17,7

Определите:

а) порядок реакции;

б) массу цианата аммония, присутствующего в растворе через 300 мин.

81. Для реакции  $(\text{CH}_3)_3\text{CBr} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{COH} + \text{HBr}$  получены экспериментальные данные по зависимости текущей концентрации исходного вещества от времени:

t, ч .....	0,00	3,15	6,20	10,00	18,30	30,80
$[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}] \cdot 10^2, \text{ М} \dots$	10,39	8,96	7,76	6,39	3,53	2,07

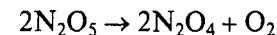
Найдите порядок реакции и вычислите константу скорости, а также концентрацию  $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$  через 43,8 ч.

82. При термическом разложении органического нитрила получены следующие данные:

$t \cdot 10^{-3}, \text{ с} \dots$	0	2	4	6	8	10	12	$\infty$
[нитрил], М.....	1,10	0,86	0,67	0,52	0,41	0,32	0,25	0,00

Определите порядок реакции и рассчитайте константу скорости.

83. Изучение реакции термического разложения в газовой фазе



позволило получить зависимость текущей концентрации  $\text{N}_2\text{O}_5$  от времени:

t, мин .....	0	1	2	3	4	5
$[\text{N}_2\text{O}_5], \text{ М} \dots$	1,000	0,705	0,497	0,349	0,246	0,173

Найдите порядок реакции, вычислите константу скорости и время полупревращения.

84. Оцените энергию активации реакции первого порядка, для которой получены значения констант скорости при различных температурах:

$\Theta, \text{ }^\circ\text{C} \dots$	0	20	40
$k \cdot 10^3, \text{ с}^{-1} \dots$	2,46	45,10	576,00

**85\***. При изучении состава жидкой фазы реакции типа  $2A \rightarrow B$  спектрофотометрическим методом получены следующие данные:

$t$ , мин	0	10	20	30	40	$\infty$
$[B]$ , М	0,000	0,089	0,153	0,200	0,230	0,312

Определите порядок реакции и вычислите значение константы скорости.

**86.** Изучение кинетики реакции изомеризации циклопропана в пропен проводили при  $500^\circ\text{C}$  в газовой фазе, измеряя конечное давление циклопропана в зависимости от времени при различных начальных давлениях. Результаты представлены ниже:

$P_0$ , торр	200	200	400	400	600	600
$t$ , с	100	200	100	200	100	200
$P$ , торр	186	173	373	347	559	520

Определите порядок реакции и значение константы скорости в этих условиях.

**87.** При изучении кинетики реакции между атомами кислорода и ароматическими углеводородами, например бензолом, получены следующие значения констант скорости:

$T$ , К	300,3	341,2	392,2
$k \cdot 10^{-7}$ , л · моль <sup>-1</sup> · с <sup>-1</sup>	1,44	3,03	6,90

Вычислите значения параметров уравнения Аррениуса этой реакции.

**88\***. Для реакции разложения иодоводорода при температуре  $508^\circ\text{C}$  определены времена полупревращения при различных начальных давлениях HI:  $t_{1/2} = 135$  мин для  $P_0 = 0,1$  атм и  $t_{1/2} = 13,5$  мин для  $P_0 = 1$  атм. Определите порядок реакции. Выразите значение константы скорости в единицах концентрации, а также в бар<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup> и см<sup>3</sup> · молек<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup>.

**89\***. Изучение кинетики реакции между пропиональдегидом и цианистой кислотой в водной среде при температуре  $25^\circ\text{C}$  позволило получить экспериментальные данные по зависимости текущих концентраций реагентов от времени:

$t$ , мин	2,78	5,33	8,17	15,23	19,80	$\infty$
$[HCN]$ , М	0,0990	0,0906	0,0830	0,0706	0,0653	0,0424
$[C_3H_7CHO]$ , М	0,0566	0,0482	0,0406	0,0282	0,0229	0

Определите порядок реакции и значение константы скорости.

**90\***. Исследование кинетики реакции



показало, что ее скорость не зависит от концентрации иона водорода в интервале рН от 4,0 до 6,0. При температуре  $25^\circ\text{C}$  и значении рН = 5,0 для начальных концентраций  $[H_2O_2]_0 = 0,0368\text{M}$  и  $[S_2O_3^{2-}]_0 = 0,0204\text{M}$  получены следующие опытные данные:

$t$ , мин	16	36	43	52
$[S_2O_3^{2-}]_0 \cdot 10^3$ , М	10,30	5,18	4,16	3,13

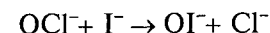
А. Найдите порядок реакции по веществам и в целом.  
Б. Вычислите значение константы скорости.

**91.** При изучении гидролиза  $(CH_2)_6C(Cl)CH_3$  в 80 %-м этаноле получены значения константы скорости при разных температурах:

$\theta$ , $^\circ\text{C}$	0	25	35	45
$k \cdot 10^3$ , с <sup>-1</sup>	0,0106	0,3190	0,9860	2,9200

Определите значения энергии активации и фактора частоты для этой реакции.

**92\***. Для реакции



на основании экспериментальных данных выведите кинетическое уравнение реакции и вычислите значение константы скорости (табл. 1.10).

Таблица 1.10

$[OCl^-]$ , М	$[I^-]$ , М	$[OH^-]$ , М	$(d[IO^-]/dt) \cdot 10^4$ , моль · л <sup>-1</sup> · с <sup>-1</sup>
0,0017	0,0017	1,0	1,75
0,0034	0,0017	1,0	3,50
0,0017	0,0034	1,0	3,50
0,0017	0,0017	0,5	3,50

**93.** Для реакции первого порядка известны значения энергии активации  $E_a = 104,6$  кДж · моль<sup>-1</sup> и частотного фактора  $A = 5 \cdot 10^{13}$  с<sup>-1</sup>. При какой температуре время полупревращения данной реакции будет равно:

- 1 мин;
- 30 сут?

**94\***. Растворы веществ А и В одинаковой концентрации смешивают в равных объемах. Через 1 ч установлено, что 75 % вещества А прореагировало. Какое количество вещества А (в %) останется в растворе через 2 ч непрореагировавшим, если реакция имеет:

- первый порядок по веществу А и нулевой — по В;
- первый порядок по А и В;
- нулевой порядок по А и В?

95. Радионуклид  $^{32}\text{P}$  имеет период полураспада 14,3 сут. Через какой промежуток времени останется только 1 % от взятого первоначально образца этого источника  $\beta$ -излучения?

96. Кинетика пиролиза диметила ртути отвечает реакции первого порядка.

$\Theta, ^\circ\text{C}$ .....	331,7	319,8	305,2
$t, \text{ мин}$ .....	120,0	330,0	840,0
% разложения .....	32,4	35,3	33,5

На основании полученных экспериментальных результатов оцените значение константы скорости разложения для каждой температуры. Найдите параметры уравнения Аррениуса: энергию активации и фактор частоты,  $A$ .

97. При изучении реакции пиролиза 1-бутена, приводящей к образованию в основном метана, получены следующие значения константы скорости для различных температур:

$\Theta, ^\circ\text{C}$ .....	493	509	514	522	541	546	555
$k \cdot 10^5, \text{ с}^{-1}$ .....	8,4	24,1	24,2	38,1	90,2	140,0	172,0

Оцените параметры уравнения Аррениуса:  $E_a$  и  $A$  этой реакции.

98. На основании температурной зависимости константы скорости реакции декарбонирования анионов замещенных карбоксильных кислот найдите параметры уравнения Аррениуса и вычислите значение константы скорости при  $70^\circ\text{C}$ .

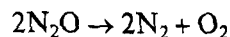
$\Theta, ^\circ\text{C}$ .....	20,07	36,87	50,03
$10^2 \cdot k, \text{ л} \cdot \text{ моль}^{-1} \cdot \text{ с}^{-1}$ .....	1,8	13,1	43,0

99. При изучении реакции омыления эфира  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{CH}_3\text{OH}$  установлено, что порядок реакции по каждому из исходных веществ равен 1, константа скорости равна  $0,137 \text{ л} \cdot \text{ моль}^{-1} \cdot \text{ с}^{-1}$  при  $25^\circ\text{C}$ :

а) определите время, в течение которого прореагирует 5 % эфира, если начальные концентрации в реакционной смеси  $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3]_0$  и  $[\text{OH}^-]_0$  равны  $C_0 = 0,100 \text{ М}$ ;

б) вычислите время, в течение которого вступят в реакцию 5 % эфира, если начальные концентрации реагентов равны:  $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3]_0 = C_1 = 0,100 \text{ М}$  и  $[\text{OH}^-]_0 = C_2 = 0,200 \text{ М}$ .

100\*. Реакцию разложения монооксида азота (II) в газовой фазе



предложено использовать для создания жизненной атмосферы в космических кораблях.

Кинетику этой реакции изучали, вводя в первоначально пустой сосуд постоянного объема определенное количество монооксида азота, измеряя общее давление в зависимости от времени (в приведенных ниже данных давление выражено в условных единицах):

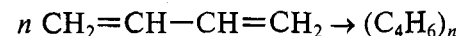
$t, \text{ мин}$ .....	0	12	25	45	90	300	540	900
$P$ при $T_1 = 793 \text{ К}$ ....	1,000	-	1,006	-	1,023	1,070	1,120	1,182
$P$ при $T_2 = 873 \text{ К}$ ....	1,000	1,062	1,120	1,195	1,314	-	-	-

А. Покажите, что при  $T_2 = 873 \text{ К}$  реакция имеет первый порядок, и вычислите константу скорости  $k_2$  при этой температуре.

Б. Определите энергию активации,  $E_a$ .

В. Сколько времени необходимо, чтобы половина  $\text{N}_2\text{O}$  разложилась при  $T_3 = 923 \text{ К}$ ?

101\*. Кинетика реакции полимеризации в газовой фазе бута-1,3-диена



изучалась в сосуде постоянного объема путем измерения уменьшения давления  $P$  газовой смеси в зависимости от времени.

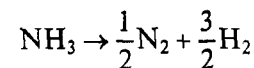
$t, \text{ мин}$ .....	0	10	61	136	400
$P$ (мм рт. ст.) при $\Theta_1 = 326^\circ\text{C}$ .....	632	591	483	423	364
$P$ (мм рт. ст.) при $\Theta_2 = 388^\circ\text{C}$ .....	720	519	401	380	365

А. Чему равна степень  $n$  полимеризации полимера?

Б. Определите порядок реакции и вычислите константы скорости при температурах  $\Theta_1$  и  $\Theta_2$ .

В. Найдите значение энергии активации реакции полимеризации.

102\*. При изучении кинетики реакции диссоциации аммиака



на вольфрамовой проволоке при температуре  $1100^\circ\text{C}$  в сосуде постоянного объема были получены следующие опытные данные:

$P_{0(\text{NH}_3)}, \text{ гПа}$ .....	349,0	171,0	76,3
$t_{1/2}, \text{ с}$ .....	456	222	102

А. Выведите соотношение, связывающее  $t_{1/2}$ , начальное давление аммиака,  $P_0$ , порядок реакции  $n$  ( $n \neq 1$ ) и температуру  $T$  с константой скорости реакции  $k$ .

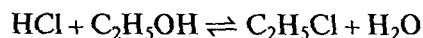
Б. Найдите значение порядка реакции и вычислите константу скорости с указанием ее размерности.

## Глава 2. СЛОЖНЫЕ РЕАКЦИИ

### ПРИМЕРЫ

#### Обратимые реакции

##### 2.1. Изучаемая реакция



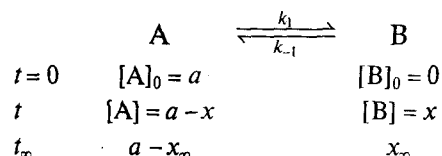
протекает в органическом растворителе, содержащем 80 % этанола, и отвечает обратимой реакции типа  $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$ . Экспериментально полученные порядки реакции по веществам А и В равны единице.

**Задание:** а) найдите математическое соотношение между текущей и равновесной концентрацией В, начальной концентрацией А и константой скорости  $k_1$ , полагая, что первоначально присутствует только реагент А;

б) на основании зависимости текущей концентрации вещества А от времени при температуре 118 °С определите численные значения констант скорости  $k_1$  и  $k_{-1}$ .

$t, \text{ с}$ .....	0	19	36	45	85	$\infty$
$[\text{A}] \cdot 10^2, \text{ М}$ ....	3,0300	3,0287	3,0277	3,0272	3,0248	1,5900

**Решение:** а) составим схему изменения концентраций участвующих в реакции веществ со временем:



Запишем дифференциальное кинетическое уравнение:

$$v = -\frac{d[\text{A}]}{dt} = -\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_{-1}x. \quad (1)$$

При равновесии  $v = 0$ , поэтому

$$k_1(a - x_\infty) - k_{-1}x_\infty = 0 \quad (2)$$

или

$$k_{-1} = \frac{k_1(a - x_\infty)}{x_\infty}. \quad (3)$$

Подставляя уравнение (3) в (1), после преобразований получим

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1 a}{x_\infty} (x_\infty - x). \quad (4)$$

Разделение переменных в формуле (4), затем интегрирование с учетом начальных условий ( $x = 0$  при  $t = 0$ ) приводит к искомому результату:

$$\ln \frac{x_\infty}{x_\infty - x} = \frac{k_1 a}{x_\infty} t. \quad (5)$$

Легко показать из соотношения (2), что

$$k_1 + k_{-1} = \frac{k_1 a}{x_\infty};$$

уравнение (5) примет вид

$$\ln \frac{x_\infty}{x_\infty - x} = (k_1 + k_{-1})t. \quad (6)$$

Последнее соотношение (6) аналогично выражению для кинетики необратимой реакции первого порядка при условии замены константы скорости на сумму констант ( $k_1 + k_{-1}$ ) и начальной концентрации реагента на его равновесную концентрацию;

б) для вычисления значения константы скорости  $k_1$  достаточно построить в соответствии с уравнением (5) графическую зависимость (табл. 2.1):

$$\ln \frac{x_\infty}{x_\infty - x} = f(t).$$

Находим необходимые для расчета величины:

$$a = 3,03 \cdot 10^{-2} \text{ М};$$

$$x_\infty = a - a_\infty = (3,03 - 1,59) \cdot 10^{-2} = 1,44 \cdot 10^{-2} \text{ М};$$

$$x_\infty - x = (a - x) - (a - x_\infty), \text{ М}.$$

Таблица 2.1

$t, \text{ с}$	$(x_\infty - x) \cdot 10^2$	$\ln \frac{x_\infty}{x_\infty - x}$
19	1,4387	$9,0319 \cdot 10^{-2}$
36	1,4377	$1,5985 \cdot 10^{-3}$
45	1,4372	$1,9800 \cdot 10^{-3}$
85	1,4348	$3,0176 \cdot 10^{-3}$

Угловый коэффициент прямой в указанных координатах равен:

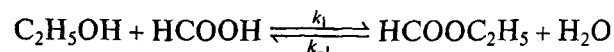
$$\text{tg } \alpha = \frac{k_1 a}{x_\infty} = 4,2 \cdot 10^{-5},$$

$$\text{откуда } k_1 = \frac{1,44 \cdot 10^{-2}}{3,03 \cdot 10^{-2}} 4,2 \cdot 10^{-5} = 1,996 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}.$$

$$\text{Для нахождения } k_{-1} \text{ из соотношения (2) получаем } K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{x_\infty}{a - x_\infty} = \frac{1,44}{1,59} = 0,9057.$$

$$k_{-1} = \frac{k_1}{K} = \frac{1,996 \cdot 10^{-5}}{0,9057} = 2,204 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}.$$

2.2. Кинетика реакции этерификации этанола муравьиной кислотой

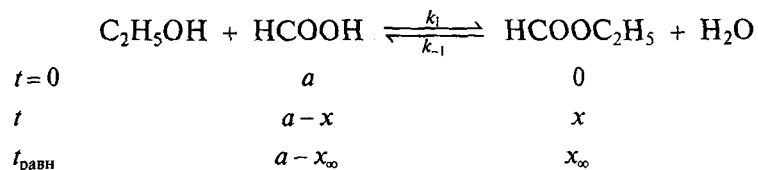


отвечает реакции первого порядка (изучение проводили при большом избытке этанола и воды) в обоих направлениях. При температуре 25 °С константы скорости реакций соответственно равны:  $k_1 = 1,85 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ ,  $k_{-1} = 1,76 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ ; начальная концентрация муравьиной кислоты равна 0,1 М.

**Задание:** а) рассчитайте процентное содержание образующегося продукта (этилформиата) при достижении равновесия в системе;

б) вычислите время, необходимое для протекания реакции этерификации на 80 % от равновесного состояния.

**Решение:** а) выразим концентрации реагентов до начала реакции, в течение реакции и при достижении равновесия:



Запишем кинетическое уравнение

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_{-1}x = k_1a - (k_1 + k_{-1})x. \quad (1)$$

При равновесии  $v = 0$ , следовательно:

$$k_1(a - x_\infty) = k_{-1}x_\infty \text{ и } k_1a = (k_1 + k_{-1})x_\infty, \quad (2)$$

откуда

$$x_\infty = \frac{k_1a}{k_1 + k_{-1}} = \frac{(1,85 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1})(0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1})}{[(1,85 \cdot 10^{-3} + 1,76 \cdot 10^{-3}) \text{ мин}^{-1}]} = 5,12 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}.$$

Процентное содержание продукта при равновесии (или % превращенной муравьиной кислоты) будет равно  $\frac{5,12 \cdot 10^{-2} \cdot 10^2}{0,1} = 51,2 \%$ ;

б) выразим  $k_{-1}$  из уравнения (2) и подставим в (1):  $k_{-1} = k_1 \frac{a - x_\infty}{x_\infty}$ ,

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_1 \frac{a-x_\infty}{x_\infty} x = k_1 \frac{a}{x_\infty} (x_\infty - x). \quad (3)$$

Поскольку  $a$  и  $x_\infty$  — постоянные, обозначим

$$k_1 \frac{a}{x_\infty} = K. \quad (4)$$

После подстановки формулы (4) в формулу (3), разделения переменных и интегрирования с учетом начальных условий ( $x = 0$  при  $t = 0$ ) получим

$$-\ln(x_\infty - x) = Kt + \text{const}, \text{ где } \text{const} = -\ln x_\infty,$$

$$\Rightarrow t = \frac{1}{K} \ln \frac{x_\infty}{x_\infty - x} = \frac{x_\infty}{k_1 a} \ln \frac{x_\infty}{x_\infty - x}. \quad (5)$$

По условию реакция этерификации протекает на 80 %, т.е. достигаемая концентрация продукта равна

$$x = 0,8x_\infty = 0,8 \cdot 5,12 \cdot 10^{-2} = 4,096 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}.$$

Подставляя численные значения  $x$ ,  $x_\infty$ ,  $a$ ,  $k_1$  в уравнение (5), находим искомое время:

$$t = \frac{5,12 \cdot 10^{-2}}{1,85 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1} \ln \frac{5,12 \cdot 10^{-2}}{(5,12 - 4,096) \cdot 10^{-2}} = 445,4 \text{ мин} = 7,42 \text{ ч}.$$

2.3. В растворе триметилбензола равновесный состав органического соединения соответствует содержанию 12 % *цис*-формы (Ц) и 88 % *транс*-формы (Т) и не зависит от температуры. Изучают кинетику изомеризации:  $\text{T} \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \text{Ц}$ , полагая, что скорости реакций 1 и 2 имеют первый порядок.

**Задание:** а) при температуре 100 °С исследуют раствор, первоначально содержащий только чистую *транс*-форму (Т). Через один час в растворе фиксируют 98,5 % формы Т. При каких условиях можно пренебречь обратной реакцией? В этом предположении, которое необходимо проверить, вычислите константы скорости  $k_1$  и  $k_2$ ;

б) при той же температуре исследуют раствор, первоначально содержащий 69 % изомера Ц и 31 % изомера Т. Определите время, через которое раствор будет содержать 50 % каждого изомера.

*Решение:* а) общая скорость изомеризации равна:  $v = v_1 - v_2 = k_1[T] - k_2[Ц]$ .

Можно пренебречь скоростью обратной реакции при условии, что  $v_1 \ll v_2$ . Это предположение справедливо в начальный период реакции, когда  $[T] \gg [Ц]$ , кроме случая, если  $k_2 \gg k_1$ . Согласно сделанному предположению можно записать:  $v_1 = -\frac{d[T]}{dt} = k_1[T]$ , т.е. имеем уравнение кинетики односторонней реакции первого порядка.

После разделения переменных, интегрирования с учетом начальных условий получаем

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{[T]_0}{[T]} = \frac{1}{1} \ln \frac{100}{98,5} = 0,015 \text{ ч}^{-1}.$$

Из условия примера находим константу равновесия:

$$K = \frac{[Ц]_{\text{равн}}}{[T]_{\text{равн}}} = \frac{12}{88} = \frac{k_1}{k_2}, \text{ откуда } k_2 = 0,110 \text{ ч}^{-1}.$$

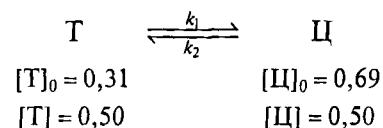
$$\text{Проверка гипотезы: } \left. \begin{array}{l} v_1 = k_1[T] = 0,015 \cdot 0,985 = 0,01477 \\ v_2 = 0,110 \cdot 0,015 = 0,00164 \end{array} \right\}$$

откуда

$$\frac{v_1}{v_2} \cong 9.$$

Таким образом, сделанное предположение оказалось верным, что позволяет определять константы скорости  $k_1$  и  $k_2$  с достаточной точностью. Обычно это предположение ( $v_1 \gg v_2$ ) применимо для соотношения  $\frac{v_1}{v_2} \geq 5$ ;

б) составим следующую схему:



$[T]_0 + [Ц]_0 = [T] + [Ц] = 1$ , если принять, что общая концентрация равна 1 М. С учетом последнего условия кинетическое дифференциальное уравнение примет вид:

$$v = -\frac{d[T]}{dt} = k_1[T] - k_2[Ц] = k_1[T] - k_2(1 - [T]), \quad (1)$$

а после разделения переменных

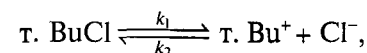
$$\frac{d[T]}{k_2 - (k_1 + k_2)[T]} = dt. \quad (2)$$

Интегрирование уравнения (2) с учетом начальных условий ( $t = 0, [T] = [T]_0$ ) приводит к искомому результату:

$$t = \frac{1}{k_1 + k_2} \ln \frac{k_2 - (k_1 + k_2)[T]_0}{k_2 - (k_1 + k_2)[T]}. \quad (3)$$

Подставляя численные значения  $k_1, k_2, [T]_0 = 0,31$  и  $[T] = 0,50$ , находим  $t = 195$  мин.

**2.4.** Реакцию сольволиза хлорида третичного бутила в муравьиной кислоте можно представить следующим уравнением равновесия:

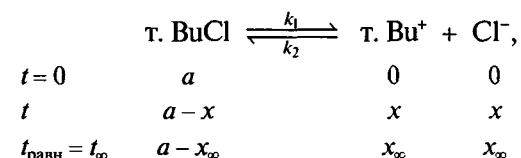


для которого порядок реакции по отношению к каждому из веществ т. БуСл, т. Бу<sup>+</sup> и Сл<sup>-</sup> равен 1.

*Задание:* а) выразите константу скорости  $k_1$  в зависимости от начальной концентрации [т. БуСл], а также от текущих и равновесных концентраций [т. Бу<sup>+</sup>] и [Сл<sup>-</sup>], полагая, что в начальный момент времени [т. Бу<sup>+</sup>]<sub>0</sub> и [Сл<sup>-</sup>]<sub>0</sub> равны нулю;

б) вычислите численное значение  $k_1$ , если известны следующие данные: [т. БуСл]<sub>0</sub> = 0,157 М, [т. Бу<sup>+</sup>] = 0,06 М для  $t = 6$  мин, [т. Бу<sup>+</sup>] = 0,015 М для  $t = 12$  мин и при равновесии % превращенного хлорида третичного бутила равен 85,4.

*Решение:* а) составим схему



Запишем кинетическое уравнение с учетом того, что прямая реакция имеет первый порядок, а обратная — второй:

$$v = -\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_2x^2. \quad (1)$$

При равновесии  $v = 0$ :  $0 = k_1(a - x_{\infty}) - k_2x_{\infty}^2$ , откуда

$$k_2 = \frac{k_1(a - x_{\infty})}{x_{\infty}^2}. \quad (2)$$

Подставляя выражение (2) в уравнение (1), получаем

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - \frac{k_1(a-x_{\infty})}{x_{\infty}^2} x^2. \quad (3)$$

После преобразований

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= \frac{k_1}{x_\infty^2} [a(x_\infty^2 - x^2) + xx_\infty(x - x_\infty)] = \\ &= \frac{k_1}{x_\infty^2} (x_\infty - x)[a(x + x_\infty) - xx_\infty] \Rightarrow \\ \Rightarrow \frac{dx}{dt} &= \frac{k_1}{x_\infty^2} (x_\infty - x)[ax_\infty + x(a - x_\infty)]. \end{aligned} \quad (4)$$

Разделяя переменные, приходим к уравнению

$$\frac{dx}{(x_\infty - x)[ax_\infty + x(a - x_\infty)]} = \frac{k_1}{x_\infty^2} dt. \quad (5)$$

Интегрирование уравнения (5) проводим способом неопределенных коэффициентов:

$$\frac{dx}{(x_\infty - x)[ax_\infty + x(a - x_\infty)]} = \frac{A dx}{x_\infty - x} + \frac{B dx}{ax_\infty + x(a - x_\infty)},$$

где  $A = \frac{1}{x_\infty(2a - x_\infty)}$  и  $B = A(a - x_\infty)$ .

После интегрирования получаем

$$-\ln(x_\infty - x) + \ln[ax_\infty + x(a - x_\infty)] = k_1 \frac{(2a - x_\infty)}{x_\infty} t + \text{const}. \quad (6)$$

С учетом начальных условий:  $t = 0, x = 0$ ;  $\text{const} = \ln ax_\infty - \ln x_\infty$ , откуда

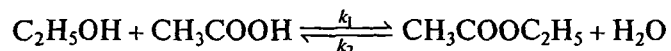
$$\ln \frac{[ax_\infty + x(a - x_\infty)]}{a(x_\infty - x)} = k_1 \frac{(2a - x_\infty)}{x_\infty} t; \quad (7)$$

б) запишем выражение для  $k_1$ :

$$k_1 = \frac{x_\infty}{t(2a - x_\infty)} \ln \frac{[ax_\infty + x(a - x_\infty)]}{a(x_\infty - x)}. \quad (8)$$

Подставляя численные значения  $a = 0,157$ ;  $x_\infty = 0,854$ ;  $x_i, t_i$ , находим: для  $t = 6$  мин  $k_1 = 1,36 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ ; для  $t = 12$  мин  $k_1 = 1,37 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ .

**2.5. Реакция этерификации этилового спирта уксусной кислотой**



является обратимой и отвечает кинетике второго порядка в обоих направлениях. При определенной температуре для начальных концентраций обоих реагентов, равных 1 М, было установлено, что

концентрация образующегося эфира равна 0,25 М через  $t = 65$  сут. и  $\frac{2}{3}$  М при установлении равновесия ( $t \rightarrow \infty$ ).

**Задание:** определите время, необходимое для уменьшения концентрации спирта на 50 %.

**Решение:** обозначив через  $x$  концентрацию образующегося эфира и воды, через  $(1 - x)$  — концентрацию каждого из реагентов к моменту времени  $t$ , запишем кинетическое уравнение для реакции второго порядка в обоих направлениях:

$$v = -\frac{d(1-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1(1-x)^2 - k_2x^2. \quad (1)$$

Пусть  $x_\infty$  — равновесная концентрация эфира при ( $t \rightarrow \infty$ ), когда

$$v = \frac{dx}{dt} = 0 \Rightarrow k_1(1-x_\infty)^2 - k_2x_\infty^2 = 0, \quad (2)$$

где  $x_\infty = \frac{2}{3}$  (по условию).

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{x_\infty^2}{(1-x_\infty)^2} = \frac{(2/3)^2}{[1-(2/3)]^2} = 4; \quad (3)$$

$$k_2 = \frac{k_1}{4}. \quad (4)$$

Подставив  $k_2$  из формулы (4) в уравнение (1), получим

$$\frac{dx}{dt} = k_1(1-x)^2 - \frac{k_1}{4}x^2. \quad (5)$$

После разделения переменных и преобразований имеем

$$\frac{dx}{(2-x)[(2/3)-x]} = \frac{3}{4}k_1 dt. \quad (6)$$

Интегрирование уравнения (6) с учетом начальных условий ( $t = 0, x = 0$ ) приводит к соотношению:

$$\ln \frac{1(2-x)}{3[(2/3)-x]} = k_1 t. \quad (7)$$

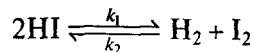
По условию

$$\begin{aligned} t_1 &= 65 \text{ сут}, & x_1 &= 0,25, \\ t_2 &=? & x_2 &= 0,50. \end{aligned}$$

Используя формулу (7) и численные значения  $x_1, x_2, t_1$ , находим время:

$$t_2 = 65 \frac{\ln \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2-0,5}{(2/3)-0,5} \right) \right]}{\ln \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2-0,25}{(2/3)-0,25} \right) \right]} = 65 \frac{1,0986}{0,3365} = 212,2 \text{ сут.}$$

2.6\*. Изучение при температуре 393 °С реакции

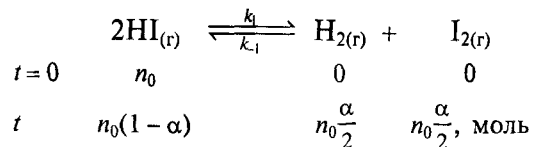


показало, что с кинетической точки зрения прямая и обратная реакции имеют второй порядок. В начальный момент ( $t=0$ ) вводят  $n_0$  моль HI в сосуд постоянного объема  $V$ . Пусть  $\alpha$  — степень диссоциации HI в момент времени  $t$ .

*Задание:* а) получите аналитическим путем соотношение  $\frac{d\alpha}{(1-5\alpha)(1+3\alpha)} = \frac{2n_0}{V} k_1 dt$ , полагая, что при достижении равновесия  $\alpha \cong 1/5$ ;

б) получите интегральное выражение зависимости  $\alpha$  от времени  $t$ .

*Решение:* а) составим схему изменения количеств участвующих в реакции веществ со временем:



Запишем кинетическое уравнение:

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{HI}]}{dt} = \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = \frac{d[\text{I}_2]}{dt} = k_1[\text{HI}]^2 - k_{-1}[\text{H}_2][\text{I}_2]. \quad (1)$$

После подстановки выражений для  $[\text{HI}]$ ,  $[\text{H}_2]$  и  $[\text{I}_2]$  из схемы в уравнение (1), получим

$$\frac{n_0}{2V} \frac{d\alpha}{dt} = k_1 n_0^2 \frac{(1-\alpha)^2}{V^2} - k_{-1} \frac{n_0^2}{4V^2} \alpha^2, \quad (2)$$

в результате разделения переменных

$$\frac{d\alpha}{4k_1(1-\alpha)^2 - k_{-1}\alpha^2} = \frac{n_0}{2V} dt \quad \text{или} \quad \frac{d\alpha}{4k_1 \left[ (1-\alpha)^2 - \frac{k_{-1}}{4k_1} \alpha^2 \right]} = \frac{n_0}{2V} dt,$$

откуда переходим к дифференциальному кинетическому уравнению

$$\frac{d\alpha}{(1-\alpha)^2 - \frac{k_{-1}}{4k_1} \alpha^2} = \frac{2k_1 n_0}{V} dt. \quad (3)$$

Найдем отношение  $\frac{k_1}{k_{-1}} = K_c$ . При достижении системой состояния равновесия (теоретически при  $t \rightarrow \infty$ ) можно записать:  $k_1[\text{HI}]_\infty^2 - k_{-1}[\text{H}_2]_\infty[\text{I}_2]_\infty = 0$  или

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\text{H}_2]_\infty[\text{I}_2]_\infty}{[\text{HI}]_\infty^2} = K_c. \quad (4)$$

При равновесии  $[\text{HI}]_\infty = \frac{n_0}{V}(1-\alpha_\infty)$ ;  $[\text{H}_2]_\infty = [\text{I}_2]_\infty = \frac{n_0}{V} \frac{\alpha_\infty}{2}$ .

Для указанного в условии значения  $\alpha = \frac{1}{5}$  находим значение  $K_c$ :

$$K_c = \frac{\alpha_\infty^2}{4(1-\alpha_\infty)^2} = \frac{1}{64} \Rightarrow \frac{k_{-1}}{4k_1} = \frac{1}{4K_c} = 16.$$

Дифференциальное уравнение (3) с учетом значения  $\frac{k_{-1}}{4k_1}$  записывается так:

$$\frac{d\alpha}{(1-\alpha)^2 - 16\alpha^2} = \frac{2k_1 n_0}{V} dt \quad (5)$$

и после преобразования знаменателя примет окончательный вид:

$$\frac{d\alpha}{(1-5\alpha)(1+3\alpha)} = 2k_1 \frac{n_0}{V} dt; \quad (6)$$

б) для удобства интегрирования уравнения (6) его левую часть представим в виде

$$\frac{d\alpha}{(1-5\alpha)(1+3\alpha)} = \frac{5}{8} \frac{d\alpha}{1-5\alpha} + \frac{3}{8} \frac{d\alpha}{1+3\alpha}. \quad (7)$$

Интегрируя выражение (7) от  $\alpha=0$  при  $t=0$  до  $\alpha$  при  $t$ , получим:

$$-\ln|1-5\alpha| + \ln|1+3\alpha| = 16k_1 \frac{n_0}{V} t = \mu t, \quad (8)$$

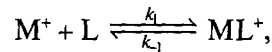
где  $\mu = 16k_1 \frac{n_0}{V}$ . Для значений  $\alpha < \frac{1}{5}$  из формулы (8) находим

$$\alpha(t) = \frac{e^{\mu t} - 1}{5e^{\mu t} + 3}. \quad (9)$$

Проверка:  $t=0, \alpha_0=0; t \rightarrow \infty, \alpha_\infty \rightarrow \frac{1}{5}$ .



2.7\*. Изучение обратимой реакции комплексообразования типа



где  $k_1, k_{-1}$  — константы скорости соответственно прямой реакции комплексообразования и обратной — диссоциации;  $K_c$  — константа равновесия при температуре 25 °С и начальных условиях:  $[M^+]_0 = [L]_0 = a_0$  и  $[ML^+]_0 = 0$ .

Задание: а) выразите  $\frac{dx}{dt}$  через  $k_1, k_{-1}, a_0$  и  $x$ , полагая, что  $[ML^+] = x$  в момент времени  $t$ ;

б) покажите, что  $\frac{dx}{dt} = 0$  для двух значений  $x$ , обозначив их через  $a$  и  $b$ , при выполнении условия  $0 < a < a_0 < b$ . Выразите  $a$  и  $b$  через  $a_0$  и  $x_\infty$  ( $x_\infty$  — предельное значение  $x$  при достижении равновесия);

в) получите уравнение  $t = f(x)$  в зависимости от  $k_1, a_0, x_\infty$  и  $x$ ;

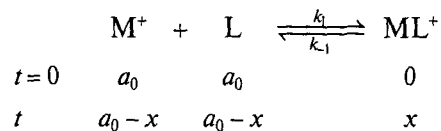
г) представьте графически эту функцию  $f$  в интервале значений  $x$  от 0 до  $x_\infty$ . Оцените величину наклона кривой в начале координат. Какой будет величина наклона этой кривой для начальных условий:  $[M^+]_0 = a_0, [L]_0 = b_0$  и  $[ML^+]_0 = 0$ ? Обоснуйте ответы при минимуме расчетов;

д) представьте графически кривую зависимости  $x$  от времени  $t$ . Чему равен наклон кривой в начале координат в этом случае? Выразите время полупревращения реакции ( $t_{1/2}$ ) через параметры системы  $k_1, a_0$  и  $x_\infty$ ;

е) объясните на основании зависимости  $[ML^+]$  от времени, каким образом можно определить константы  $k_1$  и  $k_{-1}$ ;

ж) рассчитайте: начальную концентрацию реагентов  $a_0$ , необходимую, чтобы  $x_\infty = 0,2a_0$ , если константа равновесия  $K_c = 6,3$ ; значение константы  $k_{-1}$ , если  $k_1 = 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ; время полупревращения реакции.

Решение: а) составим схему изменения концентраций (M) для реакции



Выражение для скорости образования комплекса примет вид:

$$\frac{d[ML^+]}{dt} = k_1[M^+][L] - k_{-1}[ML^+]$$

или

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x)^2 - k_{-1}x; \quad (1)$$

б) многочлен  $k_{-1}x^2 - (2k_1a_0 + k_{-1})x + k_1a_0^2 = 0$  имеет два корня, если его дискриминант положителен. Действительно,

$$\Delta = (2k_1a_0 + k_{-1})^2 - 4k_1^2a_0^2 = k_{-1}^2 + 4k_1k_{-1}a_0 > 0. \quad (2)$$

Получим выражения для двух корней:

$$x' = \frac{2k_1a_0 + k_{-1} - (k_{-1}^2 + 4k_1k_{-1}a_0)^{1/2}}{2k_1}, \quad 0 > x' < a_0; \quad (3)$$

$$x'' = \frac{2k_1a_0 + k_{-1} + (k_{-1}^2 + 4k_1k_{-1}a_0)^{1/2}}{2k_1}, \quad x'' > a_0. \quad (3a)$$

Если обозначить  $x'$  через  $a$ ,  $x''$  — через  $b$  (см. условие),  $(k_{-1}^2 + 4k_1k_{-1}a_0)^{1/2}$  через  $\Delta^{1/2}$ , соотношения (3) и (3a) примут вид:

$$a = a_0 + \frac{k_{-1}}{2k_1} - \frac{\Delta^{1/2}}{2k_1} \quad \text{и} \quad b = a_0 + \frac{k_{-1}}{2k_1} + \frac{\Delta^{1/2}}{2k_1}. \quad (4)$$

При равновесии  $x \rightarrow x_\infty$ . Значение  $x_\infty$  находят из уравнения:

$$\frac{x_\infty}{(a_0 - x_\infty)^2} = K_c. \quad (5)$$

Поскольку  $x_\infty < a_0$ , первое значение  $x$ :  $a = x_\infty$ ; произведение корней  $ab = a_0^2$ , следовательно,  $b = a_0^2/x_\infty$ ;

$$в) \quad \frac{dx}{dt} = k_1x^2 - (2k_1a_0 + k_{-1})x + k_1a_0^2 = k_1(x - a)(x - b); \quad (6)$$

$$\frac{dx}{(x - a)(x - b)} = \frac{1}{b - a} \frac{-dx}{x - a} + \frac{dx}{x - b} = k_1 dt. \quad (7)$$

Интегрирование этого уравнения с учетом начальных условий ( $x = 0$  при  $t = 0$ ) дает:

$$-\frac{1}{b - a} \ln \left| \frac{x - a}{-a} \right| + \frac{1}{b - a} \ln \left| \frac{x - b}{-b} \right| = k_1 t$$

или

$$\frac{1}{b - a} \ln \left( \frac{b - x}{a - x} \frac{a}{b} \right) = k_1 t. \quad (8)$$

Заменяя  $a$  и  $b$  через найденные в п. б) значения, получаем уравнение:

$$t = \frac{x_\infty}{k_1(a_0^2 - x_\infty^2)} \ln \left[ \frac{(a_0^2 - x x_\infty) x_\infty}{(x_\infty - x) a_0^2} \right]; \quad (9)$$

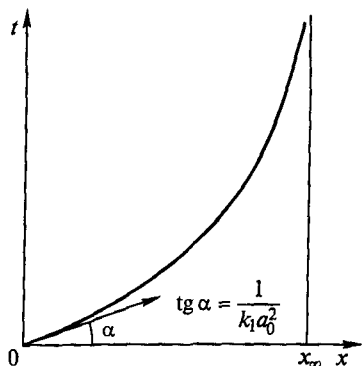


Рис. 2.1. Кривая зависимости времени  $t$  от  $x$

г) вид функции  $t = f(x)$ . При  $t = 0$   $x = 0$ ; при  $t \rightarrow \infty$   $x \rightarrow x_\infty$ .

$$\frac{dt}{dx} = \frac{1}{dx/dt} = \frac{1}{k_1(x - x_\infty)[x - (a_0^2/x_\infty)]} \quad (10)$$

При  $x \rightarrow 0$  (рис. 2.1)

$$dt/dx \rightarrow \frac{1}{k_1 a_0^2} \quad (11)$$

Кинетическое уравнение примет вид:

$$v = \frac{dx}{dt} = k_1(a_0 - x)(b_0 - x) - k_{-1}x \quad (12)$$

или

$$\frac{dx}{dt} = k_1 x^2 - [k_1(a_0 + b_0) + k_{-1}]x + k_1 a_0 b_0, \quad (13)$$

т.е. получаем уравнение типа  $k_1(x - a)(x - b)$ .

В этом случае  $a = x_\infty$ ,  $b = \frac{a_0 b_0}{x_\infty}$  выражение для скорости примет вид:

$$v = \frac{dx}{dt} = k_1(x - x_\infty) \left( x - \frac{a_0 b_0}{x_\infty} \right) \quad (14)$$

Наклон кривой  $t = f(x)$  в начале координат равен  $1/v_0$ . Если  $x \rightarrow 0$

$$\frac{dt}{dx} \rightarrow \frac{1}{k_1 a_0 b_0}; \quad (15)$$

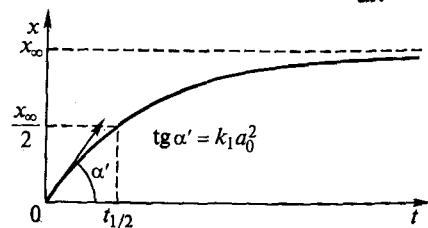


Рис. 2.2. Зависимость функции  $f(x)$  от времени  $t$

д) если  $t = f(x)$ , то  $x = f^{-1}(t)$ ; графически обе эти функции симметричны по отношению к биссектрисе осей (рис. 2.2);

$$x_{(t_{1/2})} = \frac{x_\infty}{2};$$

$$t_{1/2} = \frac{x_\infty}{k_1(a_0^2 - x_\infty^2)} \ln \left[ \frac{a_0^2 - (x_\infty/2) x_\infty}{x_\infty - (x_\infty/2) a_0^2} \right] = \quad (16)$$

$$= \frac{1}{k_1} \frac{x_\infty}{(a_0^2 - x_\infty^2)} \ln [2 - (x_\infty^2/a_0^2)];$$

е) знание экспериментальной кривой  $x = f^{-1}(t)$  позволяет получить следующие сведения: наклон кривой ( $\text{tg } \alpha$ ) равен  $k_1 a_0^2$ , откуда находят  $k_1$ . Значение  $x_\infty$  позволяет рассчитать константу равновесия  $K_c$ , затем величину  $k_{-1} = k_1/K_c$ ;

ж)  $K_c = \frac{x_\infty}{(a_0 - x_\infty)^2}$ ,  $K_c = 6,3$ ;  $x_\infty = 0,2a_0$ ; откуда  $a_0 = 4,96 \cdot 10^{-2}$  М;

$$k_{-1} = k_1/K_c = \frac{10^5}{6,3} = 1,59 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}; \quad t_{1/2} = \frac{25a_0}{5 \cdot 24 \cdot 10^5 a_0^2} \ln \left( 2 - \frac{a_0^2}{25a_0^2} \right) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow t_{1/2} = 2,8 \cdot 10^{-5} \text{ с.}$$

**2.8\*. Кинетическое исследование реакции  $A + B \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} C$ ; время релаксации.**

**Задание:** а) положим, что вещество В присутствует в большом избытке по сравнению с А, т.е.  $[B(t)] \approx [B]_0$ . Напишите выражение для скорости реакции в зависимости от концентраций А и С, обозначив через  $[A]_\infty$ ,  $[B]_\infty \approx [A]_0$  и  $[C]_\infty$  концентрации соответственно А, В и С в состоянии равновесия. Положим, что  $[A] = [A]_\infty + \Delta A$ ;  $[C] = [C]_\infty + \Delta C$ . Получите дифференциальное уравнение для  $\Delta A$ . Проинтегрируйте это уравнение. Приведите выражение для времени релаксации,  $\tau$ . Представьте графически зависимость  $\Delta A = f(t)$ , указав значения  $\Delta A_0$  и  $\tau$ . Каким образом можно определить константы скорости  $k_1$  и  $k_{-1}$ ;

б) положим, что концентрации А и В близки между собой. Выведите дифференциальное уравнение для  $\Delta A$  в этом случае. Получите новое выражение для времени релаксации  $\tau_1$ . Положим, что реакция осуществляется с равными начальными концентрациями реагентов:  $[A]_0 = [B]_0$ . Получите уравнение, связывающее  $1/\tau_1^2$  с  $k_1$ ,  $k_{-1}$  и  $[A]_0$ . Каким путем можно определить константы  $k_1$  и  $k_{-1}$  в этом случае?

**Решение:** а) согласно условию  $[B]_0 \gg [A]_0$ , поэтому можно записать

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_1[A][B]_0 - k_{-1}[C]. \quad (1)$$

Положим,  $k_1[B]_0 = k'_1$ , тогда

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = k'_1[A] - k_{-1}[C]. \quad (2)$$

Используя равновесные и текущие концентрации реагентов и продуктов, а также различия между ними, запишем

$$[A] = [A]_\infty + \Delta A; \quad [B] = [B]_0 \approx [B]_0; \quad [C] = [C]_\infty + \Delta C. \quad (3)$$

Уравнение материального баланса:

$$[A] + [C] = [A]_\infty + \Delta A + [C]_\infty + \Delta C = [A]_\infty + [C]_\infty; \quad \Delta A = -\Delta C. \quad (4)$$

На основании соотношений (2)–(4) получим

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d([A]_\infty + \Delta A)}{dt} = -\frac{d[A]_\infty}{dt} - \frac{d\Delta A}{dt} = -\frac{d\Delta A}{dt}, \quad (5)$$

поскольку равновесная концентрация не изменяется со временем.

$$\begin{aligned} -\frac{d\Delta A}{dt} &= k'_1([A]_\infty + \Delta A) - k_{-1}([C]_\infty + \Delta C) = \\ &= k'_1[A]_\infty - k_{-1}[C]_\infty + (k'_1 + k_{-1})\Delta A. \end{aligned} \quad (6)$$

При равновесии  $k'_1[A]_\infty = k_{-1}[C]_\infty$ , следовательно,

$$-\frac{d\Delta A}{dt} = (k'_1 + k_{-1})\Delta A. \quad (7)$$

Интегрирование уравнения (7) не представляет трудностей:

$$\frac{d\Delta A}{\Delta A} = -(k'_1 + k_{-1})dt \Rightarrow \ln \frac{\Delta A}{\Delta A_0} = -(k'_1 + k_{-1})t = -t/\tau, \quad (8)$$

где  $\tau = (k'_1 + k_{-1})^{-1}$  — время релаксации (рис. 2.3). Можно представить формулу (8) в виде:

$$\Delta A = \Delta A_0(\exp - t/\tau). \quad (9)$$

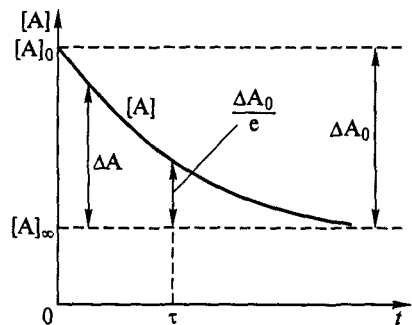


Рис. 2.3. Зависимость  $\Delta A = f(t)$

Для определения констант скорости  $k_1$  и  $k_{-1}$ , учитывая, что  $k'_1 = k_1[B]_0$ , строят зависимость  $\tau^{-1}$  от  $[B]_0$  согласно соотношению:

$$\frac{1}{\tau} = k_1[B]_0 + k_{-1}. \quad (10)$$

Наклон этой прямой равен  $k_1$ , отрезок, отсекаемый на оси ординат, дает значение  $k_{-1}$ ;

б) согласно условию, концентрации веществ А и В сопоставимы между собой. Запишем:

$$[A] = [A]_\infty + \Delta A; \quad [B] = [B]_\infty + \Delta B; \quad [C] = [C]_\infty + \Delta C.$$

Уравнение материального баланса:  $\Delta A = \Delta B = -\Delta C$ .

При равновесии  $k_1[A]_\infty[B]_\infty = k_{-1}[C]_\infty$ , поэтому дифференциальное уравнение

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_1[A][B] - k_{-1}[C]$$

преобразуется к виду

$$\begin{aligned} v = -\frac{d\Delta A}{dt} &= k_1\{([A]_\infty + \Delta A)([B]_\infty + \Delta A)\} - k_{-1}([C]_\infty - \Delta A) = \\ &= k_1([A]_\infty[B]_\infty) - k_{-1}[C]_\infty + \{k_1([A]_\infty + [B]_\infty) + k_{-1}\}\Delta A - k_{-1}\Delta A^2 = \\ &= \frac{1}{\tau_1}\Delta A - k_{-1}\Delta A^2, \end{aligned} \quad (11)$$

где

$$\tau_1 = \frac{1}{k_1([A]_\infty + [B]_\infty) + k_{-1}}. \quad (12)$$

Рассмотрим условие  $[A]_0 = [B]_0$ , следовательно,  $[A]_\infty = [B]_\infty$ .

$$\Delta A_0 = \Delta B_0 = [A]_0 - [A]_\infty \quad \text{и} \quad [C]_\infty = -\Delta C_0 = \Delta A_0;$$

$$K = k_1/k_{-1} = \frac{[C]_\infty}{[A]_\infty[B]_\infty} = \frac{\Delta A_0}{([A]_0 - \Delta A_0)^2}. \quad (13)$$

Запишем, используя соотношение (12) и начальное условие:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau_1^2} &= k_1^2([A]_\infty + [B]_\infty)^2 + k_{-1}^2 + 2k_1k_{-1}([A]_\infty + [B]_\infty) = \\ &= 4k_1^2[A]_\infty^2 + k_{-1}^2 + 4k_1k_{-1}[A]_\infty = \\ &= 4k_1^2([A]_0 - \Delta A_0)^2 + k_{-1}^2 + 4k_1k_{-1}([A]_0 - \Delta A_0) = \\ &= 4k_1k_{-1}\Delta A_0 + k_{-1}^2 + 4k_1k_{-1}[A]_0 - 4k_1k_{-1}\Delta A_0, \end{aligned} \quad (14)$$

таким образом,

$$\frac{1}{\tau_1^2} = 4k_1k_{-1}[A]_0 + k_{-1}^2. \quad (15)$$

Можно вычислить значения констант скорости  $k_1$  и  $k_{-1}$  на основании формулы (15), строя зависимость в координатах  $\{(\tau_1^2)^{-1}, [A]_0\}$ : получают прямую линию, угловой коэффициент которой равен  $4k_1k_{-1}$ ; отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен  $k_{-1}^2$ .

**2.9\*. Кинетическое изучение системы**  $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} I \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} C$ .

*Задание:* а) составьте систему дифференциальных уравнений, отвечающих  $\Delta A$  и  $\Delta C$ , используя математический формализм примера 2.8;

б) напишите дифференциальные уравнения для  $x_1$  и  $x_2$ , полагая, что  $a_{11} = k_1 + k_{-1}$ ;  $a_{12} = k_2$ ;  $a_{22} = k_2 + k_{-2}$ ;  $\Delta A = x_1$ ;  $\Delta C = x_2$ ;

в) для определения двух времен релаксации  $\tau_1$  и  $\tau_2$ , соответствующих двум стадиям процесса, полагают, что два частных решения системы дифференциальных уравнений имеют вид

$$x_1 = x_1^0 \exp(-t/\tau); \quad x_2 = x_2^0 \exp(-t/\tau).$$

Выразите через  $x_1$  и  $x_2$  систему линейных уравнений. Получите характеристическое уравнение и выражение для его корней  $1/\tau_1$  и  $1/\tau_2$ . Найдите соотношения для суммы  $[(1/\tau_1) + (1/\tau_2)]$  и произведения  $(1/\tau_1 \cdot 1/\tau_2)$  времен релаксации. Можно ли определить значения всех констант скорости?

*Решение:* а) для изучаемой системы можно написать три уравнения скорости:

$$\begin{cases} \frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_{-1}[I]; \\ \frac{d[I]}{dt} = k_1[A] - (k_{-1} + k_2)[I] + k_{-2}[C]; \\ \frac{d[C]}{dt} = k_2[I] - k_{-2}[C]. \end{cases} \quad (1)$$

Положим, как и в предыдущем примере:

$$[A] = [A]_\infty + \Delta A; \quad [I] = [I]_\infty + \Delta I; \quad [C] = [C]_\infty + \Delta C. \quad (2)$$

Выразим уравнения скорости через  $\Delta A$ ,  $\Delta I$  и  $\Delta C$ :

$$\begin{cases} \frac{d\Delta A}{dt} = -k_1\Delta A + k_{-1}\Delta I; \\ \frac{d\Delta I}{dt} = k_1\Delta A - (k_{-1} + k_2)\Delta I + k_{-2}\Delta C; \\ \frac{d\Delta C}{dt} = k_2\Delta I - k_{-2}\Delta C. \end{cases} \quad (3)$$

С помощью уравнения материального баланса

$$\Delta A + \Delta I + \Delta C = 0 \quad (4)$$

можно получить

$$\Delta I = -\Delta A - \Delta C. \quad (5)$$

Подставляя выражение (5) в систему уравнений (3), после преобразований получим:

$$\begin{cases} \frac{d\Delta A}{dt} = -(k_1 + k_{-1})\Delta A - k_{-1}\Delta C; \\ \frac{d\Delta C}{dt} = -k_2\Delta A - (k_2 + k_{-2})\Delta C; \end{cases} \quad (6)$$

б) с учетом обозначений в условии находим

$$\frac{dx_1}{dt} = -a_{11}x_1 - a_{12}x_2 \quad \text{и} \quad \frac{dx_2}{dt} = -a_{21}x_1 - a_{22}x_2; \quad (7)$$

$$\text{в) } x_1 = x_1^0 \exp(-t/\tau); \quad \frac{dx_1}{dt} = -\frac{x_1^0}{\tau} \exp(-t/\tau) = -\frac{x_1}{\tau}.$$

Подставляя полученное выражение (аналогичное и для  $x_2$ ) в систему (7), находим:

$$\begin{cases} -\frac{x_1}{\tau} = -a_{11}x_1 - a_{12}x_2 \\ -\frac{x_2}{\tau} = -a_{21}x_1 - a_{22}x_2 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x_1 \left( a_{11} - \frac{1}{\tau} \right) + a_{12}x_2 = 0; \\ x_1 a_{21} + \left( a_{22} - \frac{1}{\tau} \right) x_2 = 0; \end{cases} \quad (8)$$

Характеристическое уравнение, корни которого  $\tau_1$  и  $\tau_2$ , получают, приравнявая к нулю детерминант системы для  $x_1$  и  $x_2$ :

$$\begin{vmatrix} a_{11} - 1/\tau & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} - 1/\tau \end{vmatrix} = 0$$

или

$$\frac{1}{\tau^2} - (a_{11} + a_{22})\frac{1}{\tau} + a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21} = 0. \quad (9)$$

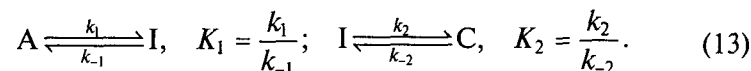
Решения характеристического уравнения:

$$\frac{1/\tau_1}{1/\tau_2} = \frac{1}{2} (a_{11} + a_{22}) \pm \left[ \left( \frac{a_{11} + a_{22}}{2} \right)^2 + a_{12}a_{21} - a_{11}a_{22} \right]^{1/2}; \quad (10)$$

$$\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} = a_{11} + a_{22} = k_1 + k_{-1} + k_2 + k_{-2}; \quad (11)$$

$$\frac{1}{\tau_1} \frac{1}{\tau_2} = a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21} = k_1k_2 + k_1k_{-2} + k_{-1}k_{-2}. \quad (12)$$

Для определения четырех индивидуальных констант скорости необходимо получить два дополнительных соотношения. Речь идет о двух константах равновесия:



### Параллельные реакции

**2.10.** Вещество А разлагается одновременно согласно двум уравнениям реакций первого порядка



Пусть начальная концентрация вещества А равна  $a$ ;  $x$  — уменьшение концентрации А ко времени  $t$  по реакции (1);  $y$  — уменьшение концентрации А ко времени  $t$  по реакции (2).

*Задание:* а) выразите константы скорости  $k_1$  и  $k_2$  через  $x$  и  $y$ ;

б) получите численные значения  $k_1$  и  $k_2$ , если известно, что  $a = 1$  М, через 20 мин  $x = 0,092$  и  $y = 0,074$ .

*Решение:* а) положим,  $x + y = z$ . Общая скорость процесса запишется так

$$v = \frac{dz}{dt} = (k_1 + k_2)(a - z). \quad (1)$$

После разделения переменных, интегрирования с учетом начальных условий (при  $t = 0, z = 0$ ) уравнение (1) переходит в

$$\ln \frac{a}{a - z} = \ln \frac{a}{a - x - y} = (k_1 + k_2)t. \quad (2)$$

Запишем кинетические уравнения для каждой реакции:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x - y) \quad \text{и} \quad \frac{dy}{dt} = k_2(a - x - y) \Rightarrow \quad (3)$$

$$\Rightarrow \frac{dx}{dy} = \frac{k_1}{k_2} \quad \text{или} \quad \frac{x}{y} = \frac{k_1}{k_2}. \quad (4)$$

б) из соотношения (2) находим сумму констант скорости:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x - y} = \frac{1}{20} \ln \frac{1}{1 - 0,092 - 0,074} = \quad (5)$$

$$= 9,076 \cdot 10^{-3} \text{ (мин}^{-1}\text{)}.$$

Используя соотношение (4), вычисляем отношение констант:

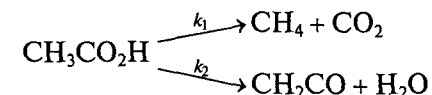
$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{0,092}{0,074} = 1,243. \quad (6)$$

Совместное решение выражений (5) и (6) позволяет найти

$$k_1 = 5,030 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1} = 8,38 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1};$$

$$k_2 = 4,046 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1} = 6,74 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}.$$

**2.11.** Уксусная кислота при температуре  $700^\circ\text{C}$  разлагается одновременно по двум направлениям:



Обе реакции имеют первый порядок и их константы скорости при этой температуре соответственно равны  $k_1 = 3,5 \text{ с}^{-1}$  и  $k_2 = 4,5 \text{ с}^{-1}$ .

*Задание:* а) какое время необходимо для разложения 90 % исходной уксусной кислоты?

б) определите количества метана и кетена, образующиеся при разложении 100 г кислоты.

*Решение:* а) уравнение для суммарной реакции первого порядка имеет вид

$$kt = \ln \frac{[A]_0}{[A]},$$

где  $k = k_1 + k_2 = 3,5 + 4,5 = 8 \text{ с}^{-1}$ . По условию  $[A] = 0,1[A]_0$  находим время:

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{[A]_0}{[A]} = \frac{1}{8} \ln 10 = 0,29 \text{ с};$$

б) 100 г уксусной кислоты соответствуют  $\frac{100}{60} = 1,67$  моль, следовательно, в результате разложения кислоты в сумме образуется 1,67 моль метана и кетена. Необходимо разделить эту величину на части, пропорциональные скоростям обеих реакций. Используем известное соотношение:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{n_{\text{CH}_4}}{n_{\text{CH}_2\text{CO}}}.$$

Количество образовавшегося метана равно:

$$n_{\text{CH}_4} = 1,67 \frac{k_1}{k_1 + k_2} = 1,67 \frac{3,5}{8} = 0,73 \text{ моль},$$

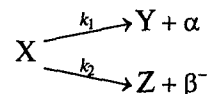
масса метана:  $m = 16 \cdot 0,73 = 11,7 \text{ г}$ .

Количество образовавшегося кетена:

$$n_{\text{CH}_2\text{CO}} = 1,67 \frac{4,5}{8} = 0,94 \text{ моль}.$$

Масса кетена:  $m = 42 \cdot 0,94 = 39,5 \text{ г}$ .

**2.12.** Радиоактивный элемент X, имеющий период полураспада  $t_{1/2} = 30$  мин, распадается одновременно по двум направлениям с  $\alpha$ - и  $\beta^-$ -излучением в пропорции соответственно 99,2% и 0,8%:



**Задание:** определите значения констант скорости  $k_1$  и  $k_2$  каждой из реакций распада, отвечающих кинетике первого порядка.

**Решение:** для реакций радиоактивного распада принято считать, что  $k = \lambda$ . Зависимость концентрации X от времени отвечает реакции первого порядка и выражается соотношением

$$[X] = [X]_0 \exp[-(k_1 + k_2)t], \quad (1)$$

из которого находим сумму констант

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{[X]_0}{[X]} = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \Rightarrow \quad (2)$$

$$\Rightarrow k_1 + k_2 = \frac{0,693}{30} = 2,31 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1} = 3,85 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}. \quad (3)$$

С другой стороны, используем соотношение:

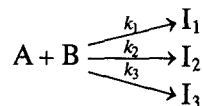
$$\frac{d[Y]}{d[Z]} = \frac{[Y]}{[Z]} = \frac{k_1}{k_2}. \quad (4)$$

С учетом условий примера находим

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{99,2}{0,8} = 124. \quad (5)$$

Путем совместного решения уравнений (3) и (5), вычисляем значения искомых констант  $k_1$  и  $k_2$ :  $k_1 = 3,8 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  и  $k_2 = 3,1 \times 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ .

**2.13.** При взаимодействии реагентов A и B одновременно происходит образование трех изомеров  $I_1$ ,  $I_2$ ,  $I_3$ :



Порядок реакции по каждому веществу A и B равен 1. Смешивая 1 моль вещества A и 5 моль вещества B в 1 л раствора, через 0,73 мин отмечают, что прореагировало 0,5 моль A. С другой стороны, анализ реакционной смеси к моменту времени  $t$  показал, что образовалось 0,16 моль  $I_1$ ; 0,28 моль  $I_2$  и 0,36 моль  $I_3$ .

**Задание:** определите:

- константы скорости образования каждого изомера;
- время протекания реакции, необходимое для образования продуктов указанного состава.

**Решение:** а) рассчитываем константу скорости суммарной реакции,  $k = k_1 + k_2 + k_3$ , используя уравнение для реакции второго порядка ( $n = 1 + 1 = 2$ ):

$$k = \frac{1}{t(b-a)} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)} \Rightarrow \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow k &= \frac{1}{0,73(5-1)} \ln \frac{1(5-0,5)}{5(1-0,5)} = 0,20 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1} = \\ &= 3,33 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}. \end{aligned}$$

Запишем кинетическое уравнение скорости образования каждого изомера:

$$\frac{d[I_1]}{dt} = k_1[A][B]; \quad \frac{d[I_2]}{dt} = k_2[A][B] \quad \text{и} \quad \frac{d[I_3]}{dt} = k_3[A][B] \Rightarrow \quad (2)$$

$$\Rightarrow \frac{d[I_1]}{d[I_2]} = \frac{k_1}{k_2} \quad \text{или} \quad [I_1] = \frac{k_1}{k_2}[I_2]; \quad \text{аналогично} \quad [I_3] = \frac{k_3}{k_1}[I_1].$$

В момент времени  $t = 0$   $[I_1] = [I_2] = [I_3] = 0$ . В момент времени  $t$   $[I_1] + [I_2] + [I_3] = 0,8$ .

Используя исходные данные, находим

$$\begin{aligned} \frac{k_1}{k_2} = \frac{0,16}{0,28} = 0,571; \quad \frac{k_1}{k_3} = \frac{0,16}{0,36} = 0,444; \quad \frac{k_2}{k_3} = 0,778 \Rightarrow \\ \Rightarrow k_1 = 0,571k_2 \quad \text{и} \quad k_3 = k_2/0,778 \end{aligned}$$

$$k = k_1 + k_2 + k_3 = 0,571k_2 + k_2 + \frac{k_2}{0,778} = 3,33 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

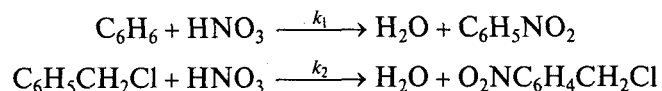
Получаем численные значения констант скоростей:

$$\begin{aligned} k_1 = 6,63 \cdot 10^{-4} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}; \quad k_2 = 1,17 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}; \\ k_3 = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}; \end{aligned}$$

- находим время протекания реакции, необходимое для образования указанной в условии реакционной смеси (по составу):

$$t = \frac{1}{k(b-a)} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)} = \frac{1}{3,33 \cdot 10^{-3} \cdot 4} \ln \frac{1(5-0,8)}{5(1-0,8)} = 107 \text{ с}.$$

**2.14.** Нитрование смеси бензола и хлористого бензила ( $C_6H_5CH_2Cl$ ) протекает по схеме



Обе конкурирующие реакции протекают необратимо, их константы скорости — соответственно,  $k_1$  и  $k_2$ , порядок реакций по отношению к каждому реагенту равен 1. Обозначим текущие концентрации ко времени  $t$  через:  $[\text{HNO}_3] = A$ ;  $[\text{C}_6\text{H}_6] = [\text{B}_1]$ ;  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}] = [\text{B}_2]$ ;  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2] = [\text{C}_1]$ ;  $[\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}] = [\text{C}_2]$ . В начальный момент времени,  $t = 0$ :  $[A] = [A]_0$ ,  $[B_1] = [B_1]_0$ ,  $[B_2] = [B_2]_0$ ,  $[C_1] = [C_2] = 0$ .

*Задание:* а) получите кинетические уравнения для скорости расходования бензола и хлористого бензила;

б) выведите выражение для отношения  $k_2/k_1$  в зависимости от  $[B_1]_0$ ,  $[B_2]_0$ ,  $[C_1]$  и  $[C_2]$ ;

в) проводят несколько опытов с различными начальными концентрациями  $\text{HNO}_3$ , взятой в недостатке по отношению к другим реагентам при условии, что  $[B_1]_0 = [B_2]_0 = 1$  М. Что произойдет в реакционной системе через достаточно большой промежуток времени  $t_\infty$ ? Какой вид примет отношение  $k_2/k_1$  в этом случае? На основании опытных данных  $[C_1]_\infty$ : 0,172; 0,257; 0,376 (М),  $[C_2]_\infty$ : 0,056; 0,086; 0,132 (М) вычислите среднее значение отношения  $k_2/k_1$ .

*Решение:* а) запишем выражения скорости химических реакций

$$v_1 = -\frac{d[\text{C}_6\text{H}_6]}{dt} = -\frac{d[\text{B}_1]}{dt} = \frac{d[\text{C}_1]}{dt} = k_1[A][B_1]; \quad (1)$$

$$v_2 = -\frac{d[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}]}{dt} = -\frac{d[\text{B}_2]}{dt} = \frac{d[\text{C}_2]}{dt} = k_2[A][B_2]. \quad (2)$$

Уравнение материального баланса

$$[B_1]_0 = [B_1] + [C_1]; [B_2]_0 = [B_2] + [C_2]. \quad (3)$$

Заменяя  $[B_1]$  и  $[B_2]$  в уравнениях (1) и (2) через соотношения (3), получим:

$$-\frac{d[B_1]}{dt} = \frac{d[C_1]}{dt} = k_1[A]([B_1]_0 - [C_1]), \quad (4)$$

$$-\frac{d[B_2]}{dt} = \frac{d[C_2]}{dt} = k_2[A]([B_2]_0 - [C_2]); \quad (5)$$

б) разделим уравнение (4) на уравнение (5):

$$\frac{d[C_1]}{d[C_2]} = \frac{k_1([B_1]_0 - [C_1])}{k_2([B_2]_0 - [C_2])} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{d[C_1]}{[B_1]_0 - [C_1]} = \frac{k_1}{k_2} \frac{d[C_2]}{[B_2]_0 - [C_2]}. \quad (6)$$

Интегрируя формулу (6) от 0 до  $C_1$  (левую часть) и от 0 до  $C_2$  (правую часть), получим:

$$\ln \frac{[B_1]_0 - [C_1]}{[B_1]_0} = \frac{k_1}{k_2} \ln \frac{[B_2]_0 - [C_2]}{[B_2]_0} \quad (7)$$

или

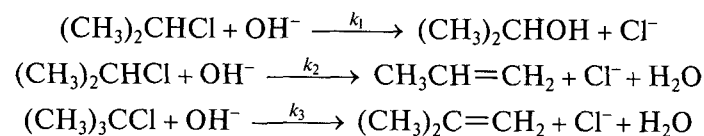
$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{\ln\left(1 - \frac{[C_2]}{[B_2]_0}\right)}{\ln\left(1 - \frac{[C_1]}{[B_1]_0}\right)}; \quad (8)$$

в) при  $t \rightarrow \infty$  обе реакции прекращаются из-за израсходования  $\text{HNO}_3$ . Обозначим текущие концентрации  $[C_1]$  и  $[C_2]$ , когда  $[\text{HNO}_3] = 0$ , через  $[C_1]_\infty$  и  $[C_2]_\infty$ . Отношение (8) при  $t \rightarrow \infty$  примет вид (по условию  $[B_1]_0 = [B_2]_0 = 1$  М):

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{\ln(1 - [C_2]_\infty)}{\ln(1 - [C_1]_\infty)}. \quad (9)$$

Численный расчет отношения  $k_2/k_1$ : 0,305; 0,301 и 0,300. Среднее значение  $k_2/k_1 = 0,302$ .

**2.15.** В растворитель, состоящий из воды и этанола, добавляют  $n$  моль 2-хлорпропана и  $m$  моль 2-хлор-2-метилпропана. Смесь имеет щелочную среду после добавления большого избытка  $\text{NaOH}$ , общий объем равен 1 л. В реакционной смеси протекают реакции:



Принимают, что каждая реакция имеет первый порядок по отношению к галогенопроизводному соединению, и определяют кажущиеся константы скорости, поскольку ионы  $\text{OH}^-$  присутствуют в большом избытке. При постоянной температуре получены значения концентраций пропан-2-ола и хлорид-иона в зависимости от времени:

$t$ , мин .....	10	30	50	80	2000
$[(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}]$ , М ....	0,00264	0,00759	0,01210	0,01820	0,06140
$[\text{Cl}^-]$ , М .....	0,0227	0,0650	0,1030	0,1550	0,5000

В начальный момент времени  $t = 0$ :  $n_0 = 0,300$  М и  $m_0 = 0,200$  М. Через  $t = 2000$  мин образуется 0,239 моль пропена.

Задание: а) определите, какие сведения можно получить на основании экспериментальных данных при  $t = 2000$  мин;

б) определите численные значения констант скорости  $k_1$ ,  $k_2$  и  $k_3$ .

Решение: а) через промежуток времени  $t = 2000$  мин все три параллельные реакции заканчиваются, поскольку

$$[\text{Cl}^-] = 0,500 \text{ М} = n_0 + m_0. \quad (1)$$

Кроме того, известны количества образовавшегося пропан-2-ола и пропена, что позволяет вычислить отношение констант  $k_2/k_1$ :

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2]}{dt} = k_2[(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}];$$

$$\frac{d[(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}]}{dt} = k_1[(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}]$$

или

$$\frac{[\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2]}{[(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}]} = \frac{k_2}{k_1}; \quad (2)$$

При  $t = 2000$  мин,  $k_2/k_1 = \frac{0,239}{0,0614} = 3,89$ . В любой момент времени отношение  $k_2/k_1 = 3,89$ , т. е. образование пропена и пропан-2-ола, кинетически контролируется;

б) кинетическое уравнение для 2-хлорпропана запишется так:

$$-\frac{dn}{dt} = (k_1 + k_2)n. \quad (3)$$

После интегрирования оно примет вид:

$$\ln \frac{n_0}{n} = (k_1 + k_2)t. \quad (4)$$

В момент времени  $t$  с учетом равенства (2) имеем

$$\begin{aligned} n_0 - n &= [\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2]_t + [(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}]_t = \\ &= \left(1 + \frac{k_2}{k_1}\right) [(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}]. \end{aligned} \quad (5)$$

Подставляя формулу (5) в уравнение (4), получаем интегральное уравнение в виде

$$\ln \frac{n_0}{n_0 - \left(1 + \frac{k_2}{k_1}\right) [(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}]} = (k_1 + k_2)t. \quad (6)$$

Решение этого уравнения находят либо графическим путем, либо методом линейной регрессии:  $k_1 = 9,0 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1} = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$  и  $k_2 = 3,89k_1 = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1} = 5,84 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ .

Для определения значения константы  $k_3$  можно использовать различные способы. Например, по расходу реагента 2-хлор-2-метилпропана:

$$-\frac{dm}{dt} = k_3m. \quad (7)$$

Интегрируя это уравнение, получаем

$$\ln \frac{m_0}{m} = k_3t. \quad (8)$$

Для определения  $m$  используем уравнение материального баланса и соотношение (2):

$$\begin{aligned} [(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2]_t &= [\text{Cl}^-]_t - [\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2]_t - [(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}]_t = \\ &= [\text{Cl}^-]_t - \left(1 + \frac{k_2}{k_1}\right) [(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}] \Rightarrow m_0 - m = \\ &= [(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2] = [\text{Cl}^-]_t - \left(1 + \frac{k_2}{k_1}\right) [(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}]. \end{aligned} \quad (9)$$

Подстановка формулы (9) в уравнение (8) позволяет получить искомое уравнение:

$$\ln \frac{m_0}{m_0 - [\text{Cl}^-]_t + \left(1 + \frac{k_2}{k_1}\right) [(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}]} = k_3t. \quad (10)$$

Графически или методом линейной регрессии, используя результаты эксперимента, находим  $k_3 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1} = 8,3 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ . Для нахождения  $k_3$  можно учитывать расходование каждого из галогенопроизводных. Например, используя уравнения (4) и (8):

$$\begin{aligned} \ln \frac{n_0}{n} &= (k_1 + k_2)t \quad \text{и} \quad \ln \frac{m_0}{m} = k_3t \Rightarrow \\ &\Rightarrow \frac{\ln \frac{n_0}{n}}{\ln \frac{m_0}{m}} = \frac{k_1 + k_2}{k_3} = \text{const}. \end{aligned} \quad (11)$$

Приведем численный расчет при  $t = 30$  мин (очевидно, что необходимо проводить расчеты для разных  $t$ ):

$$n = 0,300 - 4,89 \cdot 0,00759 = 0,263;$$

$$m = 0,200 - 0,0650 + 4,89 \cdot 0,00759 = 0,172 \Rightarrow$$



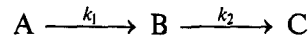
$$\Rightarrow \frac{k_1 + k_2}{k_3} = \frac{\ln \frac{n_0}{n}}{\ln \frac{m_0}{m}} = \frac{0,132}{0,151} = 0,87$$

или

$$k_3 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1} = 8,3 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}.$$

### Последовательные реакции

2.16. Исследуют последовательные необратимые реакции согласно схеме



Задание: а) выразите концентрации веществ А, В и С в зависимости от времени;

б) покажите, что концентрация вещества В проходит через максимум. Получите соотношения для  $t_{\max}$  и  $[B]_{\max}$ . Сформулируйте условия применения принципа квазистационарных концентраций. Покажите графически вид кривых зависимости  $[A]$ ,  $[B]$  и  $[C]$  от времени;

в) вычислите  $t_{\max}$  и  $[B]_{\max}$  в случаях:  $k_1 = 10^{-1} \text{ мин}^{-1}$  и  $k_2 = 1 \text{ мин}^{-1}$ ;  $k_1 = 10^{-1} \text{ мин}^{-1}$  и  $k_2 = 10 \text{ мин}^{-1}$ . Принять, что  $[A]_0 = 1 \text{ М}$ . Какой вывод можно сделать?

Решение: а)  $-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]$ ;  $\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B]$ ;  $\frac{d[C]}{dt} =$  (1)

$$= k_2[B] \Rightarrow [A] = [A]_0 e^{-k_1 t} \Rightarrow$$
 (2)

$$\Rightarrow \frac{d[B]}{dt} = k_1[A]_0 e^{-k_1 t} - k_2[B].$$
 (3)

Способ интегрирования уравнения (3): вначале решают уравнение без первого члена

$$\frac{d[B]}{dt} + k_2[B] = 0 \Rightarrow [B] = Ke^{-k_2 t}. \quad (4)$$

Для определения  $K$  можно использовать следующий прием:

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{dK}{dt} e^{-k_2 t} - Kk_2 e^{-k_2 t} = e^{-k_2 t} \left[ \frac{dK}{dt} - Kk_2 \right].$$

Полученный результат подставляют в (3):

$$e^{-k_2 t} \left[ \frac{dK}{dt} - Kk_2 \right] = k_1[A]_0 e^{-k_1 t} - k_2 K e^{-k_2 t} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{dK}{dt} = k_1[A]_0 e^{(k_2 - k_1)t} \Rightarrow K = \frac{k_1[A]_0}{k_2 - k_1} e^{(k_2 - k_1)t} + \text{const} = \text{const}' \Rightarrow$$

$$\Rightarrow [B] = \left[ \frac{k_1}{k_2 - k_1} [A]_0 e^{(k_2 - k_1)t} + \text{const} \right] e^{-k_2 t}.$$

Для  $t = 0$

$$[B] = 0 = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [A]_0 + \text{const},$$

$$\text{const} = -\frac{k_1}{k_2 - k_1} [A]_0 \Rightarrow [B] = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [A]_0 (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}); \quad (5)$$

$$[C] = [A]_0 - [A] - [B] = [A]_0 \left[ 1 - e^{-k_1 t} - \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \right]; \quad (6)$$

б) концентрация В проходит через экстремум при условии:

$$\frac{d[B]}{dt} = 0 = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [A]_0 [-k_1 e^{-k_1 t} + k_2 e^{-k_2 t}]$$

или

$$k_1 e^{-k_1 t_{\max}} = k_2 e^{-k_2 t_{\max}} \Rightarrow t_{\max} = \frac{\ln k_2 / k_1}{k_2 - k_1}. \quad (7)$$

Подставляя выражение для  $t_{\max}$  (7) в (5), находят  $[B]_{\max}$ :

$$[B]_{\max} = [A]_0 \left( \frac{k_2}{k_1} \right)^{\frac{k_2}{k_1 - k_2}}. \quad (8)$$

Другой способ выражения  $[B]_{\max}$  связан с использованием соотношения (7), которое позволяет заменить  $e^{-k_2 t}$ :

$$\begin{aligned} [B]_{\max} &= \frac{k_1}{k_2 - k_1} [A]_0 \left[ e^{-k_1 t_{\max}} - \frac{k_1}{k_2} e^{-k_1 t_{\max}} \right] = \\ &= \frac{k_1}{k_2 - k_1} [A]_0 e^{-k_1 t_{\max}} \left( 1 - \frac{k_1}{k_2} \right). \end{aligned}$$

При выполнении условия  $k_2 \gg k_1$  получают искомое выражение:

$$[B]_{\max} = \frac{k_1}{k_2} [A]_0 e^{-k_1 t_{\max}}. \quad (9)$$

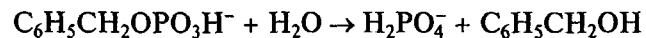
Стационарное состояние достигается только при  $t = t_{\max} \frac{d[B]}{dt} = 0$  и  $[B] = [B]_{\max}$ . Если  $[B]$  остается малой и постоянной со временем, можно записать:  $[B] \approx [B]_{\max}$  и  $\frac{d[B]}{dt} \approx 0$ , т.е. должен выполняться

принцип квазистационарных концентраций. Условия его выполнения:  $t > t_{\max}$ ,  $t_{\max} \rightarrow 0$  и  $[B]_{\max} \rightarrow 0$  при  $k_2 \gg k_1$ ;

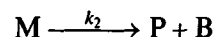
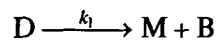
в)  $t_{\max} = 2$  мин 33,5 с;  $[B]_{\max} = 7,75 \cdot 10^{-2}$  М;  $t_{\max} = 27,9$  с;  $[B]_{\max} = 9,5 \cdot 10^{-3}$  М.

С увеличением отношения  $k_2/k_1$  применение принципа квазистационарных концентраций становится более обоснованным:  $t_{\max}$  уменьшается и  $[B]_{\max} \rightarrow 0$ .

**2.17.** Гидролиз дибензилфосфата протекает в две стадии:



Учитывая, что вода находится в избытке, можно заменить обе реакции схемой:



*Задание:* а) выразите концентрацию бензилового спирта в зависимости от констант скорости  $k_1$  и  $k_2$ , времени  $t$  и начальной концентрации диметилфосфата. Как изменится полученное соотношение, если  $k_1 = k_2$ ;

б) изучают гидролиз дибензилфосфата при постоянной ионной силе (1 М) и температуре 75,6 °С путем измерения концентрации спирта спектрофотометрическим методом. Предварительно определяют константу скорости  $k_2$ , изучая гидролиз монобензилфосфата при тех же значениях ионной силы и температуры;  $k_2 = 4,98 \cdot 10^{-3}$  мин<sup>-1</sup>. Вычисление  $k_1$  осуществляют методом приближений: рассчитывают теоретически отношение  $[B]/[D]_0$  для различных значений соотношения  $r = k_2/k_1$  и затем сравнивают с экспериментальными данными для тех же соотношений.

Результаты опытов:  $[D]_0 = 33,9 \cdot 10^{-4}$  М.

$t$ , мин	10,00	20,00	40,16	60,24	100,40	140,60	180,70	200,80
$[B] \cdot 10^4$ , М	6,78	13,56	24,41	30,51	39,66	45,76	50,85	52,54

Проведите расчеты для значений  $r$ : 0,2 и 1. В каком случае наблюдается удовлетворительное согласие между опытными и расчетными данными? Определите константу скорости  $k_1$ .

*Решение:* а)  $-\frac{d[D]}{dt} = k_1[D] \Rightarrow [D] = [D]_0 e^{-k_1 t}$ ;

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_2[M] - k_1[D] = k_2[M] - k_1[D]_0 e^{-k_1 t}; \quad (1)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[D] + k_2[M] = k_1[D]_0 e^{-k_1 t} + k_2[M]. \quad (2)$$

Расчет  $[M]$  связан с решением классического дифференциального уравнения со вторым членом, в итоге получают

$$[M] = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [D]_0 e^{-k_1 t} + \text{const} e^{-k_2 t}.$$

Учитывая начальные условия ( $[M] = 0$  при  $t = 0$ ), находят значе- ние константы (см. пример 2.16), затем  $[M]$ :

$$[M] = \frac{k_1 [D]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}). \quad (3)$$

С учетом уравнений (2) и (3) получают:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 [D]_0 e^{-k_1 t} + \frac{k_1 k_2 [D]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}).$$

После интегрирования

$$[B] = -[D]_0 e^{-k_1 t} + \frac{k_1 k_2 [D]_0}{k_2 - k_1} \left[ \frac{e^{-k_2 t}}{k_2} - \frac{e^{-k_1 t}}{k_1} \right] + \text{const}. \quad (4)$$

При  $t = 0$   $[B] = 0$ , следовательно,  $\text{const} = 2[D]_0$ . В итоге имеем:

$$\frac{[B]}{[D]_0} = \frac{k_1 e^{-k_2 t} + (k_1 - 2k_2) e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} + 2. \quad (5)$$

Рассмотрим частный случай:  $k_1 = k_2$ . Пересчитаем концентра- цию вещества М:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_1 [M] - k_1 [D] = k_1 [M] - k_1 [D]_0 e^{-k_1 t}, \quad (6)$$

откуда  $[M] = (k_1 [D]_0 t + \text{const}) e^{-k_1 t}$ .

Учитывая начальные условия, находят значение константы:  $\text{const} = 0$ , следовательно,

$$[M] = k_1 [D]_0 t e^{-k_1 t}. \quad (7)$$

Уравнение материального баланса для бензиловых групп  $\phi CH_2$  ( $\phi = C_6H_5$ ):

$$2[D]_0 = 2[D] + [M] + [B] \Rightarrow [B] = 2[D]_0 - 2[D] - [M];$$

$$\frac{[B]}{[D]_0} = 2 - 2e^{-k_1 t} - k_1 t e^{-k_1 t}; \quad (8)$$

б) в соответствии с указанными в задании условиями прове- денные по уравнениям (5) и (8) расчеты представлены в табл. 2.2.

Таблица 2.2

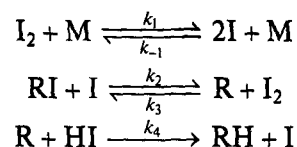
Результат	t, мин							
	10,00	20,00	40,16	60,24	100,40	140,60	180,70	200,80
[B] · 10 <sup>4</sup> , М	6,78	13,56	24,41	30,51	39,66	45,76	50,85	52,54
[B]/[D] <sub>0</sub> — опытн.	0,20	0,40	0,72	0,90	1,17	1,35	1,50	1,55
[B]/[D] <sub>0</sub> — расчетн. (r = 0,2)	0,230	0,410	0,700	0,906	1,140	1,340	1,470	1,530
[B]/[D] <sub>0</sub> — расчетн. (r = 1,0)	0,050	0,100	0,198	0,296	0,483	0,659	0,821	0,896

Как видно из таблицы, хорошее согласие между расчетными и экспериментальными данными наблюдается при значении  $r = k_2/k_1 = 0,2$ . Следовательно,

$$k_1 = \frac{k_2}{0,2} = \frac{4,98 \cdot 10^{-3}}{0,2} = 2,49 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1} = 4,15 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}.$$

2.18. Изучают кинетику реакции в газовой фазе между иодидом трифторэтила (обозначим через RI) и иодоводородом  $\text{RI} + \text{HI} = \text{RH} + \text{I}_2$ .

Для этого берут смесь RI, HI и I<sub>2</sub>, разбавленную инертным газом M, и измеряют спектрофотометрически скорость образования иода. Предложен следующий механизм:



Задание: а) покажите, что скорость образования иода выражается уравнением

$$v = \frac{k_2 k_4 K^{1/2} [\text{RI}][\text{HI}][\text{I}_2]^{1/2}}{k_3[\text{I}_2] + k_4[\text{HI}]},$$

где  $K$  — константа равновесия  $\xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1}$ . Примените принцип квазистационарных концентраций к атомам иода и радикалам R;

б) для нахождения  $k_2$  и отношения  $k_3/k_4$  представляют выражение скорости реакции в линейной форме типа  $Y = aX + b$ , где  $a$  пропорциональна  $k_2$  и  $b = -k_3/k_4$ . Получите выражение  $Y = f(X)$ . С помощью приведенных ниже данных вычислите значения  $k_2$  и  $k_3/k_4$ . Концентрации выражены в М, скорость в моль · л<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup>,  $K = 4 \cdot 10^{-12}$ .

$X \cdot 10^{-3}$ .....	5	7	10	14	21
$Y$ .....	5	12	22	36	60

Решение: а) запишем выражения скорости образования I<sub>2</sub>, I и R:

$$\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = v = v_2 - v_3 + v_{-1} - v_1; \quad (1)$$

$$\frac{d[\text{I}]}{dt} = 2v_1 - 2v_{-1} - v_2 + v_3 + v_4 = 0; \quad (2)$$

$$\frac{d[\text{R}]}{dt} = v_2 - v_3 - v_4 = 0. \quad (3)$$

Суммируя уравнения (2) и (3), находим  $2(v_1 - v_{-1}) = 0$ ;  $v_1 = v_{-1}$ . По условию

$$[\text{I}] = K^{1/2}[\text{I}_2]^{1/2}. \quad (4)$$

Скорость образования I<sub>2</sub> с учетом уравнений (2) и (3) примет вид:

$$v = v_2 - v_3 = k_2[\text{RI}][\text{I}] - k_3[\text{R}][\text{I}_2]. \quad (5)$$

Из (3) с учетом (4) выразим [R]:  $\frac{d[\text{R}]}{dt} = k_2[\text{RI}][\text{I}] - k_3[\text{R}][\text{I}_2] - k_4[\text{R}][\text{HI}] = 0$ ;

$$[\text{R}] = \frac{k_2 K^{1/2} [\text{RI}][\text{I}_2]^{1/2}}{k_3[\text{I}_2] + k_4[\text{HI}]}. \quad (6)$$

Подставляя [I] из формулы (4) и [R] из формулы (6) в выражение (5), получим искомое уравнение:

$$\begin{aligned} v &= k_2[\text{RI}]K^{1/2}[\text{I}_2]^{1/2} - \frac{k_2 k_3 K^{1/2} [\text{RI}][\text{I}_2]^{3/2}}{k_3[\text{I}_2] + k_4[\text{HI}]} = \\ &= \frac{k_2 k_4 K^{1/2} [\text{RI}][\text{HI}][\text{I}_2]^{1/2}}{k_3[\text{I}_2] + k_4[\text{HI}]}; \end{aligned}$$

б) для получения линейной формы уравнения скорости реакции используем обратные величины:

$$\frac{1}{v} = \frac{k_3[\text{I}_2] + k_4[\text{HI}]}{k_2 k_4 K^{1/2} [\text{RI}][\text{HI}][\text{I}_2]^{1/2}} = \frac{(k_3/k_4) + [\text{HI}]/[\text{I}_2]}{k_2 K^{1/2} [\text{RI}][\text{HI}][\text{I}_2]^{-1/2}} \quad (7)$$

или

$$\frac{[\text{RI}][\text{HI}]}{v[\text{I}_2]^{1/2}} = \frac{(k_3/k_4) + [\text{HI}]/[\text{I}_2]}{k_2 K^{1/2}}. \quad (8)$$

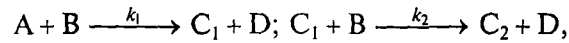
Обозначив через X левую часть соотношения, полагая, что  $Y \equiv \frac{[\text{HI}]}{[\text{I}_2]}$ , приходим к искомому уравнению:

$$Y = k_2 K^{1/2} X - \frac{k_3}{k_4} = aX + b. \quad (9)$$

Строя зависимость  $Y$  от  $X$  на основании приведенных в условии данных, получим, что наклон прямой равен  $a = k_2 K^{1/2} = 3,44 \cdot 10^{-3}$ , следовательно,  $k_2 = \frac{3,44 \cdot 10^{-3}}{(4 \cdot 10^{-12})^{1/2}} = 1,72 \cdot 10^3$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$   $\cdot$  с $^{-1}$ ;

отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен  $b = -\frac{k_3}{k_4} = 12,2$ .

**2.19.** Нитрование 1,4-диметилбензола (А) протекает в две последовательные стадии:



где  $B \equiv HNO_3$ ;  $D \equiv H_2O$ ;  $C_i$  — нитропроизводные А. Полагают, что в обеих реакциях порядок по каждому реагенту равен 1. При определенной температуре начальный раствор содержит  $[A]_0 = 1$  М и  $[B]_0 = 1,12$  М. Через достаточно большой промежуток времени фиксируют в смеси концентрации:  $[C_2]_\infty = 0,23$  М и  $[B]_\infty = 0$ .

*Задание:* а) вычислите  $[A]_\infty$  и  $[C_1]_\infty$ . Получите значение отношения  $k_2/k_1$  ( $\neq 1$ ). Для этого проинтегрируйте дифференциальное уравнение, связывающее  $d[C_1]$  и  $d[A]$ , таким образом, чтобы получить  $[C_1]$  в зависимости от  $[A]_0$ ,  $[A]$ ,  $k_1$  и  $k_2$ ;

б) определите, какую начальную концентрацию азотной кислоты необходимо использовать, чтобы к моменту достижения максимального количества продукта  $C_1$  вся кислота была израсходована. Найдите выход продуктов  $C_1$  и  $C_2$  по отношению к исходному 1,4-диметилбензолу (А).

*Решение:* а) запишем уравнения материального баланса для бензольного ядра и азота:

$$[A]_0 = [A] + [C_1] + [C_2] \quad (1)$$

$$[B]_0 = [B] + [C_1] + 2[C_2] \quad (2)$$

К моменту достижения равновесия ( $t \rightarrow \infty$ ) получим:

$$[A]_0 = [A]_\infty + [C_1]_\infty + [C_2]_\infty \quad (3)$$

$$[B]_0 = [B]_\infty + [C_1]_\infty + 2[C_2]_\infty \quad (4)$$

Из выражения (4) находим  $[C_1]_\infty = 0,660$  М; подстановка этого значения в выражение (3) позволяет найти  $[A]_\infty = 0,110$  М.

Кинетические дифференциальные уравнения скорости реакций (1) и (2) имеют вид:

$$\begin{aligned} -\frac{d[A]}{dt} &= k_1[A][B] \quad \text{и} \quad \frac{d[C_1]}{dt} = k_1[A][B] - k_2[C_1][B] \Rightarrow \\ \Rightarrow -\frac{d[C_1]}{d[A]} &= 1 - \frac{k_2}{k_1} \frac{[C_1]}{[A]} \Rightarrow \frac{d[C_1]}{d[A]} - \frac{k_2}{k_1} \frac{[C_1]}{[A]} = -1. \end{aligned} \quad (5)$$

Вначале решаем гомогенное уравнение:

$$\frac{d[C_1]}{d[A]} - \frac{k_2}{k_1} \frac{[C_1]}{[A]} = 0.$$

Решение имеет вид:

$$\ln[C_1] = \frac{k_2}{k_1} \ln A + \text{const}$$

или

$$[C_1] = \alpha[A]^{k_2/k_1},$$

где  $\alpha$  — постоянная, которую следует определить. Частное решение:

$[C_1] = \beta[A]$ . Подставляя  $\beta = \frac{[C_1]}{[A]}$  в уравнение (5), находим

$$\beta = \frac{1}{(k_2/k_1) - 1} = \frac{k_1}{k_2 - k_1}.$$

Решение имеет вид:  $[C_1] = \alpha[A]^{k_2/k_1} + \frac{k_1}{k_2 - k_1}[A]$ . В начальный момент времени  $t = 0$

$$[C_1] = 0 = \alpha[A]^{k_2/k_1} + \frac{k_1}{k_2 - k_1}[A]_0,$$

откуда

$$\alpha = -\frac{k_1}{k_2 - k_1}[A]_0^{1 - (k_2/k_1)}.$$

Подставляя  $\alpha$  в выражение для  $[C_1]$ , получаем

$$[C_1] = [A]_0 \frac{k_1}{k_1 - k_2} \left[ \left( \frac{[A]}{[A]_0} \right)^{k_2/k_1} - \frac{[A]}{[A]_0} \right]. \quad (6)$$

Подставляя в уравнение (6) значения  $[A]_0 = 1$  М,  $[A]_\infty = 0,110$  М и  $[C_1]_\infty = 0,660$  М, находим

$$0,660 \left( 1 - \frac{k_2}{k_1} \right) = 0,110^{k_2/k_1} - 0,110,$$

откуда  $k_2/k_1 = 0,207$ ;

б) условие достижения максимума  $[C_1]$ :  $d[C_1]/d[A] = 0$ .

Подставим это выражение в уравнение (5):

$$0 - \frac{k_2}{k_1} \frac{[C_1]_{\max}}{[A]_{\max}} = -1 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow [C_{\max}] = [A]_0 \frac{k_1}{k_1 - k_2} \left[ \left( \frac{[A]_{\max}}{[A]_0} \right)^{k_2/k_1} - \frac{[A]_{\max}}{[A]_0} \right] = [A]_{\max} \frac{k_1}{k_2} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{[A]_{\max}}{[A]_0} = \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{k_1}{k_2-k_1}}, \text{ откуда } [A]_{\max} = 0,137 \text{ М и } [C_1]_{\max} = 0,663 \text{ М.}$$

Вычитая из уравнения (1), умноженного на 2, уравнение (2), получим

$$2[A]_0 - [B]_0 = 2[A] - [B] + [C_1]. \quad (7)$$

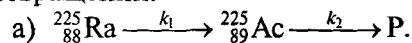
При достижении  $[A] = [A]_{\max}$  и  $[C_1] = [C_1]_{\max}$  для выполнения условия  $[B] = 0$  необходимо, чтобы

$$2[A]_0 - [B]_0 = 2[A]_{\max} + [C_1]_{\max}. \quad (8)$$

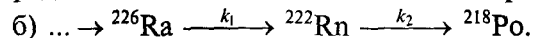
Из выражения (8) находим  $[B]_0 = 1,063 \text{ М}$ . Расчет выхода продуктов  $C_1$  и  $C_2$ :

$$\rho_1 = \frac{[C_1]_{\max}}{[A]_0} = 0,663 \text{ (66,3\%)} \text{ и } \rho_2 = \frac{[C_2]_{\max}}{[A]_0} = 0,200 \text{ (20\%)}. \quad (8)$$

**2.20. Задание:** рассмотрите последовательность радиоактивных превращений:

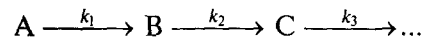


Периоды полураспада соответственно равны: 15 сут для  ${}^{225}_{88}\text{Ra}$  и 10 сут для  ${}^{225}_{89}\text{Ac}$ . Вычислите константы скорости  $k_1$  и  $k_2$ . Определите время, через которое количество образующегося актиния достигает максимума. Найдите величину отношения количеств обоих радиоактивных элементов в момент времени  $t_{\max}$ :



Период полураспада радона равен 3,8 сут, радия — 16 веков. Рассчитайте время, через которое устанавливается вековое равновесие с точностью до 1 %.

**Решение:** радиоактивные превращения отвечают кинетике реакций первого порядка, поэтому удобно использовать соотношения, полученные для последовательных реакций первого порядка:



$$\text{а) } k_1 = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0,693}{15} = 4,62 \cdot 10^{-2} \text{ сут}^{-1} \text{ и } k_2 = \frac{0,693}{10} = 6,93 \cdot 10^{-2} \text{ сут}^{-1};$$

$$t_{\max} = \frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2 - k_1} = 17,6 \text{ сут.}$$

При достижении  $t_{\max}$  скорость образования актиния равна нулю.

$$\frac{dN_{\text{Ac}}}{dt} = k_1 N_{\text{Ra}} - k_2 N_{\text{Ac}} = 0 \Rightarrow \frac{N_{\text{Ac}}}{N_{\text{Ra}}} = \frac{k_1}{k_2} = 0,67;$$

б) получим выражение для отношения количеств веществ А и В в момент времени  $t$ :

$$N_A = N_{A_0} e^{-k_1 t} \text{ и } N_B = N_{A_0} \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t});$$

$$\frac{N_B}{N_A} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} (1 - e^{-(k_2 - k_1)t}). \quad (1)$$

По условию,  $k_1 \ll k_2$  (поскольку  $t_{1/2(1)} \gg t_{1/2(2)}$ ), поэтому формула (1) упрощается

$$\frac{N_B}{N_A} = \frac{k_1}{k_2} (1 - e^{-k_2 t}). \quad (2)$$

Через определенный промежуток времени  $t \exp(-k_2 t)$  становится много меньше 1

$$\frac{N_B}{N_A} \approx \frac{k_1}{k_2} = \frac{t_{1/2(2)}}{t_{1/2(1)}}. \quad (3)$$

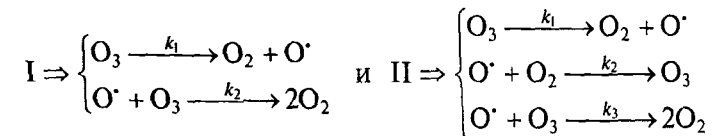
Соотношение (3) отвечает так называемому вековому равновесию. Находим значение  $k_2$ :

$$k_2 = \frac{\ln 2}{t_{1/2(2)}} = \frac{0,693}{3,8} = 0,182 \text{ сут}^{-1}. \quad (4)$$

Вековое равновесие устанавливается с точностью до 1 %, когда выполняется условие  $\exp(-k_2 t) = 0,01 \Rightarrow t = 25,3 \text{ сут}$ .

**2.21.** Для реакции разложения озона  $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$  эксперимент показывает, что реакция имеет второй порядок по озону и (-1) по кислороду.

**Задание:** на основании двух предложенных ниже механизмов протекания реакции:



Покажите, в каком случае полученное кинетическое уравнение для скорости распада озона согласуется с опытными данными. Считая, что  $[\text{O}^{\cdot}]$  мала и стационарна, примените принцип квазистационарных концентраций.

**Решение:** получим кинетическое уравнение для механизма I

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k_1[\text{O}_3] + k_2[\text{O}^{\cdot}][\text{O}_3]; \quad (1)$$

$$\frac{d[O^*]}{dt} = k_1[O_3] - k_2[O^*][O_3] = 0 \Rightarrow [O^*] = k_1/k_2. \quad (2)$$

Подставляя (2) в (1), находим

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = 2k_1[O_3] \Rightarrow -\frac{d[O_3]}{2dt} = k_1[O_3] \quad (3)$$

$$\text{и } \frac{d[O_2]}{dt} = k_1[O_3] + 2k_2[O^*][O_3] = 3k_1[O_3] \Rightarrow \frac{d[O_2]}{3dt} = k_1[O_3]. \quad (4)$$

Из выражений (3) и (4) видно, что скорости расходования озона и образования кислорода  $\sim [O_3]$ , т. е. отвечают кинетике уравнений первого порядка, но это противоречит опыту. Следовательно, предложенный механизм (I) является неудовлетворительным. Получим кинетическое уравнение для второго механизма:

$$\frac{d[O^*]}{dt} = k_1[O_3] - k_2[O^*][O_2] - k_3[O^*][O_3] = 0 \Rightarrow \quad (5)$$

$$\Rightarrow [O^*] = \frac{k_1[O_3]}{k_2[O_2] + k_3[O_3]};$$

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k_1[O_3] - k_2[O^*][O_2] + k_3[O^*][O_3] = \frac{2k_1k_3[O_3]^2}{k_2[O_2] + k_3[O_3]}; \quad (6)$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = k_1[O_3] - k_2[O^*][O_2] + 2k_3[O^*][O_3] = \frac{3k_1k_3[O_3]^2}{k_2[O_2] + k_3[O_3]}. \quad (7)$$

Полученные соотношения указывают, что в общем случае порядок реакции — дробный. Рассмотрим два частных случая:

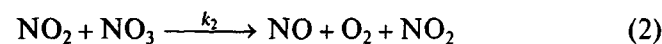
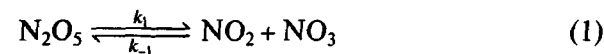
а)  $k_2[O_2] \ll k_3[O_3]$ , в этом случае  $-\frac{d[O_3]}{dt} \sim [O_3]$ , что противоречит опыту;

б)  $k_2[O_2] \gg k_3[O_3]$ , получаем

$$-\frac{d[O_3]}{2dt} = \frac{k_1k_3[O_3]^2}{k_2[O_2]} \quad \text{и} \quad \frac{d[O_2]}{3dt} = \frac{k_1k_3[O_3]^2}{k_2[O_2]}. \quad (8)$$

Согласно полученным кинетическим уравнениям (8) видно, что реакция имеет второй порядок по озону и (-1) по кислороду, этот результат согласуется с экспериментом. Следовательно, можно сделать вывод: второй механизм удовлетворительно описывает кинетику данной реакции.

**2.22.** Термическое разложение газообразного  $N_2O_5$  изучают в сосуде постоянного объема, рассматривая следующий механизм процесса:



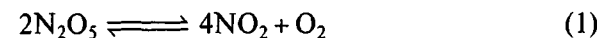
**Задание:** а) получите суммарное уравнение реакции разложения  $N_2O_5$ . Напишите выражение для скорости по каждому из участвующих в реакции веществ;

б) применив принцип квазистационарных концентраций к промежуточным неустойчивым соединениям  $NO$  и  $NO_3$ , покажите, что этот механизм отвечает суммарной реакции первого порядка. Выразите кажущуюся константу скорости через  $k_i$ ;

в) покажите, что в случае присутствия в сосуде твердого  $N_2O_5$  наблюдаемый порядок реакции равен нулю;

г) отмечают, что при температуре  $140^\circ C$  50 % введенного в сосуд газообразного  $N_2O_5$  разлагается в течение 8 с, а при  $90^\circ C$  то же количество газообразного  $N_2O_5$  разлагается за 9 мин. Вычислите константы скорости и энергию активации этой реакции.

**Решение:** а) суммарное уравнение реакции имеет вид



Скорость реакции, выраженная через концентрации каждого из веществ

$$v = \frac{d[O_2]}{dt} = \frac{1}{4} \frac{d[NO_2]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[N_2O_5]}{dt}; \quad (2)$$

$$v = \frac{d[O_2]}{dt} = k_2[NO_2][NO_3]; \quad (3)$$

б) применим принцип квазистационарных концентраций к  $[NO_3]$

$$\frac{d[NO_3]}{dt} = k_1[N_2O_5] - (k_{-1} + k_2)[NO_2][NO_3] = 0 \Rightarrow \quad (4)$$

$$\Rightarrow [NO_3] = \frac{k_1[N_2O_5]}{(k_{-1} + k_2)[NO_2]}. \quad (5)$$

Подставляя  $[NO_3]$  из формулы (5) в выражение (3), получаем

$$v = \frac{d[O_2]}{dt} = \frac{k_1k_2[N_2O_5]}{k_{-1} + k_2} = k_{\text{каж}}[N_2O_5], \quad (6)$$

т. е. скорость суммарной реакции пропорциональна  $[N_2O_5]$  и отвечает кинетике первого порядка, где

$$k_{\text{каж}} = \frac{k_1k_2}{k_{-1} + k_2}. \quad (7)$$

Аналогичным образом можно выразить скорость реакции через  $[N_2O_5]$  (2):

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[N_2O_5]}{dt};$$

$$-\frac{d[N_2O_5]}{dt} = k_1[N_2O_5] - k_{-1}[NO_2][NO_3] + k_3[NO][N_2O_5]. \quad (8)$$

Применим принцип квазистационарных концентраций к  $[NO]$ :

$$\frac{d[NO]}{dt} = k_2[NO_2][NO_3] - k_3[NO][N_2O_5] = 0 \Rightarrow \quad (9)$$

$$\Rightarrow [NO] = \frac{k_2[NO_2][NO_3]}{k_3[N_2O_5]}. \quad (10)$$

Подставив в уравнение (8)  $[NO_3]$  из формулы (5) и  $[NO]$  из выражения (10), получим

$$\begin{aligned} -\frac{d[N_2O_5]}{dt} &= k_1[N_2O_5] - \frac{k_{-1}k_1[N_2O_5]}{k_{-1} + k_2} + \frac{k_1k_2[N_2O_5]}{k_{-1} + k_2} = \\ &= \frac{2k_1k_2[N_2O_5]}{k_{-1} + k_2} \Rightarrow -\frac{d[N_2O_5]}{2dt} = \frac{k_1k_2[N_2O_5]}{k_{-1} + k_2}. \end{aligned} \quad (11)$$

Очевидно, что выражение (11) равно выражению (6); константа скорости суммарного процесса не зависит от значения  $k_3$ ;

в) в присутствии твердого  $N_2O_5$  при  $T = \text{const}$  устанавливается равновесие  $N_2O_{5(\text{тв})} \rightleftharpoons N_2O_{5(\text{г})}$ ,  $P_{N_2O_5} = \text{const}$ ,  $[N_2O_5] = \text{const}$  и кажущийся порядок реакции по  $N_2O_5$  равен 0;

г) для реакции первого порядка, как было показано в п. б), находим значения константы скорости реакции при разных температурах:

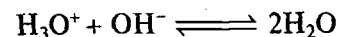
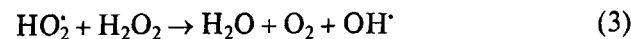
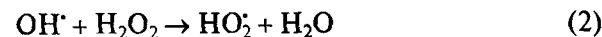
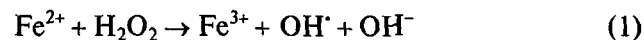
$$t = 90^\circ \text{C} \quad k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0,693}{9 \cdot 60} = 1,28 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1};$$

$$t = 140^\circ \text{C} \quad k = \frac{0,693}{8} = 8,66 \cdot 10^{-2} \text{ c}^{-1};$$

а затем и энергию активации

$$\begin{aligned} E_a &= \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{8,314 \cdot 363 \cdot 413}{50} \ln \frac{8,66 \cdot 10^{-2}}{1,28 \cdot 10^{-3}} = \\ &= 105 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned} \quad (12)$$

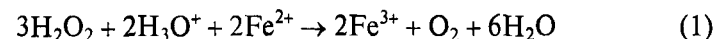
**2.23.** Для объяснения разложения пероксида водорода, ускоряемого в присутствии ионов  $Fe^{2+}$ , предложен следующий механизм:



*Задание:* а) напишите уравнение брутто-реакции, согласно предложенному механизму, учитывая, что процесс протекает в кислой среде;

б) выразите скорость разложения  $H_2O_2$  в зависимости от констант скорости  $k_i$  различных элементарных стадий, полагая, что радикалы  $OH^-$  и  $HO_2$  очень реакционноспособны и к ним можно применить принцип квазистационарных концентраций. Каков порядок этой реакции в общем случае и при условии, что концентрация  $Fe^{2+}$  очень мала?

*Решение:* а) уравнение суммарной реакции, в котором не присутствуют неустойчивые промежуточные реакционноспособные соединения, имеет вид



б) напишем кинетическое уравнение для скорости расхода  $H_2O_2$ :

$$\begin{aligned} v = -\frac{d[H_2O_2]}{dt} &= k_1[H_2O_2][Fe^{2+}] + k_2[OH^-][H_2O_2] + \\ &+ k_3[HO_2][H_2O_2]. \end{aligned} \quad (2)$$

Согласно принципу квазистационарных концентраций, получим

$$\begin{aligned} \frac{d[OH^-]}{dt} &= k_1[H_2O_2][Fe^{2+}] - k_2[OH^-][H_2O_2] + \\ &+ k_3[HO_2][H_2O_2] - k_4[Fe^{2+}][OH^-] = 0; \end{aligned} \quad (3)$$

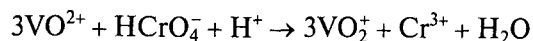
$$\frac{d[HO_2]}{dt} = k_2[OH^-][H_2O_2] - k_3[HO_2][H_2O_2] = 0. \quad (4)$$

Суммируя уравнения (3) и (4), находим  $[OH^-] = \frac{k_1}{k_4}[H_2O_2]$ . Подставив  $[OH^-]$  в уравнение (2) с учетом (4), приходим к искомому выражению

$$\begin{aligned} v = -\frac{d[H_2O_2]}{dt} &= k_1[Fe^{2+}][H_2O_2] + 2k_2[OH^-][H_2O_2] = \\ &= k_1[Fe^{2+}][H_2O_2] + 2\frac{k_1k_2}{k_4}[H_2O_2]^2. \end{aligned} \quad (5)$$

В общем случае реакция имеет нецелочисленный порядок. Если  $[Fe^{2+}]$  мала и выполняется условие  $[Fe^{2+}] \ll \frac{2k_2}{k_4} [H_2O_2]$ , можно пренебречь первым слагаемым в уравнении (5). В этом случае реакция имеет второй порядок по отношению к  $H_2O_2$ .

**2.24\*.** Окисление ванадия (IV) хромом (VI) в соответствии с брутто-реакцией

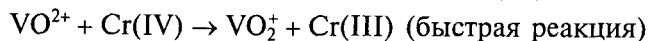
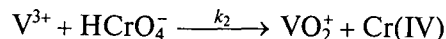
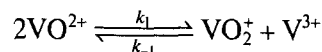


описывается опытным кинетическим уравнением:

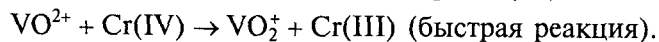
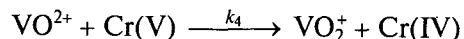
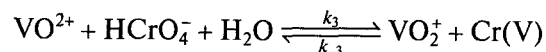
$$-\frac{d[HCrO_4^-]}{dt} = k_{\text{оп}} \frac{[VO^{2+}]^2 [HCrO_4^-]}{[VO_2^+]}$$

*Задание:* а) выведите выражения для скорости этой реакции на основании двух предложенных ниже механизмов, применив принцип квазистационарных концентраций к  $[V^{3+}]$  и  $Cr(V)$ .

Механизм А:



Механизм Б:



Сопоставьте полученные кинетические уравнения с опытным выражением;

б) для уточнения действительного механизма реакции проводили опыты с малыми концентрациями  $VO_2^+$ . В этом случае экспериментальное выражение скорости реакции имеет вид  $v = -\frac{d[HCrO_4^-]}{dt} = k'[VO^{2+}][HCrO_4^-]$ . Какой вывод можно сделать относительно механизма процесса?

*Решение:* а) получим кинетические уравнения скорости реакции для обоих предложенных механизмов.

Механизм А

$$v_A = -\frac{d[HCrO_4^-]}{dt} = k_2[V^{3+}][HCrO_4^-]; \quad (1)$$

$$\frac{d[V^{3+}]}{dt} = k_1[VO^{2+}]^2 - k_{-1}[VO_2^+][V^{3+}] - k_2[HCrO_4^-][V^{3+}] = 0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow [V^{3+}] = \frac{k_1[VO^{2+}]^2}{k_{-1}[VO_2^+] + k_2[HCrO_4^-]} \quad (2)$$

Подставляя выражение (2) в формулу (1), находим

$$v_A = -\frac{d[HCrO_4^-]}{dt} = \frac{(k_1 k_2 / k_{-1}) [VO^{2+}]^2 [HCrO_4^-]}{[VO_2^+] + (k_2 / k_{-1}) [HCrO_4^-]} \quad (3)$$

Полученное выражение скорости согласуется с опытным уравнением, если во время протекания реакции выполняется условие

$$(k_2 / k_{-1}) [HCrO_4^-] \ll [VO_2^+] \quad (4)$$

Механизм Б

$$v_B = -\frac{d[HCrO_4^-]}{dt} = k_3[VO^{2+}][HCrO_4^-] - k_{-3}[VO_2^+][Cr(V)]; \quad (5)$$

$$\frac{d[Cr(V)]}{dt} = k_3[VO^{2+}][HCrO_4^-] - k_{-3}[VO_2^+][Cr(V)] - k_4[VO^{2+}][Cr(V)] = 0 \Rightarrow \quad (6)$$

$$\Rightarrow [Cr(V)] = \frac{k_3[VO^{2+}][HCrO_4^-]}{k_{-3}[VO_2^+] + k_4[VO^{2+}]} \quad (7)$$

Подставляя формулу (7) в выражение (5), получим кинетическое уравнение

$$v_B = k_3[VO^{2+}][HCrO_4^-] - \frac{k_3 k_{-3} [VO_2^+][VO^{2+}][HCrO_4^-]}{k_{-3}[VO_2^+] + k_4[VO^{2+}]} = \frac{(k_3 k_4 / k_{-3}) [VO^{2+}]^2 [HCrO_4^-]}{[VO_2^+] + (k_4 / k_{-3}) [VO^{2+}]} \quad (8)$$

Это выражение также согласуется с опытным уравнением при выполнении условия

$$(k_4 / k_{-3}) [VO^{2+}] \ll [VO_2^+]; \quad (9)$$

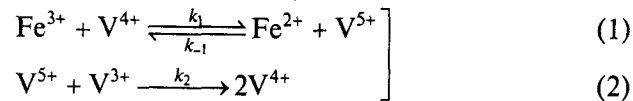
б) при малых  $[VO_2^+]$ , согласно условию примера, вкладом этого слагаемого в кинетических уравнениях (3) и (8) можно пренебречь. Оказывается, только скорость  $v_B$  совпадает с опытным уравнением:

$$v_B = v_{\text{оп}} = k'[VO^{2+}][HCrO_4^-], \text{ где } k' = k_3. \quad (10)$$

Механизм Б удовлетворительно описывает кинетику данной реакции.

**2.25\*.** При изучении реакции  $Fe^{3+} + V^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + V^{4+}$  предложен следующий механизм:





**Задание:** а) получите выражение для  $[\text{V}^{5+}]$ ;

б) равновесие (1) устанавливается намного быстрее, чем протекает стадия (2). Изменится ли при этом выражение для  $[\text{V}^{5+}]$ ? Можно ли иным путем получить этот результат?

в) выведите кинетическое уравнение скорости этой реакции. Каков порядок реакции?

г) выразите опытную энергию активации через  $\Delta_r H_1^0$  и  $E_2$ ;

д) при увеличении температуры от 25 до 35 °С общая скорость реакции возрастает в два раза, а скорость стадии (2) — в 2,6 раза. Вычислите  $E_a$ ,  $E_2$  и  $\Delta_r H_1^0$ .

**Решение:** а) в предложенном механизме ион  $\text{V}^{5+}$  можно рассматривать как неустойчивое промежуточное соединение, которое отсутствует в суммарном уравнении реакции. Применим к нему принцип квазистационарных концентраций

$$\frac{d[\text{V}^{5+}]}{dt} = k_1[\text{Fe}^{3+}][\text{V}^{4+}] - k_{-1}[\text{Fe}^{2+}][\text{V}^{5+}] - k_2[\text{V}^{5+}][\text{V}^{3+}] = 0 \Rightarrow \quad (1)$$

$$\Rightarrow [\text{V}^{5+}] = \frac{k_1[\text{Fe}^{3+}][\text{V}^{4+}]}{k_{-1}[\text{Fe}^{2+}] + k_2[\text{V}^{3+}]}; \quad (2)$$

б) если стадия (2) протекает намного медленнее, чем устанавливается равновесие (1), т.е. выполняется неравенство  $k_2[\text{V}^{3+}] \ll \ll k_{-1}[\text{Fe}^{2+}]$ , вторым слагаемым в знаменателе (2) можно пренебречь, и соотношение примет вид

$$[\text{V}^{5+}] = \frac{k_1}{k_{-1}} \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{V}^{4+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad (3)$$

Можно прийти к этому результату, используя принцип квазиравновесных концентраций:

$$K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{V}^{5+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{V}^{4+}]} \Rightarrow [\text{V}^{5+}] = \frac{k_1}{k_{-1}} \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{V}^{4+}]}{[\text{Fe}^{2+}]};$$

$$\text{в) } v = \frac{d[\text{V}^{4+}]}{dt} = 2k_2[\text{V}^{5+}][\text{V}^{3+}]. \quad (4)$$

Подставляя  $[\text{V}^{5+}]$  из (3) в уравнение (4), находим

$$v = \frac{2k_1 k_2}{k_{-1}} \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{V}^{4+}][\text{V}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = k_{\text{оп}} \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{V}^{4+}][\text{V}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}, \quad (5)$$

где

$$k_{\text{оп}} = 2k_1 k_2 / k_{-1}. \quad (6)$$

Порядок реакции по веществам равен: 1( $\text{Fe}^{3+}$ ), 1( $\text{V}^{4+}$ ), 1( $\text{V}^{3+}$ ), (-1)( $\text{Fe}^{2+}$ );

г) запишем уравнение Аррениуса в дифференциальной форме:

$$\frac{d \ln k_{\text{оп}}}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}. \quad (7)$$

Последовательно прологарифмируем и продифференцируем по температуре соотношение (6):  $\ln k_{\text{оп}} = \ln(k_1/k_{-1}) + \ln k_2 + \ln 2$ ; так как  $k_1/k_{-1} = K_1$

$$\Rightarrow \ln k_{\text{оп}} = \ln K_1 + \ln k_2 + \ln 2 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{d \ln k_{\text{оп}}}{dT} = \frac{d \ln K_1}{dT} + \frac{d \ln k_2}{dT} \Rightarrow E_a = \Delta_r H_1^0 + E_2; \quad (8)$$

д) в расчетах используем интегральное уравнение Аррениуса.

Для суммарной реакции  $\ln \frac{k_{\text{оп}}(308)}{k_{\text{оп}}(298)} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{298} - \frac{1}{308} \right) = \ln 2$ , откуда

находим  $E_a = 52,9$  кДж·моль<sup>-1</sup>. Для стадии (2)  $\ln \frac{k_2(308)}{k_2(298)} = \frac{E_a}{R} \times$

$\times \left( \frac{1}{298} - \frac{1}{308} \right) = \ln 2,6 \Rightarrow E_2 = 72,9$  кДж·моль<sup>-1</sup>. Подставляя значения

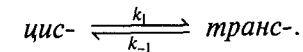
$E_a$  и  $E_2$  в (8), вычислим  $\Delta_r H_1^0 = -20,0$  кДж·моль<sup>-1</sup>.

## ЗАДАЧИ

1. Для обратимой изомеризации стилбена, который существует в *цис*- и *транс*- формах, получены следующие данные:

<i>t</i> , мин .....	0,0	20,0	50,0	80,0	120,0	170,0	∞
% <i>цис</i> -формы .....	100,0	92,5	82,3	73,6	63,7	53,8	17,1

Оцените значения констант скорости процессов



2. Соединения А и В являются изомерами, которые претерпевают взаимные превращения. Согласно опытным данным, концентрация чистого образца А уменьшается со временем:

<i>t</i> , мин .....	0,0	1,5	3,0	5,0	8,0	11,0	∞
[А] · 10 <sup>3</sup> , М .....	100,0	80,0	65,0	50,0	37,0	29,0	18,0

Вычислите значения констант скорости обоих процессов изомеризации (прямого и обратного), полагая, что обе реакции или первого порядка или кажущегося первого порядка.

3. Для обратимой реакции типа  $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$  положим, что начальные концентрации компонентов  $[A]_0 = a$ ,  $[B]_0 = 0$  и  $x$  — уменьшение концентрации  $A$  к моменту времени  $t$ . Порядок прямой и обратной реакций равен 1.

А. Выразите в дифференциальной форме зависимость  $x$  от  $t$ . Проанализируйте частный случай, когда система достигает равновесия ( $x = x_\infty$ ).

Б) Получите выражение для  $dx/dt$ , в котором отсутствует  $k_2$ . Проинтегрируйте его.

В. Покажите аналитически, что уравнение скорости этой реакции аналогично уравнению односторонней реакции первого порядка при определенных условиях.

4. Для обратимой реакции типа  $A + B \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} C$  положим, что начальные концентрации  $A$  и  $B$  равны  $a$ ,  $[C]_0 = 0$ ,  $x$  — концентрация продукта  $C$  в момент времени  $t$ . Порядок прямой и обратной реакций по отношению к каждому реагенту равен 1.

А. Выразите в дифференциальной форме зависимость  $x$  от  $t$ . Какой будет результат при достижении системой равновесия ( $x = x_\infty$ ).

Б. Получите выражение  $dx/dt$ , в котором отсутствует  $k_2$ . Покажите, что полином относительно  $x$ , присутствующий в этом выражении, можно представить в виде:  $\lambda(\alpha - x)(\beta - x)$ .

5. При исследовании эквимольной смеси  $H_2$  и  $I_2$  опыт показывает, что прямая реакция  $H_2 + I_2 \xrightarrow{k_1} 2HI$  имеет первый порядок по каждому реагенту.

А. Положим, что обратная реакция вначале не протекает. Найдите соотношение, которое связывает текущую концентрацию  $I_2$  со временем. Примем, что при  $t = 0$  начальные концентрации  $H_2$  и  $I_2$  равны  $C_0 = 0,25$  М. Зная, что через 20 с остается концентрация каждого из компонентов, равная  $C_1 = 0,24$  М, определите время, через которое концентрация  $I_2$  станет равной  $C_2 = 0,125$  М.

Б. Учитывают обратную реакцию второго порядка с константой скорости  $k_2$ . Для начальной концентрации чистого  $HI$ , равной  $[C]' = 0,50$  М, установлено, что через 20 с образуются  $I_2$  и  $H_2$  с концентрациями  $C'' = 7,5 \cdot 10^{-4}$  М. Определите концентрации трех компонентов системы в состоянии равновесия ( $t \rightarrow \infty$ ).

6. Для обратимого процесса  $A + B \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} E + F$  порядок прямой и обратной реакций равен 2. В сосуд вводят два реагента  $A$  и  $B$  с начальными концентрациями  $a$  и  $f$ . К ним добавляют небольшое количество соединения  $V$  с начальной концентрацией  $b$ ,  $b \ll a$  и  $f$ . Концентрацию вещества  $E$ , образующегося в момент времени  $t$ , обозначают через  $x$ . Покажите, что кинетическое дифференциальное уравнение этой реакции аналогично уравнению обратной реакции первого порядка.

7\*. Получите дифференциальное и интегральное кинетические уравнения для обратимой реакции, если прямая реакция имеет первый порядок, обратная — второй. Принять, что оба продукта отсутствуют в начале реакции.

8\*. Получите дифференциальное и интегральное кинетические уравнения для обратимой реакции, если прямая реакция имеет второй порядок, обратная — первый. Полагают, что реагенты берутся в стехиометрических соотношениях, продукт отсутствует в начальный момент времени.

9\*. Получите дифференциальное и интегральное кинетические уравнения для обратимой реакции  $A + B \rightleftharpoons L + M$ , если прямая и обратная реакции имеют второй порядок (первый по каждому из участвующих в реакции веществ). Считать, что реагенты присутствуют в стехиометрических соотношениях и в начальный момент времени продуктов нет.

10. Для обратимой реакции первого порядка  $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$  известно, что  $k_1 = 10^{-2} \text{ с}^{-1}$  и при равновесии  $[B]_\infty/[A]_\infty = 4$ . Определите концентрацию вещества  $B$  через 30 с, если  $[A]_0 = 0,01$  М и  $[B]_0 = 0$ .

11. Превращение  $A$  в  $B$  протекает по обратимым реакциям первого и второго порядка  $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$  и  $A + H^+ \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} B + H^+$ . Получите уравнение связи между всеми константами.

12. Для обратимой реакции  $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$  первого порядка в обоих направлениях получите аналитическим путем выражение для зависимости концентрации вещества  $A$  от времени, если начальные концентрации  $[A] = [A]_0$  и  $[B] = [B]_0$ . Чему будут равны  $[A]_\infty$  и  $[B]_\infty$  при  $t \rightarrow \infty$ ?

13. Для обратимой реакции  $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$ :

а) получите аналитическим путем соотношение между временем релаксации  $\tau$  и константами скорости  $k_1$ ,  $k_2$ ;

б) определите значения  $k_1$ ,  $k_2$ , если известны  $\tau = 23$  мкс и  $K = 10^3$ .

14\*. Для обратимой реакции  $A + B \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} C$ :

а) выведите соотношение между временем релаксации  $\tau$  и константами скорости  $k_1$ ,  $k_2$ ;

б) рассчитайте значения  $k_1$ ,  $k_2$  и  $K$ , если известны величина  $pH = 6$  (водной среды) и время релаксации  $\tau = 7,6$  мкс.

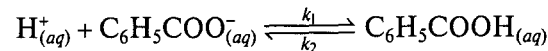
15. Для обратимой реакции  $A + B \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} C$  определите значения  $k_1$ ,  $k_2$  и  $K$ , если известны следующие данные:  $\tau = 2,0$  мкс для  $[A]_\infty = [B]_\infty = 1,0$  М и  $\tau = 3,3$  мкс для  $[A]_\infty = [B]_\infty = 0,5$  М.

16. Для обратимой реакции  $\text{Ni}(\text{NCS})^+ + \text{NCS}^- \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \text{Ni}(\text{NCS})_2$ , протекающей при температуре 25 °С в метаноле, получены следующие экспериментальные данные методом релаксации:

[Ni(NCS) <sub>2</sub> ], М...	0,001	0,002	0,005	0,01	0,025	0,05	0,10
τ, мс .....	4,08	3,74	2,63	1,84	1,31	0,88	0,67

Определите значения  $k_1$ ,  $k_2$  и  $K$ .

17. Для обратимой реакции



А. Получите аналитическим путем выражение, связывающее время релаксации  $\tau$  и константы  $k_1$ ,  $k_2$ .

Б. Рассчитайте время релаксации для раствора бензойной кислоты ( $C = 10^{-2}$  М), если известны  $k_1 = 3,5 \cdot 10^{10}$  л · моль<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup>,  $k_2 = 2,2 \times 10^6$  с<sup>-1</sup> и  $K_a = 6,6 \cdot 10^{-5}$ .

18. Для обратимой реакции  $\text{HF}_{(aq)} \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \text{H}^+_{(aq)} + \text{F}^-_{(aq)}$ :

а) выведите соотношение между временем релаксации  $\tau$  и константами скорости  $k_1$ ,  $k_2$ ;

б) определите значения  $k_1$ ,  $k_2$  и  $K$ , если известны следующие данные:  $\tau = 0,63$  нс для раствора HF ( $C = 0,1$  М) и  $\tau = 2,04$  нс для раствора HF ( $C = 10^{-2}$  М).

19. Для обратимой реакции  $\text{HIn}^- \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \text{H}^+ + \text{In}^{2-}$ :

а) покажите, что время релаксации выражается соотношением  $\frac{1}{\tau} = k_1 + k_2([\text{H}^+] + [\text{In}^{2-}])$ ;

б) на основании полученных экспериментальных данных определите значения  $k_1$ ,  $k_2$  и  $K$ .

$\tau^{-1} \cdot 10^6, \text{ с}^{-1}$ ..	1,01	1,16	3,13	5,56	6,62	7,87	11,24	17,2
$[\text{H}^+] + [\text{In}^{2-}]$ , мкМ .....	4,30	6,91	50,94	85,70	100,50	129,10	176,00	286,50

20\*. Для обратимой реакции  $\text{A} + \text{B} \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \text{C} + \text{D}$  второго порядка в обоих направлениях выведите соотношение между временем релаксации  $\tau$ , константами скорости  $k_1$ ,  $k_2$  и концентрациями реагентов.

21. В реакционной схеме  $\text{A} + \text{B} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{C} \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} \text{D}$  вторая стадия протекает намного быстрее первой стадии, соединения С и D находятся в равновесии. Получите выражение для времени релаксации в зависимости от констант скорости  $k_1$  и  $k_{-1}$ , константы равновесия  $K_2$  и равновесных концентраций А и В.

22\*. В системе  $\text{A} \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} \text{B} \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} \text{C}$  первый этап протекает намного быстрее второго. Получите выражения для двух времен релаксации в зависимости от констант скорости и равновесных концентраций А, В и С.

23. Параллельная реакция первого порядка протекает по двум направлениям  $\text{A} \xrightarrow{k_1} \text{B}$  и  $\text{A} \xrightarrow{k_2} \text{C}$ . Известно, что в начальный момент времени  $[\text{A}]_0 = 0,1$  М;  $[\text{B}]_0 = [\text{C}]_0 = 0$ ;  $k_1 = 100,0$  с<sup>-1</sup> и  $k_2 = 10,0$  с<sup>-1</sup>. Определите время полупревращения вещества А. Вычислите текущие концентрации В и С ко времени  $t = 1$  мс.

24. Параллельная реакция первого порядка протекает по трем направлениям  $\text{A} \xrightarrow{k_1} \text{B}$ ,  $\text{A} \xrightarrow{k_2} \text{C}$ ,  $\text{A} \xrightarrow{k_3} \text{D}$ . Найдите соотношение между концентрациями всех продуктов в момент времени  $t$ , если при  $t = 0$   $[\text{B}]_0 = [\text{C}]_0 = [\text{D}]_0 = 0$ .

25. Для параллельной реакции первого порядка  $\text{A} \xrightarrow{k_1} \text{B}$ ;  $\text{A} \xrightarrow{k_2} \text{C}$  известно, что время превращения вещества А на  $1/6$  равно 2 мин, выход продукта С составляет 15 %. Вычислите константы скорости  $k_1$  и  $k_2$ .

26. Для параллельной реакции первого порядка  $\text{A} \xrightarrow{k_1} \text{B}$ ;  $\text{A} \xrightarrow{k_2} \text{C}$  известно, что время превращения вещества А на  $1/4$  равно 4 мин, выход продукта С составляет 33 %. Вычислите константы скорости  $k_1$  и  $k_2$ .

27\*. Выведите интегральное кинетическое уравнение для параллельной реакции типа  $\text{A} \xrightarrow{k_1} \text{B}$   $2\text{A} \xrightarrow{k_2} \text{C} + \text{D}$ , полагая, что начальные концентрации продуктов равны нулю.

28. Для трех параллельных реакций  $\text{H} + \text{HO}_2 \xrightarrow{k_1} \text{H}_2 + \text{O}_2$ ,  $\text{H} + \text{HO}_2 \xrightarrow{k_2} 2\text{OH}$ ,  $\text{H} + \text{HO}_2 \xrightarrow{k_3} \text{H}_2\text{O} + \text{O}$  найдено соотношение констант скоростей:  $k_1:k_2:k_3 = 0,62:0,27:0,11$ . Оцените отношение концентраций продуктов ко времени  $t$ .

29. При смешении веществ А и В, благодаря протеканию двух параллельных реакций первого порядка, образуется общий продукт С:  $\text{A} \xrightarrow{k_1} \text{C}$ ,  $\text{B} \xrightarrow{k_2} \text{C}$ . Получите аналитическое выражение для зависимости концентрации продукта С от времени.

30. Нуклид  $^{227}\text{Ac}$  претерпевает превращения по двум параллельным реакциям: с  $\beta^-$ -излучением (98,6 %) и  $\alpha$ -излучением (1,4 %). Определите константы скорости каждого из процессов, если период полураспада Ас равен 21,6 лет.

31. Изотоп  $^{214}_{83}\text{Bi}$  претерпевает превращения по двум параллельным реакциям: с  $\beta^-$ -излучением (99,96 %) и  $\alpha$ -излучением (0,04 %).

Вычислите константы скорости каждой реакции, если период полураспада  $V_i$  равен 19,7 мин.

32. Для параллельной реакции первого порядка  $A \xrightarrow{k_1} B$ ,  $A \xrightarrow{k_2} C$  известно, что время превращения вещества  $A$  на 20 % равно 30 с, выход продукта  $B$  равен 75 %. Рассчитайте константы скорости  $k_1$  и  $k_2$ .

33. Разложение уксусной кислоты в газовой фазе при температуре 1189 К протекает по двум параллельным реакциям первого порядка: (1)  $CH_3COOH \rightarrow CH_4 + CO_2$ ,  $k_1 = 3,74 \text{ с}^{-1}$ ; (2)  $CH_3COOH \rightarrow C_2H_2O + H_2O$ ,  $k_2 = 4,65 \text{ с}^{-1}$ .

Чему равен максимальный выход кетена (в %) в этих условиях?

34. Термическое разложение циклобутанона приводит к образованию смеси продуктов по реакциям  $C_4H_6O \xrightarrow{k_1} C_2H_4 + C_2H_2O$  и  $C_4H_6O \xrightarrow{k_2} \text{ц. } C_3H_6 + CO$ .

На основании опытных данных, полученных для начальной концентрации  $[C_4H_6O]_0 = 6,50 \cdot 10^{-5} \text{ М}$  при 383 °С, определите значения констант скорости  $k_1$  и  $k_2$ .

$t$ , мин .....	0,5	1,0	3,0	6,0
$[C_2H_4] \cdot 10^5$ , М .....	0,31	0,68	1,53	2,63
$[\text{ц. } C_3H_6] \cdot 10^7$ , М .....	0,21	0,47	1,24	2,20

35\*. Для параллельной реакции  $A \xrightarrow{k_1} P_1$ ,  $A \xrightarrow{k_2} P_2$  выведите соотношение, связывающее энергию активации суммарной реакции расщепления вещества  $A$  с константами скорости и энергиями активации элементарных стадий  $k_1$ ,  $E_1$  и  $k_2$ ,  $E_2$ .

36. В начальный момент времени  $t=0$  смешивают три моль  $HNO_3$  и один моль  $C_6H_5NO_2$ . Возможно протекание двух параллельных реакций нитрования. Через 1200 с концентрация мононитробензола уменьшилась до 52 %, при этом обнаружено в смеси 10 % *орто*- $C_6H_4(NO_2)_2$  (1) и 90 % *мета*- $C_6H_4(NO_2)_2$  (2). Вычислите константы скорости  $k_1$  и  $k_2$ , зная, что общий объем реакционной смеси равен 1 л, и полагая, что обе реакции имеют первый порядок по каждому реагенту.

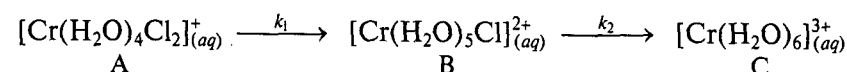
37\*. Рассматривают конкурирующие реакции  $A + B \xrightarrow{k_1} C$  и  $A + B' \xrightarrow{k_2} D$ , для которых порядок реакции по веществу  $A$  в обеих реакциях равен  $\alpha$ , порядок по веществам  $B$  и  $B'$  равен 1. Полагают, что для  $t=0$ :  $[A]_0 = a$ ,  $[B]_0 = b$ ,  $[B']_0 = b'$  и  $[C]_0 = [D]_0 = 0$ ; в момент времени  $t$ :  $[C] = y$  и  $[D] = z$  (температура и объем реакционной смеси постоянны).

А. Получите аналитические выражения для  $dy/dt$  и  $dz/dt$ , выведите соотношение между  $y$  и  $z$ .

Б. Покажите, что реакции этого типа могут использоваться для очистки смеси от веществ  $B$  и  $B'$ , где  $B'$  — примесь.

В. Рассчитайте значение отношения  $k_2/k_1$  для  $\rho = 0,1$  и  $\rho = 0,01$ , где  $\rho = \frac{([B']/[B])_t}{([B']/[B])_{t=0}}$  — степень очистки.

38. Для реакции



известны следующие данные:  $[A]_0 = 0,0174 \text{ М}$  при 0 °С,  $k_1 = 1,78 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ ,  $k_2 = 5,8 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ .

А. Найдите текущие концентрации  $A$ ,  $B$  и  $C$  ко времени  $t = 500 \text{ с}$ ;

Б. Вычислите время достижения максимальной концентрации  $B$  и  $[B]_{\text{max}}$ .

39. Радиоактивное превращение  $^{214}_{82}\text{Pb}$  в  $^{214}_{84}\text{Po}$  схематически мож-

но представить в виде  $^{214}_{82}\text{Pb} \xrightarrow[k_1]{\beta^-} ^{214}_{83}\text{Bi} \xrightarrow[k_2]{\beta^-} ^{214}_{84}\text{Po}$ . Зная периоды полураспада для  $^{214}_{82}\text{Pb}$  и  $^{214}_{83}\text{Bi}$  (соответственно, 26,8 и 19,7 мин) и полагая для свинца  $[C]_0 = 100$  атомов, определите:

а) константы скорости каждой стадии;

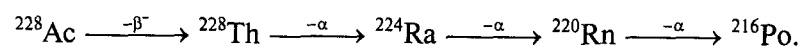
б) текущие концентрации всех веществ для  $t = 10$  мин.

40. Первые три стадии радиоактивного распада  $^{238}\text{U}$  представ-

ляют собой последовательные реакции  $^{238}\text{U} \xrightarrow[k_1]{\alpha} ^{234}\text{Th} \xrightarrow[k_2]{\beta^-} ^{234}\text{Pa} \xrightarrow[k_3]{\beta^-} ^{234}\text{U}$ .

Периоды полураспада для  $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{Th}$  и  $^{234}\text{Pa}$  соответственно равны  $4,5 \cdot 10^9$  лет, 24,1 дней и 1,14 мин. Рассчитайте долю  $^{234}\text{Th}$  ( $[^{234}\text{Th}]/[^{238}\text{U}]_0$ ) в смеси через 10, 20, 40 и 80 дней, полагая, что первоначально присутствует только  $^{238}\text{U}$ .

41. Рассматривают серию радиоактивных превращений согласно схеме



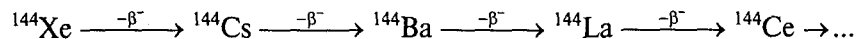
Зная периоды полураспада радиоактивных элементов, которые соответственно равны 6,13 ч; 1,91 лет; 3,64 дней и 55 с, найдите:

а) величину отношения  $\frac{N(^{228}\text{Ac})}{N(^{228}\text{Th})}$  ко времени  $t = 2 \cdot 10^5 \text{ с}$ ;

б) значение отношения  $\frac{N(^{228}\text{Th})}{N(^{224}\text{Ra})}$ , соответствующего переходному равновесию;

в) значение отношения  $\frac{N(^{224}\text{Ra})}{N(^{220}\text{Rn})}$ , соответствующего вековому равновесию.

**42\***. Для серии радиоактивных превращений ксенона



известны периоды полураспада, начиная с  $^{144}\text{Xe}$  соответственно: 1,2 с; 1,0 с; 11,9 с и 40 с. Получите выражения для текущих концентраций элементов в зависимости от времени, констант скорости радиоактивного распада  $\lambda_i$  и начальной концентрации  $^{144}\text{Xe}$ ,  $N_{1(0)}$ .

**43\***. Термическое разложение при 373 К диазирина (А) в диметилсульфоксиде протекает через две последовательные мономолекулярные стадии по схеме  $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C + N_2$ . Реакцию проводят в сосуде постоянного объема при постоянной температуре, вещества А, В и С остаются в растворе, начальная концентрация А равна  $a_0$ .

А. Получите интегральные кинетические уравнения для зависимости концентраций А, В и С от времени.

Б. Приведите приближенные выражения для [А], [В] и [С] в случае, если  $k_1 \gg k_2$ .

В. Выведите приближенные соотношения для [А], [В] и [С] в случае, если  $k_2 \gg k_1$  и  $t \gg 1/k_2$ . Можно ли получить такое же выражение для [В], используя принцип квазистационарных концентраций?

Г. Определите, зная  $k_1 = 6,8 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  и  $k_2 = 2,2 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ , время достижения максимальной концентрации вещества В и величину отношения  $\frac{[B]_{\max}}{a_0}$ .

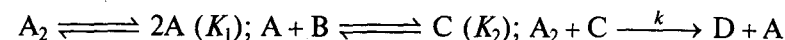
**44.** Для суммарной химической реакции  $2A \rightarrow C$  предложен следующий механизм:  $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B; B + A \xrightarrow{k_3} C$ .

Выведите кинетическое уравнение скорости образования продукта С, полагая концентрацию промежуточного соединения В малой и постоянной во времени. При каких условиях реакция имеет псевдо-первый или псевдо-второй порядки?

**45.** Для брутто-реакции  $A + C \rightarrow D$  рассматривают следующий механизм:  $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B; B + C \xrightarrow{k_3} D$ .

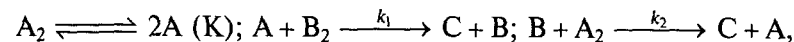
Получите кинетическое уравнение скорости расходования реагента А, полагая концентрацию В малой и стационарной.

**46.** Для суммарной химической реакции  $A_2 + B \rightarrow D$  предложен следующий механизм:



Напишите кинетическое уравнение скорости образования продукта D, полагая, что в первых двух стадиях равновесие устанавливается очень быстро.

**47.** Рассматривают механизм:



предложенный для брутто-реакции  $A_2 + B_2 \rightarrow 2C$ .

Выведите кинетическое уравнение скорости образования продукта С, полагая, что в первой стадии равновесие устанавливается очень быстро, а концентрация В мала и стационарна.

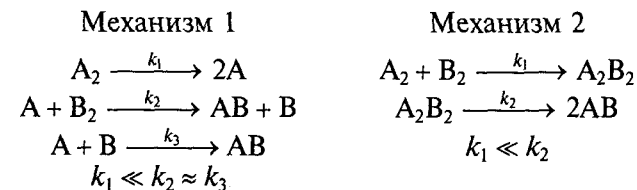
**48.** Для суммарной химической реакции  $A \rightarrow B + \frac{1}{2}D$  предложен следующий механизм:



Получите кинетическое уравнение скорости образования продукта D, полагая, что концентрация промежуточного соединения С мала и постоянна во времени.

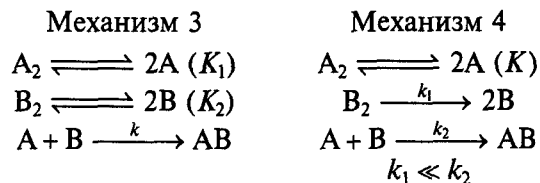
**49.** Для брутто-реакции  $A \rightarrow B + \frac{1}{2}D$  рассматривают другой механизм:  $A \rightleftharpoons B + C (K); A + C \xrightarrow{k} B + D$ . Выведите кинетическое уравнение скорости образования продукта D, полагая, что равновесие на первой стадии устанавливается быстро. Как изменится скорость реакции при увеличении концентрации вещества В?

**50\***. Рассматривают два возможных механизма суммарной реакции  $A_2 + B_2 \rightarrow 2AB$ .



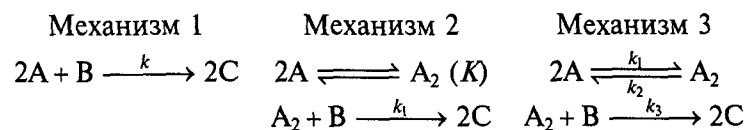
Получите кинетическое уравнение скорости образования продукта АВ для каждого из приведенных механизмов.

**51\***. Для брутто-реакции, указанной в задаче 50, предложены другие механизмы:



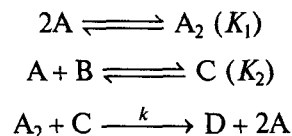
Выведите кинетическое уравнение скорости образования продукта АВ для механизмов 3 и 4.

52. Для суммарной реакции  $2A + B \rightarrow 2C$  предложены три механизма:



Получите кинетическое уравнение скорости образования продукта С для каждого из предложенных механизмов. Какой из механизмов предполагает протекание реакции третьего порядка?

53. Для объяснения суммарной реакции  $A + B \rightarrow D$  предложен следующий механизм:



Какой порядок реакции предполагает осуществление указанного механизма?

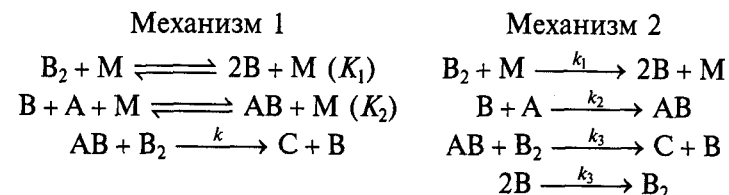
54. Для объяснения мономолекулярного превращения  $A \rightarrow P$  Линдеман предложил следующий механизм:  $2A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} A^* + A$ ;  $A^* \xrightarrow{k_2} P$ , где  $A^*$  — возбужденная молекула, имеющая в результате бимолекулярного столкновения избыток энергии. Выведите кинетическое уравнение скорости образования продукта, используя принцип квазистационарных концентраций по отношению к  $A^*$ . При каких условиях полученное уравнение будет иметь первый или второй порядок?

55. Для описания мономолекулярной реакции  $A \rightarrow P$  возможен следующий механизм:  $A + M \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} A^* + M$ ;  $A^* \xrightarrow{k_2} P$ . Получите кинетическое уравнение скорости образования продукта Р для предложенного механизма реакции и сравните полученный результат с ответом в задаче 54.

56. Для реакции разложения озона  $2O_3 \rightarrow 3O_2$  экспериментальным путем показано, что реакция имеет второй порядок по озону

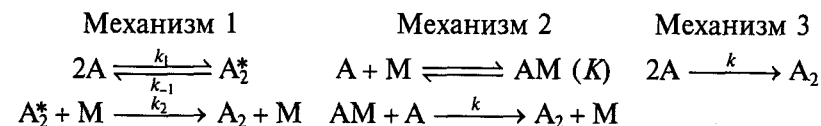
и (-1) по кислороду. На основании предложенного механизма процесса  $O_3 + M \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} O_2 + O + M$ ;  $O + O_3 \xrightarrow{k_2} 2O_2$  получите кинетическое уравнение скорости расходования озона и покажите, при каких условиях найденное выражение согласуется с экспериментом.

57\*. Для объяснения брутто-реакции  $A + B_2 \rightarrow C$  предложены два механизма:



Получите кинетическое уравнение скорости образования продукта С для каждого механизма, учитывая, что во втором случае концентрации В и АВ малы и стационарны.

58\*. Для объяснения суммарной реакции  $2A \rightarrow A_2$  предложены три механизма:



Выведите кинетическое уравнение скорости образования продукта  $A_2$  для каждого из указанных механизмов. Какой из механизмов предполагает протекание реакции второго порядка относительно А?

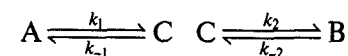
59. Для брутто-реакции  $H_3AsO_{4(aq)} + 2H_{(aq)}^+ + 3I_{(aq)}^- \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} H_3AsO_{3(aq)} + I_{3(aq)}^- + H_2O_{(l)}$  кинетическое уравнение имеет вид

$$\frac{d[I_3^-]}{dt} = k_1[H_3AsO_4][I^-][H^+] - k_{-1} \frac{[H_3AsO_3][I_3^-]}{[I^-]^2[H^+]},$$

где  $k_1 = 4,7 \cdot 10^{-4} \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{мин}^{-1}$  и  $k_{-1} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{мин}^{-1}$ . Определите константу равновесия этой реакции.

60. Для реакции  $H_{2(r)} + Ag_{(r)} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} 2H_{(r)} + Ag_{(r)}$  известны значения  $k_1 = 2,2 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  и  $K_C = 1,02 \cdot 10^{-4}$  при 3000 К. Найдите величину константы скорости обратной реакции,  $k_{-1}$  и укажите ее размерность.

61. Для реакции  $A \rightarrow B$  предложен следующий механизм:

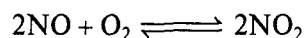


Выразите константу равновесия суммарной реакции через константы скорости отдельных стадий.

62. Стронций-90 ( $^{90}_{38}\text{Sr}$ ) распадается с  $\beta$ -излучением, образуя иттрий-90 ( $^{90}_{39}\text{Y}$ ), который также является радиоактивным. Периоды полураспада элементов соответственно равны: 28 лет и 64 ч. Какая масса  $^{90}\text{Y}$  образуется:

- а) через 24 ч;
- б) 24 г., если в сосуд первоначально помещено 100 г чистого стронция-90?

63. При изучении механизма образования  $\text{NO}_2$  для реакции

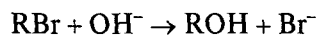


установлено существование промежуточного соединения  $\text{N}_2\text{O}_2$ , которое появляется очень быстро по сравнению с конечным продуктом.

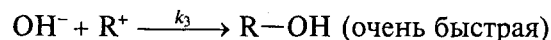
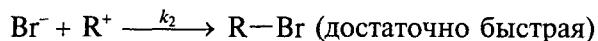
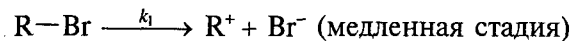
А. Предложите механизм процесса.

Б. Получите кинетическое уравнение скорости суммарной реакции.

64. Для реакции замещения бромистого алкила

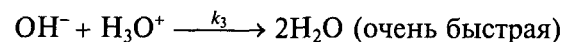
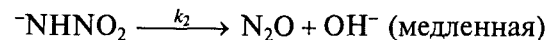


предложен механизм, состоящий из трех стадий



Получите кинетическое уравнение скорости расщепления  $\text{RBr}$ , полагая, что концентрация  $\text{R}^+$  мала и стационарна.

65. Для реакции в водном растворе  $\text{NH}_2\text{NO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}_{(г)}$  предложен следующий механизм:



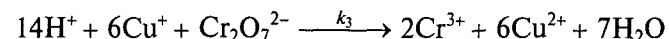
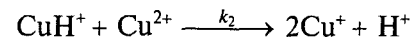
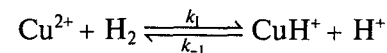
Получите кинетическое уравнение скорости суммарной реакции, включающее концентрацию ионов  $\text{OH}^-$ .

66. Для предложенного механизма  $\text{A} + \text{B} \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \text{C}$ ;  $\text{C} \xrightarrow{k_3} \text{D}$ :

А. Получите кинетическое уравнение скорости образования продукта  $\text{D}$ , считая, что концентрация промежуточного соединения  $\text{C}$  мала и постоянна во времени.

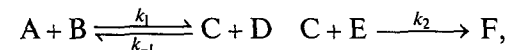
Б. Выведите соотношение между опытной энергией активации,  $E_a$  и энергиями активации отдельных стадий  $E_1$ ,  $E_2$  и  $E_3$  при выполнении условия  $k_2 \gg k_3$ .

67. Для объяснения каталитического действия ионов меди в реакции восстановления бихромата калия водородом был предложен следующий механизм:



Установлено, что  $k_3 \gg k_1$ ,  $k_{-1}$  и  $k_2$ . Получите кинетическое уравнение скорости реакции в зависимости от концентраций ионов меди (II),  $\text{H}^+$  и  $\text{H}_2$ , полагая, что  $[\text{CuH}^+]$  мала и стационарна.

68. Рассматривают следующий механизм процесса:

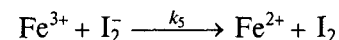
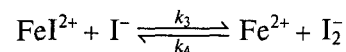
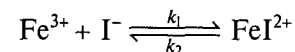


где  $\text{C}$  — неустойчивое промежуточное соединение.

А. Получите кинетическое уравнение скорости образования продукта  $\text{F}$ .

Б. При каком условии скорость реакции выражается соотношением  $v = \frac{d[\text{F}]}{dt} \approx k \frac{[\text{A}_3][\text{B}][\text{E}]}{[\text{D}]}$ ?

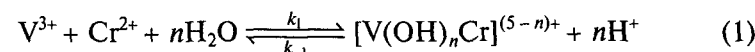
69\*. При изучении брутто-реакции восстановления ионов  $\text{Fe}^{3+}$   $\text{Fe}^{3+} + \text{I}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \frac{1}{2}\text{I}_2$  предложен следующий механизм:

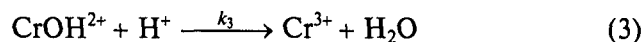
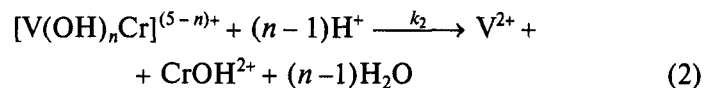


А. Выведите кинетическое уравнение скорости образования  $\text{I}_2$ , применив принцип квазистационарных концентраций к очень реакционноспособным промежуточным соединениям  $\text{FeI}^{2+}$  и  $\text{I}_2^-$ .

Б. Какой вид примет кинетическое уравнение скорости при выполнении условия  $k_3[\text{I}^-] \ll k_2$ ? Какой порядок имеет реакция в начальный момент времени  $t = 0$ ?

70\*. Ионы хрома  $\text{Cr}^{2+}$  восстанавливают ионы ванадия  $\text{V}^{3+}$  по реакции, для которой предложен следующий механизм:



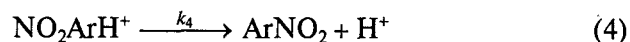
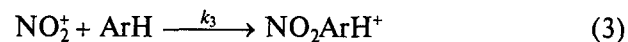
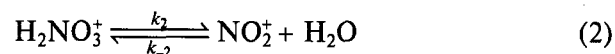
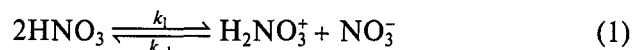


Установлено, что  $k_3 \gg k_1$ ,  $k_{-1}$  и  $k_2$ . Покажите, что данный механизм позволяет получить кинетическое уравнение скорости реакции второго порядка, в котором константа скорости имеет вид

$$k = \frac{a}{b + [H^+]}$$

Учтите, что концентрация комплексного иона  $[V(OH)_nCr]^{(5-n)+}$  мала и постоянна во времени.

**71\***. При взаимодействии азотной кислоты с ароматическим соединением  $ArH$  рассматривают следующий механизм процесса:

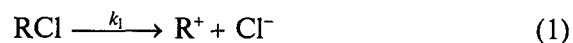


Константы скорости  $k_1$  и  $k_{-1} \gg k_2$  и  $k_{-2}$ .

А. Получите кинетическое уравнение скорости образования нитросоединения  $ArNO_2$ , применив принцип квазистационарных концентраций к промежуточным неустойчивым соединениям  $NO_2^+$ ,  $H_2NO_3^+$  и  $NO_2ArH^+$ .

Б. Упростите полученное выражение скорости реакции, рассмотрев два случая: лимитирующей стадией является вторая стадия механизма; лимитирующей является третья стадия.

**72\***. Действие нуклеофила  $OH^-$  на хлордифенилметан  $(C_6H_5)_2CHCl$  приводит к образованию гидроксидифенилметана  $(C_6H_5)_2CHOH$ . Кинетика этой реакции имеет сложный характер. Для объяснения процесса предложен следующий механизм:



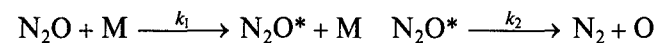
А. Получите кинетическое уравнение скорости расходования  $RCl$ , полагая, что концентрация  $R^+$  мала и постоянна во времени. Концентрацию ионов  $OH^-$ , присутствующих в избытке, считать постоянной и включенной в константу скорости  $k_3$ .

Б. Вычислите значение отношения  $k_2/k_3$ , если известно, что при увеличении начальной концентрации ионов  $Cl^-$  от 0 до 5 моль  $\cdot$  л $^{-1}$  начальная скорость уменьшается в два раза.

В. Определите значение константы скорости  $k_1$  на основании экспериментальных данных, полученных при отсутствии в начальный момент времени ионов  $Cl^-$ :

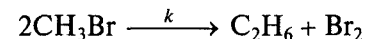
$t, c$ .....	0	50	270	600	1200	2000
$[RCI], M$ .....	0,500	0,498	0,490	0,480	0,463	0,440

**73.** Получите кинетические уравнения скорости расходования  $N_2O$  и образования  $O_2$  для брутто-реакции  $2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$ , используя предложенный ниже механизм и считая концентрации  $O$  и  $N_2O^*$  малыми и стационарными

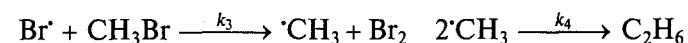


где  $M$  — инертная молекула,  $N_2O^*$ ,  $M^*$  — возбужденные молекулы.

**74\***. Брутто-реакция образования этана



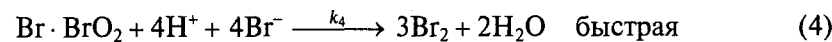
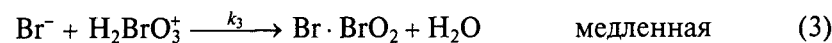
может протекать по следующему механизму



Получите кинетическое уравнение для скорости образования этана, полагая концентрации  $\cdot CH_3$  и  $Br \cdot$  малыми и постоянными во времени.

**75\***. Полагают, что брутто-реакция  $5Br^- + BrO_3^- + 6H^+ \rightarrow 3Br_2 + 3H_2O$  протекает по следующему механизму:

*Стадия*



Получите кинетическое уравнение скорости образования брома, применив принцип квазистационарных концентраций к промежуточным соединениям  $Br \cdot BrO_2$  и  $H_2BrO_3^+$ .



76\*. Изучают систему последовательных реакций, протекающих в гомогенной жидкой фазе

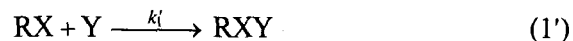


Порядок этих реакций равен 1 соответственно по отношению к RX и по отношению к R и Y. Начальные концентрации при  $t=0$ :  $[\text{RX}] = a_0$ ,  $[\text{Y}] = b_0$ ,  $[\text{RY}] = 0$ ;  $[\text{R}] = 0$ . В момент времени  $t$ :  $[\text{RX}] = a$ ,  $[\text{Y}] = b$ ,  $[\text{RY}] = c$ ;  $[\text{R}] = r$ .

А. Получите выражения для  $\frac{da}{dt}$ ,  $\frac{db}{dt}$ ,  $\frac{dc}{dt}$  и  $\frac{dr}{dt}$ . Убедитесь, что полученные соотношения находятся в согласии с уравнением материального баланса.

Б. Покажите, полагая  $b_0 \gg a_0$ , что эту систему дифференциальных уравнений можно проинтегрировать. Выразите отношения  $a/a_0$ ,  $r/a_0$  и  $c/a_0$  в зависимости от времени  $t$ , констант скорости  $k_1$ ,  $k_2$  и параметра  $b_0$ .

77\*. Рассмотрим другую систему последовательных реакций, протекающих в гомогенной жидкой фазе



Порядок этих реакций принимается равным 1 по отношению к RX и Y, а также по отношению к RXY. Начальные концентрации при  $t=0$ :  $[\text{RX}] = a_0$ ,  $[\text{Y}] = b_0$ ,  $[\text{RY}] = 0$  и  $[\text{RXY}] = 0$ . В момент времени  $t$ :  $[\text{RX}] = a$ ,  $[\text{Y}] = b$ ,  $[\text{RY}] = c$  и  $[\text{RXY}] = r$ .

А. Выразите отношения  $a/a_0$ ,  $r/a_0$  и  $c/a_0$  в зависимости от  $t$ , констант скорости  $k_1'$  и  $k_2'$  и параметра  $b_0$ , полагая  $b_0 \gg a_0$ .

Б. Покажите, что формально обе серии выражений, полученных в этой и предыдущей задачах, можно выразить одинаковым образом в зависимости от двух констант  $K_1$  и  $K_2$ , которые находят из условий. Вычислите время достижения максимальной концентрации промежуточного соединения RXY, если  $K_1 = 1 \text{ мин}^{-1}$  и  $K_2 = 0,5 \text{ мин}^{-1}$ .

### Глава 3. ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ

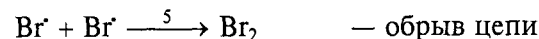
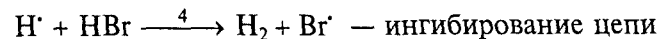
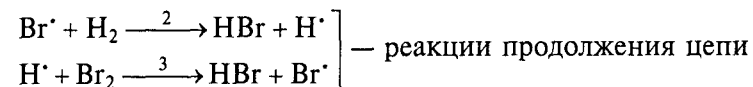
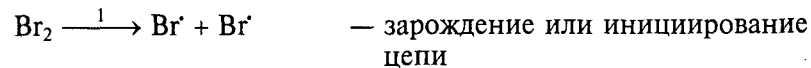
#### ПРИМЕРЫ

3.1. Классическая реакция образования HBr. М. Боденштейн и С. Линд при изучении реакции  $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$  экспериментально установили (1906), что скорость образования HBr в интервале температур 501–575 К выражается кинетическим уравнением

$$v = \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{l[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + m[\text{HBr}]/[\text{Br}_2]}$$

где  $l$  и  $m$  — константы.

Дж. Христиансен, К. Герцфельд и М. Поляни (1919) независимо предложили следующую схему цепного процесса для объяснения механизма данной темновой реакции и опытных данных



(Позднее было показано, что правильнее записывать последнюю стадию в виде  $\text{Br}^\cdot + \text{Br}^\cdot + \text{M} \xrightarrow{5} \text{Br}_2 + \text{M}$ , где M — некоторая молекула, но в данном случае это несущественно.)

Задание: на основании предложенного механизма, полагая концентрации  $[\text{H}^\cdot]$  и  $[\text{Br}^\cdot]$  малыми и стационарными, получите кинетическое уравнение реакции и выразите  $l$  и  $m$  через константы элементарных стадий.

Решение: запишем выражение для скорости образования продукта HBr, исходя из приведенной в условии схемы

$$v = \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_2[\text{Br}^\cdot][\text{H}_2] + k_3[\text{H}^\cdot][\text{Br}_2] - k_4[\text{H}^\cdot][\text{HBr}]. \quad (1)$$

Применив принцип квазистационарных концентраций к  $\text{H}^\cdot$  и  $\text{Br}^\cdot$ , можно записать

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{Br}^\cdot]}{dt} &= 2k_1[\text{Br}_2] - k_2[\text{Br}^\cdot][\text{H}_2] + k_3[\text{H}^\cdot][\text{Br}_2] + \\ &+ k_4[\text{H}^\cdot][\text{HBr}] - 2k_5[\text{Br}^\cdot]^2 = 0; \end{aligned} \quad (2)$$

$$\frac{d[\text{H}^\cdot]}{dt} = k_2[\text{Br}^\cdot][\text{H}_2] - k_3[\text{H}^\cdot][\text{Br}_2] - k_4[\text{H}^\cdot][\text{HBr}] = 0. \quad (3)$$

Суммируя (2) и (3), получим

$$k_1[\text{Br}_2] - k_5[\text{Br}^\cdot]^2 = 0, \quad (4)$$

откуда

$$[\text{Br}^\cdot] = \left( \frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} [\text{Br}_2]^{1/2}. \quad (5)$$

Из уравнения (3) выразим  $[H^*]$  через  $[Br^*]$  и (5)

$$[H^*] = \frac{k_2[Br^*][H_2]}{k_3[Br]_2 + k_4[HBr]} = \frac{k_2(k_1/k_5)^{1/2}[H_2][Br_2]^{1/2}}{k_3[Br_2] + k_4[HBr]} \quad (6)$$

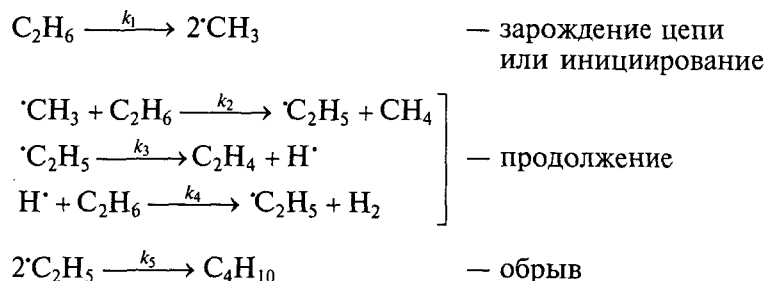
Соотношения (5) и (6) указывают на то, что концентрации инициаторов цепного процесса зависят от констант скорости элементарных стадий, приведенных выше, и концентраций исходных веществ и продуктов (для  $[H^*]$ ). Подставляя в (1) концентрации  $H^*$  и  $Br^*$  — соотношения (5) и (6), получим искомое кинетическое уравнение для скорости образования  $HBr$

$$\begin{aligned} \frac{d[HBr]}{dt} &= k_2 \left( \frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} [H_2][Br_2]^{1/2} + \{k_3[Br_2] - k_4[HBr]\} \times \\ &\times \frac{k_2 \left( \frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} [H_2][Br_2]^{1/2}}{k_3[Br_2] + k_4[HBr]} = \frac{2k_2 \left( \frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} [H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + \frac{k_4[HBr]}{k_3[Br_2]}} \quad (7) \end{aligned}$$

Уравнение (7) идентично опытному при условии, что

$$l = 2k_2 \left( \frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} \text{ и } m = \frac{k_4}{k_3}$$

**3.2. Пиролиз этана.** Для термического разложения этана О. Райсом и К. Герцфельдом предложен следующий механизм:



**Задание:** а) выразите концентрации свободных радикалов в момент времени  $t$  через константы скорости элементарных стадий и концентрацию  $C_2H_6$ ;

б) получите выражение для средней длины цепи в зависимости от концентрации  $C_2H_6$  в случае стационарного протекания данной неразветвленной цепной реакции.

**Решение:** а) используя принцип квазистационарных концентраций, находим

$$\frac{d[{}^{\cdot}CH_3]}{dt} = 2k_1[C_2H_6] - k_2[{}^{\cdot}CH_3][C_2H_6] = 0, \quad (1)$$

откуда

$$[{}^{\cdot}CH_3] = 2 \frac{k_1}{k_2} \quad (2)$$

$$\frac{d[H^*]}{dt} = k_3[{}^{\cdot}C_2H_5] - k_4[H^*][C_2H_6] = 0, \quad (3)$$

следовательно

$$[H^*] = \frac{k_3[{}^{\cdot}C_2H_5]}{k_4[C_2H_6]} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[{}^{\cdot}C_2H_5]}{dt} &= k_2[{}^{\cdot}CH_3][C_2H_6] - k_3[{}^{\cdot}C_2H_5] + k_4[H^*][C_2H_6] - \\ &- 2k_5[{}^{\cdot}C_2H_5]^2 = 0. \quad (5) \end{aligned}$$

С учетом (3) уравнение (5) переходит в (6)

$$k_2[{}^{\cdot}CH_3][C_2H_6] - 2k_5[{}^{\cdot}C_2H_5]^2 = 0. \quad (6)$$

Подставляя (2) в (6), находим концентрацию  ${}^{\cdot}C_2H_5$

$$[{}^{\cdot}C_2H_5] = \left( \frac{k_1}{k_5} [C_2H_6] \right)^{1/2} \quad (7)$$

Подстановка (7) в (4) позволяет получить конечное выражение для  $[H^*]$

$$[H^*] = \frac{k_3}{k_4} \left( \frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} [C_2H_6]^{1/2} [C_2H_6]^{-1} = \frac{k_3}{k_4} \left( \frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} [C_2H_6]^{-1/2}; \quad (8)$$

б) при стационарном течении процесса скорость инициирования цепи,  $v_0$  равна скорости обрыва цепи,  $v_f$ . Среднюю длину цепи  $\nu$  находим из соотношения

$$\nu = \frac{v_R}{v_0}, \quad (9)$$

где  $v_R$  — скорость расходования исходного вещества.

Согласно схеме запишем кинетические уравнения для  $v_R$  и  $v_0$ :

$$\begin{aligned} v_R &= -\frac{d[C_2H_6]}{dt} = k_1[C_2H_6] + k_2[{}^{\cdot}CH_3][C_2H_6] + k_4[H^*][C_2H_6] = \\ &= [C_2H_6](k_1 + k_2[{}^{\cdot}CH_3] + k_4[H^*]). \quad (10) \end{aligned}$$

Подставляя  $[{}^{\cdot}CH_3]$  и  $[H^*]$  из (2) и (8) в (10), получим

$$v_R = [C_2H_6] \left\{ k_1 + 2k_1 + k_3 \left( \frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} [C_2H_6]^{-1/2} \right\} =$$

$$= 3k_1[C_2H_6] + k_3 \left( \frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} [C_2H_6]^{1/2}. \quad (11)$$

Скорость зарождения (инициирования) цепи  $v_0$  равна

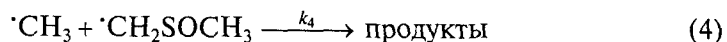
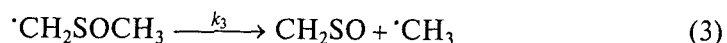
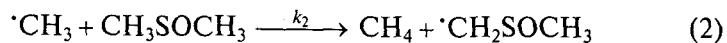
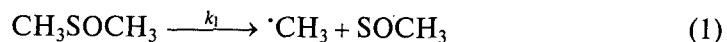
$$v_0 = 2k_1[C_2H_6]. \quad (12)$$

В итоге искомое выражение для средней длины цепи имеет вид

$$v = \frac{v_R}{v_0} = \frac{3k_1[C_2H_6] + k_3 \left( \frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} [C_2H_6]^{1/2}}{2k_1[C_2H_6]} =$$

$$= \frac{3}{2} + \frac{k_3}{2(k_1k_5[C_2H_6])^{1/2}}. \quad (13)$$

**3.3. Пиролиз диметилсульфоксида.** Кинетическое исследование разложения диметилсульфоксида ( $CH_3SOCH_3$ ) путем измерения скорости образования метана показало, что эта реакция имеет первый порядок, опытная энергия активации равна  $11,5 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$ . Для объяснения экспериментальных данных был предложен следующий цепной механизм реакции



Энергии активации элементарных стадий соответственно равны  $E_1 = 16 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ,  $E_2 = 2,4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ,  $E_3 = 4,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ,  $E_4 \approx 0$ . Применяв принцип квазистационарных концентраций к радикалам  $\cdot CH_3$  и  $\cdot CH_2SOCH_3$  и полагая, что скорость обрыва цепи (4) существенно меньше скорости ее продолжения (2), покажите, что эта схема согласуется с экспериментальными кинетическими результатами.

*Решение:* обозначим скорости элементарных стадий через  $v_1$ ,  $v_2$ ,  $v_3$ ,  $v_4$ . В этом случае скорость образования метана запишется так

$$v_2 = k_2[\cdot CH_3][CH_3SOCH_3]. \quad (1)$$

Применение принципа квазистационарных концентраций к  $\cdot CH_3$  и  $\cdot CH_2SOCH_3$  позволяет написать

$$\frac{d[\cdot CH_3]}{dt} = v_1 - v_2 + v_3 - v_4 = 0; \quad (2)$$

$$\frac{d[\cdot CH_2SOCH_3]}{dt} = v_2 - v_3 - v_4 = 0. \quad (3)$$

Путем сложения (2) и (3) находим, что  $v_1 = 2v_4$ , т.е.

$$k_1[CH_3SOCH_3] = 2k_4[\cdot CH_3][\cdot CH_2SOCH_3],$$

откуда

$$[\cdot CH_2SOCH_3] = \frac{k_1[CH_3SOCH_3]}{2k_4[\cdot CH_3]}. \quad (4)$$

Согласно уравнению (3) с учетом условий задачи,

$$v_2 = v_3 + v_4 \approx v_3. \quad (5)$$

На основании предложенного механизма процесса, учитывая (4), получим

$$k_2[\cdot CH_3][CH_3SOCH_3] = k_3 \frac{k_1[CH_3SOCH_3]}{2k_4[\cdot CH_3]}$$

или

$$k_2[\cdot CH_3]^2[CH_3SOCH_3] = \frac{k_1k_3[CH_3SOCH_3]}{2k_4},$$

откуда извлекаем  $[\cdot CH_3]$

$$[\cdot CH_3] = \left( \frac{k_1k_3}{2k_2k_4} \right)^{1/2}. \quad (6)$$

Подстановка выражения (6) в формулу (1) позволяет получить искомое уравнение для скорости образования метана

$$v = v_2 = \left( \frac{k_1k_2k_3}{2k_4} \right)^{1/2} [CH_3SOCH_3], \quad (7)$$

которое имеет первый порядок по исходному веществу, что соответствует опытным данным.

Выразим теперь опытную константу скорости через  $k_i$

$$k_{\text{оп}} = A \exp \left[ -\frac{E_a}{RT} \right] = \left( \frac{k_1k_2k_3}{2k_4} \right)^{1/2}. \quad (8)$$

Учитывая, что каждую константу скорости элементарной стадии можно выразить аналогичным образом

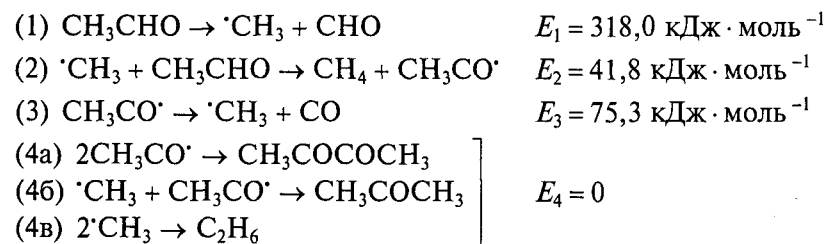
$$k_i = A_i \exp \left[ -\frac{E_i}{RT} \right], \quad (9)$$

путем несложных операций с выражениями (8) и (9) получаем (используется стандартный прием: последовательное логарифмирование и дифференцирование по температуре указанных уравнений)

$$E_a = \frac{1}{2}(E_1 + E_2 + E_3 - E_4) = \frac{1}{2}(16 + 4,8 + 2,4) = 11,6 \text{ (кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) \quad (10)$$

Рассчитанное значение энергии активации изучаемого процесса хорошо совпадает с указанной в условии опытной величиной.

**3.4\*. Влияние реакций обрыва на порядок неразветвленного цепного процесса.** Для пиролиза ацетальдегида предложен следующий механизм процесса



Реакции (4а), (4б), (4в) являются возможными реакциями обрыва цепи.

**Задание:** получите выражение для начальной скорости разложения ацетальдегида, рассматривая последовательно указанные реакции обрыва. Укажите в каждом случае порядок реакции по ацетальдегиду, используя обоснованные допущения. Какую из указанных реакций обрыва следует учитывать, если порядок реакции по ацетальдегиду из опытных данных равен 3/2? Оцените опытное значение энергии активации для реакции разложения ацетальдегида. При расчетах используйте следующие значения:  $T = 800 \text{ К}$ ,  $[\text{CH}_3\text{CHO}]_0 = 10^{-3} \text{ М}$ . Предэкспоненциальные множители в уравнениях для констант скорости равны:  $A = 10^9 \text{ (л} \cdot \text{моль}^{-1} \times \text{с}^{-1})$  — для реакций радикал—молекула и радикал—радикал;  $A = 10^{13} \text{ (с}^{-1})$  — для мономолекулярных или монорадикальных реакций.  $\cdot\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot$  — радикалы, концентрация которых мала и стационарна.

**Решение:** а) рассмотрим реакцию обрыва (4а).

Скорость реакции разложения ацетальдегида

$$v = v_1 + v_2 = k_1[\text{CH}_3\text{CHO}]_0 + k_2[\cdot\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}]_0. \quad (1)$$

Применим принцип квазистационарных концентраций к радикалам

$$\frac{d[\cdot\text{CH}_3]}{dt} = v_1 - v_2 + v_3 = 0; \quad (2)$$

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{CO}\cdot]}{dt} = v_2 - v_3 - 2v_4 = 0. \quad (3)$$

Суммируя выражения (2) и (3), получим  $v_1 = 2v_4$ , т.е.  $k_1 \times [\text{CH}_3\text{CHO}]_0 = 2k_4[\text{CH}_3\text{CO}\cdot]^2$ , откуда

$$[\text{CH}_3\text{CO}\cdot] = \left(\frac{k_1}{2k_4}\right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]_0^{1/2}. \quad (4)$$

Из уравнения (2) с учетом (4) находим  $[\cdot\text{CH}_3]$ :

$$k_1[\text{CH}_3\text{CHO}]_0 - k_2[\cdot\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}]_0 + k_3[\text{CH}_3\text{CO}\cdot] = 0;$$

$$\begin{aligned} [\cdot\text{CH}_3] &= \frac{k_1[\text{CH}_3\text{CHO}]_0 + k_3[\text{CH}_3\text{CO}\cdot]}{k_2[\text{CH}_3\text{CHO}]_0} = \\ &= \frac{k_1[\text{CH}_3\text{CHO}]_0 + k_3\left(\frac{k_1}{2k_4}\right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]_0^{1/2}}{k_2[\text{CH}_3\text{CHO}]_0}. \end{aligned} \quad (5)$$

Подставляя выражение для  $[\cdot\text{CH}_3]$  из (5) в формулу (1), получаем

$$v = 2k_1[\text{CH}_3\text{CHO}]_0 + k_3\left(\frac{k_1}{2k_4}\right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]_0^{1/2}. \quad (6)$$

Для оценки вклада первого слагаемого в выражение для скорости (6) вычислим отношение  $r$ :

$$r = \frac{k_3\left(\frac{k_1}{2k_4}\right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]_0^{1/2}}{2k_1[\text{CH}_3\text{CHO}]_0} = \frac{k_3}{2^{3/2}k_1^{1/2}k_4^{1/2}[\text{CH}_3\text{CHO}]_0^{1/2}}. \quad (7)$$

Расчет численных значений констант на основании экспериментальных данных показывает, что  $r \approx 8,5 \cdot 10^5$ ; таким образом, вкладом первого слагаемого в выражение (6) можно пренебречь:

$$v = k_3\left(\frac{k_1}{2k_4}\right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]_0^{1/2}. \quad (8)$$

Как видно из (8), порядок реакции разложения  $\text{CH}_3\text{CHO}$  равен 1/2, что не согласуется с опытными данными;

б) рассмотрим реакцию обрыва (4б).

Выражение для скорости разложения ацетальдегида имеет тот же вид (1). Снова применим принцип квазистационарных концентраций

$$\frac{d[\cdot\text{CH}_3]}{dt} = v_1 - v_2 + v_3 - v_4 = 0; \quad (9)$$

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{CO}^*]}{dt} = v_2 - v_3 - v_4 = 0. \quad (10)$$

Суммируя (9) и (10), получим  $v_1 = 2v_4$ , откуда находим

$$[\text{CH}_3] = \frac{k_1[\text{CH}_3\text{CHO}]_0}{2k_4[\text{CH}_3\text{CO}^*]}. \quad (11)$$

Запишем уравнение (10) в развернутом виде

$$k_2[\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}]_0 - k_3[\text{CH}_3\text{CO}^*] - k_4[\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CO}^*] = 0. \quad (12)$$

После подстановки в (12) выражения для  $[\text{CH}_3]$  из (11) получаем квадратное уравнение

$$2k_3k_4[\text{CH}_3\text{CO}^*]^2 + k_1k_4[\text{CH}_3\text{CO}^*] - k_1k_2[\text{CH}_3\text{CHO}]_0^2 = 0. \quad (13)$$

Находим его решение:  $\Delta = (k_1k_4)^2 + 8k_1k_2k_3k_4[\text{CH}_3\text{CHO}]_0^2$ . После подстановки численных значений  $k_i$  и  $[\text{CH}_3\text{CHO}]_0$  убеждаемся, что  $8k_1k_2k_3k_4[\text{CH}_3\text{CHO}]_0^2 \gg (k_1k_4)^2$ , поэтому принимаем  $\Delta \approx 8k_1k_2k_3k_4 \times [\text{CH}_3\text{CHO}]_0^2$ . Теперь находим из (13) выражение для  $[\text{CH}_3\text{CO}^*]$

$$[\text{CH}_3\text{CO}^*] = \frac{-k_1k_4 + \sqrt{8k_1k_2k_3k_4[\text{CH}_3\text{CHO}]_0^2}}{4k_3k_4} \approx \frac{(k_1k_2)^{1/2}}{(2k_3k_4)^{1/2}} [\text{CH}_3\text{CHO}]_0. \quad (14)$$

Подставляя (14) в (11), получаем выражение для  $[\text{CH}_3]$

$$[\text{CH}_3] = \left( \frac{k_1k_3}{2k_2k_4} \right)^{1/2}. \quad (15)$$

Конечное выражение для скорости реакции (1) с учетом (15) принимает вид

$$v = k_1[\text{CH}_3\text{CHO}]_0 + \left( \frac{k_1k_2k_3}{2k_4} \right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]_0. \quad (16)$$

В этом случае порядок реакции по  $\text{CH}_3\text{CHO}$  равен 1, что также не соответствует результатам эксперимента;

б) рассмотрим реакцию обрыва (4в).

Скорость реакции разложения  $\text{CH}_3\text{CHO}$  выражается через (1). Применяя принцип квазистационарных концентраций, находим

$$\frac{d[\text{CH}_3]}{dt} = v_1 - v_2 + v_3 - 2v_4 = 0; \quad (17)$$

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{CO}^*]}{dt} = v_2 - v_3 = 0. \quad (18)$$

Решая совместно (17) и (18), получаем  $v_1 = 2v_4$  и

$$[\text{CH}_3] = \left( \frac{k_1}{2k_4} \right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]_0^{1/2}. \quad (19)$$

Подстановка выражения (19) в формулу (1) позволяет получить выражение для скорости

$$v = [\text{CH}_3\text{CHO}]_0 + k_2 \left( \frac{k_1}{2k_4} \right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]_0^{3/2}. \quad (20)$$

Оценку вклада первого слагаемого проведем путем расчета  $r$ :

$$r = \frac{k_2 \left( \frac{k_1}{2k_4} \right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]_0^{3/2}}{k_1[\text{CH}_3\text{CHO}]_0} = \frac{k_2}{(2k_1k_4)^{1/2}} [\text{CH}_3\text{CHO}]_0^{1/2}. \quad (21)$$

При 800 К  $r = 8,88 \cdot 10^3$ , т.е. первым слагаемым в (20) можно пренебречь и уравнение примет вид

$$v = k_2 \left( \frac{k_1}{2k_4} \right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]_0^{3/2}. \quad (22)$$

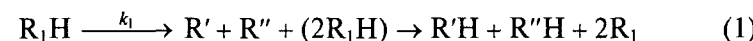
Полученный по уравнению (22) порядок реакции для  $\text{CH}_3\text{CHO}$  равен 3/2 и совпадает с экспериментальным значением. Следовательно, предложенный механизм реакции с учетом стадии (4в) позволяет объяснить опытные данные. Теперь на основании уравнения (22) оценим значение опытной энергии активации суммарного процесса аналогичным (как в примере 3.3) путем:

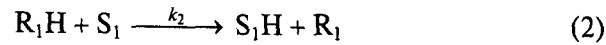
$$E_a = E_2 + \frac{1}{2}E_1 - \frac{1}{2}E_4 = 41,8 + \frac{1}{2}318 - \frac{1}{2}0 = 200,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}. \quad (23)$$

### 3.5. Влияние добавок на реакции иницирования и обрыва цепей.

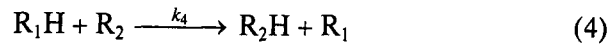
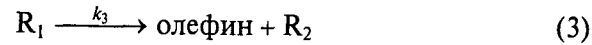
При изучении влияния добавок небольших количеств сульфированного органического соединения ( $S_1$ ) на скорость разложения многих насыщенных углеводородов ( $R_1H$ ) установлено, что на углеводороды с нормальной цепью добавки оказывают ингибирующее действие, на углеводороды с разветвленной цепью, наоборот, — ускоряющее.

Рассматривался следующий механизм процесса: иницирование цепей

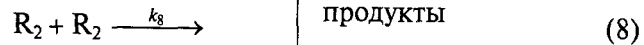




продолжение цепей:



обрыв цепей:



неактивные  
продукты

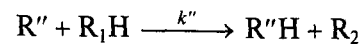
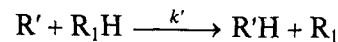
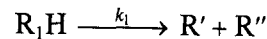
Полагают, что в процессе устанавливается стационарный режим, т.е. скорость инициирования равна скорости обрыва, причем обе скорости малы по сравнению со скоростью продолжения цепи.

**Задание:** в этих условиях получите выражения для скорости разложения каждого типа углеводородов в следующих случаях:

- иницирование: реакция (1) и обрыв: реакция (9);
- иницирование: реакция (1) и обрыв: реакция (10);
- иницирование: реакция (2) и обрыв: реакция (5);
- иницирование: реакция (2) и обрыв: реакция (6);
- иницирование: реакция (2) и обрыв: реакция (9);
- иницирование: реакция (2) и обрыв: реакция (10);

Укажите основные стадии в процессе разложения двух типов углеводородов.

**Решение:** для определения скорости образования радикалов  $R_1$  по стадии (1) составим схему



Применив к  $R'$  и  $R''$  принцип квазистационарных концентраций, получим результат

$$\frac{d[R_1]}{dt} = v' + v'' = 2v_1 = 2k_1[R_1H]. \quad (1)$$

Скорость разложения  $R_1H$ , если пренебречь скоростью инициирования по стадиям (1) и (2) по сравнению со скоростью стадии (4), будет равна

$$v = v_4. \quad (2)$$

С другой стороны, применив принцип квазистационарных концентраций к  $R_1$ , находим, что  $v_4 = v_3$ . Поэтому скорость разложения  $R_1H$  равна

$$v = v_3 \text{ или } v = v_4. \quad (3)$$

Рассмотрим указанные в условии случаи:

а)  $2k_1[R_1H] = k_9[R_1][S_1]$ , откуда находим

$$[R_1] = \frac{2k_1[R_1H]}{k_9[S_1]} \text{ и } v = v_3 = \frac{2k_1k_3[R_1H]}{k_9[S_1]}.$$

Скорость имеет первый порядок по  $R_1H$  и  $-1$  по  $S_1$ , т.е.  $S_1$  является ингибитором. В согласии с опытом, реакции (1) и (9) — определяющие при разложении углеводородов с нормальной цепью;

$$\text{б) } 2k_1[R_1H] = k_{10}[R_2][S_1]; [R_2] = \frac{2k_1[R_1H]}{k_{10}[S_1]} \text{ и } v = v_4 = \frac{2k_1k_4[R_1H]^2}{k_{10}[S_1]}$$

В этом случае скорость имеет второй порядок по  $R_1H$ , что противоречит опыту, т.е. схема не годится;

$$\text{в) } k_2[R_1H][S_1] = k_3[R_1]; [R_1] = \frac{k_2[R_1H][S_1]}{k_3} \text{ и } v = v_3 = \frac{k_3k_2[R_1H][S_1]}{k_3}.$$

Видно, что скорость имеет первый порядок по  $R_1H$  и  $S_1$ , т.е.  $S_1$  в этом случае играет роль катализатора. В согласии с опытом реакции (2) и (5) являются основными при разложении углеводородов с разветвленной цепью;

$$\text{г) } k_2[R_1H][S_1] = k_6[R_1][R_2]; \text{ поскольку } v_3 = v_4, [R_1] = \frac{k_4[R_2][R_1H]}{k_3},$$

откуда

$$k_2[R_1H][S_1] = \frac{k_4k_6[R_1H][R_2]^2}{k_3} \text{ и } [R_2] = \left( \frac{k_2k_3}{k_4k_6} [S_1] \right)^{1/2},$$

$$v = v_4 = \left( \frac{k_2k_3k_4}{k_6} \right)^{1/2} [S_1]^{1/2} [R_1H].$$

Скорость имеет первый порядок по  $R_1H$  и  $S_1$  ускоряет процесс: получаем тот же результат, что и в случае в). Из-за отсутствия экспериментальных данных о порядке реакции по  $S_1$  нельзя однозначно сделать выбор между стадиями обрыва (5) и (6);

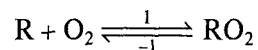
$$\text{д) } k_2[R_1H][S_1] = k_9 [R_1][S_1]; [R_1] = \frac{k_2}{k_9} [R_1H], v = v_3 = \frac{k_2k_3}{k_9} [R_1H].$$

В данном случае скорость не зависит от концентрации  $[S_1]$ : наблюдается противоречие с опытом, т.е. эта схема не подходит;

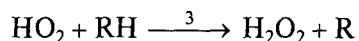
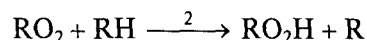
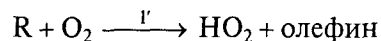
$$e) k_2[R_1H][S_1] = k_{10}[R_2][S_1]; [R_2] = \frac{k_2}{k_{10}} [R_1H], v = v_4 = \frac{k_2 k_4}{k_{10}} [R_1H]^2.$$

Как и в случае б), скорость реакции имеет второй порядок по  $R_1H$  (и не зависит от концентрации  $[S_1]$ ): это противоречит опыту, т.е. такая схема неверна.

**3.6. Механизм окисления углеводородов.** В результате экспериментальных исследований различных алканов предложен типичный механизм окисления, который можно представить в упрощенной форме до стадии образования пероксидов следующим образом



или



Здесь не указана стадия инициирования процесса, поскольку она не связана с основным механизмом и может осуществляться фотохимически, термически или иным способом. Рассматривают две области температур: низкие температуры от 25 °С и высокие — от 300 °С. Известны следующие данные:  $k_1 = 10^{9,5} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $k_{-1} = 10^{(14,5 - 29/\theta)} \text{ с}^{-1}$ ,  $k_1' = 10^{(9,2 - 4/\theta)} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $k_2 = 10^{(8 - 12/\theta)} \text{ л} \times \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ , где  $\theta = 2,303RT$  (ккал · моль<sup>-1</sup>). Давление реагента  $RH$ ,  $P = 0,1$  атм при 25 °С.

**Задание:** а) с помощью предложенной схемы реакции выразите скорость образования алкилгидропероксида в общей форме и в двух предельных случаях при низких и высоких температурах (скорость в зависимости от  $[R]$ );

б) получите выражение отношения скоростей образования олефин/пероксид в общем виде и для предельных случаев. Вычислите значение отношения скоростей для 25 и 300 °С. Какой вывод можно сделать на основании полученных результатов?

**Решение:** скорость образования  $RO_2H$ , согласно стадии (2), равна

$$v_{RO_2H} = k_2[RH][RO_2]. \quad (1)$$

Применив принцип квазистационарных концентраций к  $RO_2$ ,

$$\frac{d[RO_2]}{dt} = k_1[R][O_2] - k_{-1}[RO_2] - k_2[RO_2][RH] = 0, \quad (2)$$

находим

$$[RO_2] = \frac{k_1[R][O_2]}{k_{-1} + k_2[RH]}. \quad (3)$$

Подставляя  $[RO_2]$  из выражения (3) в (1), получим искомое выражение для скорости образования  $RO_2H$  в общем виде

$$v_{RO_2H} = \frac{k_1 k_2 [R][O_2][RH]}{k_{-1} + k_2[RH]}. \quad (4)$$

$T = 298$  К. Согласно условию,  $k_{-1} = 1,74 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$ .

$$[RH] = \frac{0,1}{0,082 \cdot 298} = 4,1 \cdot 10^{-3} \text{ М}, k_2[RH] = 6,52 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}.$$

Следовательно,  $k_2[RH] \gg k_{-1}$  и выражение (4) упрощается, принимая при низких температурах вид

$$v_{RO_2H} = k_1[R][O_2]. \quad (5)$$

$T = 573$  К. Находим аналогичным путем из условий значения  $k_{-1}$  и  $k_2[RH]$ :  $k_{-1} = 2754 \text{ с}^{-1}$ ,  $k_2[RH] = 10,5 \text{ с}^{-1}$ , следовательно,  $k_{-1} \gg k_2[RH]$  и выражение (4) при высоких температурах переходит в

$$v_{RO_2H} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [R][O_2][RH]; \quad (6)$$

б) скорость образования олефинов согласно стадии механизма (1') принимает вид:

$$v_{ол} = v_1' = k_1'[R][O_2]. \quad (7)$$

Отношение скоростей образования олефин/пероксид в общем виде с учетом выражений (4) и (7) равно

$$r = \frac{v_{ол}}{v_{RO_2H}} = \frac{k_1'(k_{-1} + k_2[RH])}{k_1 k_2 [RH]}. \quad (8)$$

При низких температурах ( $T = 298$  К) выражение (8) упрощается

$$r \approx \frac{k_1'}{k_1}, \quad (9)$$

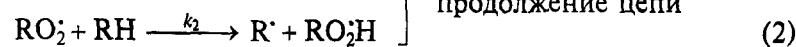
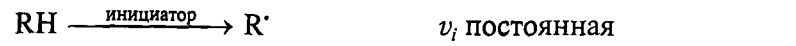
поскольку, как показано выше,  $k_2[RH] \gg k_{-1}$ . Численный расчет, согласно условию, дает следующий результат  $r = \frac{1,86 \cdot 10^6}{3,16 \cdot 10^9} = 5,89 \cdot 10^{-4}$ ;

При высоких температурах ( $T = 573$  К), поскольку  $k_{-1} \gg k_2[RH]$ , выражение (8) принимает вид

$$r = \frac{k_1' k_{-1}}{k_1 k_2 [RH]} \quad (10)$$

и численное значение  $r=7,1$ . В области низких температур можно пренебречь количеством образующихся олефинов по сравнению с гидропероксидом. Напротив, начиная с температуры 300 °С количество олефинов существенно возрастает.

**3.7\*. Кинетика окисления углеводородов в жидкой фазе.** Предложен следующий механизм процесса



**Задание:** а) получите выражение для скорости расходования углеводорода RH;

б) найдите соотношение между  $[\text{R}^{\cdot}]$  и  $[\text{RO}_2^{\cdot}]$ , используя принцип квазистационарных концентраций. Покажите, что этот принцип соблюдается при условии, когда выполняются одновременно два неравенства

$$[\text{R}^{\cdot}] < \left( \frac{v_i}{2k_3} \right)^{1/2} \quad \text{и} \quad [\text{RO}_2^{\cdot}] < \left( \frac{v_i}{2k_5} \right)^{1/2};$$

в) выразите  $[\text{R}^{\cdot}]$  и  $[\text{RO}_2^{\cdot}]$  через  $[\text{O}_2]$ ,  $[\text{RH}]$ ,  $v_i$  и  $k_i$ , полагая, что цепи являются достаточно длинными;

г) концентрация кислорода может изменяться в опыте от очень малой до очень большой. В случае  $[\text{O}_2] \ll 1$  покажите, что  $[\text{R}^{\cdot}]$  стремится к предельному значению, получите выражение для этого предела. В случае  $[\text{O}_2] \gg 1$  покажите, что в этом случае  $[\text{RO}_2^{\cdot}]$  стремится к предельному значению;

д) полагают, что закон Генри применим при пропускании  $\text{O}_2$  через сосуды, содержащие RH, растворимость кислорода в RH обозначают через  $s_0$  (моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ). Определите минимальное давление  $P_m$  кислорода, необходимое для достижения предельного значения  $[\text{RO}_2^{\cdot}]$ , указанного в случае  $[\text{O}_2] \gg 1$ , с точностью до 1%. Используйте данные:  $s_0 = 5,7 \cdot 10^{-3}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ;  $k_5/k_3 \sim 10^{-3}$ ;  $k_4/k_3 \sim 3 \cdot 10^{-2}$ ;  $k_2/k_1 \sim 10^{-7}$ ;  $[\text{RH}] \sim [\text{RH}]_0 = 9,4$  М.

После достижения стационарного состояния при давлении кислорода  $P \geq P_m$  инициирование цепи прекращается, начиная с момента времени  $t = t_0$ , поэтому для  $t > t_0$   $v_i \rightarrow 0$ . Покажите, что только стадия (5) приведенного в условии механизма реакции обеспечивает уничтожение радикалов  $\text{RO}_2^{\cdot}$ , полагая, что  $[\text{R}^{\cdot}]$  оста-

ется постоянно много меньше  $[\text{RO}_2^{\cdot}]$ . Получите кинетическое уравнение для зависимости  $[\text{RO}_2^{\cdot}]$  от времени для  $t > t_0$ . Выведите соотношение, позволяющее оценить константу скорости  $k_5$  через скорость инициирования и отношение концентраций  $\text{RO}_2^{\cdot}$  в моменты времени  $t$  и  $t_0$ .

**Решение:** а) скорость расходования RH

$$v = - \frac{d[\text{RH}]}{dt} = v_i + k_2[\text{RO}_2^{\cdot}][\text{RH}]; \quad (1)$$

б) применение принципа квазистационарных концентраций к  $\text{RO}_2^{\cdot}$  и  $\text{R}^{\cdot}$  позволяет получить следующие уравнения

$$\frac{d[\text{R}^{\cdot}]}{dt} = v_i - k_1[\text{R}^{\cdot}][\text{O}_2] + k_2[\text{RO}_2^{\cdot}][\text{RH}] - 2k_3[\text{R}^{\cdot}]^2 - k_4[\text{R}^{\cdot}][\text{RO}_2^{\cdot}] = 0; \quad (2)$$

$$\frac{d[\text{RO}_2^{\cdot}]}{dt} = k_1[\text{R}^{\cdot}][\text{O}_2] - k_2[\text{RO}_2^{\cdot}][\text{RH}] - k_4[\text{R}^{\cdot}][\text{RO}_2^{\cdot}] - 2k_5[\text{RO}_2^{\cdot}]^2 = 0. \quad (3)$$

Суммируя уравнения (2) и (3), после преобразований приходим к следующему уравнению

$$v_i = 2k_3[\text{R}^{\cdot}]^2 + 2k_4[\text{R}^{\cdot}][\text{RO}_2^{\cdot}] + 2k_5[\text{RO}_2^{\cdot}]^2 \quad (4)$$

Каждое слагаемое должно быть меньше  $v_i$ , поэтому уравнение (4) выполняется при условии, что

$$[\text{R}^{\cdot}] < \left( \frac{v_i}{2k_3} \right)^{1/2} \quad \text{и} \quad [\text{RO}_2^{\cdot}] < \left( \frac{v_i}{2k_5} \right)^{1/2}; \quad (5)$$

в) наличие длинных цепей означает, что радикалы  $\text{RO}_2^{\cdot}$  и  $\text{R}^{\cdot}$  могут вступать в реакции с молекулами  $\text{O}_2$  и RH до их исчезновения в реакциях обрыва. Следовательно, скорости стадий инициирования и обрыва (3), (4), (5) существенно меньше скоростей стадий продолжения (1) и (2), поэтому из уравнения (2) или (3) получают соотношение

$$k_1[\text{R}^{\cdot}][\text{O}_2] = k_2[\text{RO}_2^{\cdot}][\text{RH}], \quad (6)$$

откуда выражают концентрацию  $\text{RO}_2^{\cdot}$

$$[\text{RO}_2^{\cdot}] = \frac{k_1}{k_2} \frac{[\text{R}^{\cdot}][\text{O}_2]}{[\text{RH}]}, \quad (7)$$

которую подставляют в формулу (4)

$$v_i = [\text{R}^{\cdot}]^2 \left( 2k_3 + \frac{2k_1k_4[\text{O}_2]}{k_2[\text{RH}]} + \frac{2k_5k_1^2[\text{O}_2]^2}{k_2^2[\text{RH}]^2} \right). \quad (8)$$



Из уравнения (8) находят  $[R^*]$  и с учетом (7)  $[RO_2]$ :

$$[R^*] = \left(\frac{v_i}{2}\right)^{1/2} \frac{k_2[RH]}{(k_3k_2^2[RH]^2 + k_1k_2k_4[O_2][RH] + k_1^2k_5[O_2]^2)^{1/2}}; \quad (9)$$

$$[RO_2] = \left(\frac{v_i}{2}\right)^{1/2} \frac{k_1[O_2]}{(k_3k_2^2[RH]^2 + k_1k_2k_4[O_2][RH] + k_1^2k_5[O_2]^2)^{1/2}}; \quad (10)$$

г)  $[O_2] \ll 1$ . Выражение (9) упрощается, так как вторым и третьим слагаемыми можно пренебречь  $[R^*] \rightarrow \left(\frac{v_i}{2k_3}\right)^{1/2}$ .

$[O_2] \gg 1$ . В (10) учитывают в знаменателе только слагаемое, содержащее  $[O_2]^2$ :  $[RO_2] \rightarrow [RO_2]_\infty = \left(\frac{v_i}{2k_5}\right)^{1/2}$ ;

д) для равновесия  $O_2$  (газ)  $\rightleftharpoons O_2$  (в растворе)  $K = [O_2]/P_{O_2}$ ; для  $P_{O_2} = 1$  бар  $[O_2] = s_0$ , следовательно,  $[O_2] = s_0P_{O_2}$ . По условию, необходимо достичь предельного значения  $[RO_2]$  с точностью до 1%, т. е. должно выполняться неравенство

$$\frac{(v_i/2k_5)^{1/2} - [RO_2]}{(v_i/2k_5)^{1/2}} \leq 10^{-2}. \quad (11)$$

Концентрацию  $RO_2$  находят из (10), заменяя знаменатель на  $D^{1/2}$ ,

$$[RO_2] = \left(\frac{v_i}{2}\right)^{1/2} \frac{k_1[O_2]}{D^{1/2}}.$$

Теперь неравенство (11) записывается так:

$$\frac{1}{k_5^{1/2}} - \frac{k_1[O_2]}{D^{1/2}} \leq \frac{10^{-2}}{k_5^{1/2}} \leftrightarrow \frac{k_1[O_2]}{D^{1/2}} \geq \frac{0,99}{k_5^{1/2}}. \quad (12)$$

Возводя оба члена неравенства (12) в квадрат и раскрывая  $D$ , получают

$$k_1^2[O_2]^2 \geq \frac{0,98}{k_5} (k_2^2k_3[RH]^2 + k_1k_2k_4[O_2][RH] + k_1^2k_5[O_2]^2);$$

$$0,02k_1^2[O_2]^2 - 0,98 \frac{k_1k_2k_4}{k_5} [O_2][RH] - \frac{0,98k_2^2k_3[RH]^2}{k_5} \geq 0.$$

Для выполнения условия (12) необходимо, чтобы

$$[O_2] \geq \frac{1}{2 \cdot 10^{-2}k_1^2} \left[ \frac{0,49k_1k_2k_4[RH]}{k_5} + \right.$$

$$\left. + \left( \frac{0,24k_1^2k_2^2k_4^2}{k_5^2} [RH]^2 + \frac{1,96 \cdot 10^{-2}k_1^2k_2^2k_3[RH]^2}{k_5} \right)^{1/2} \right],$$

следовательно, давление кислорода  $P_{O_2} = [O_2]/s_0 \geq P_m$ , где

$$P_m = \frac{k_2[RH]}{k_1 \cdot 2 \cdot 10^{-2} s_0} \left[ 0,49 \frac{k_4}{k_5} + \left( 0,24 \frac{k_4^2}{k_5^2} + 1,96 \cdot 10^{-2} \frac{k_3}{k_5} \right)^{1/2} \right]. \quad (13)$$

Подстановка численных значений  $s_0$ ,  $[RH]$  и  $k_i$  позволяет рассчитать минимальное давление  $O_2$ :

$$P_m = \frac{10^{-7} \cdot 9,4}{2 \cdot 10^{-2} \cdot 5,7 \cdot 10^{-3}} \left[ 0,49 \cdot 30 + (0,24 \cdot 30^2 + 1,96 \cdot 10^{-2} \cdot 10^3)^{1/2} \right] = 0,248 \text{ бар.}$$

Если давление опыта выше  $P_m$ , радикалы  $R^*$ , образовавшиеся в реакционной среде, быстро трансформируются по стадии 1 в  $RO_2$ . В этих условиях можно считать, что радикалы  $R^*$  достигают их концентрации в квазистационарном состоянии намного раньше радикалов  $RO_2$ , следовательно

$$\frac{d[R^*]}{dt} = 0, \text{ но } \frac{d[RO_2]}{dt} \neq 0, \quad (14)$$

$v_i = 0$ : в отсутствие инициирования цепи множителями, содержащими  $[R^*]$ , можно пренебречь. Суммируя выражения (1) и (2), с учетом выражения (14) получают для  $t \geq t_0$

$$\frac{d[RO_2]}{dt} = -2k_5[RO_2]. \quad (15)$$

Таким образом, стадия (5) является основной для исчезновения  $RO_2$ . Разделяя в уравнении (15) переменные и интегрируя в указанных ниже пределах, получают искомое кинетическое уравнение

$$-\int_{[RO_2]_\infty}^{[RO_2]} \frac{d[RO_2]}{[RO_2]^2} = \int_{t_0}^t 2k_5 dt \text{ или } \frac{1}{[RO_2]} - \frac{1}{[RO_2]_\infty} = 2k_5(t - t_0). \quad (16)$$

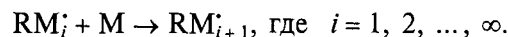
Положим  $[RO_2]_\infty = \left(\frac{v_i}{2k_5}\right)^{1/2} = L$ . Подставляя  $L$  в (16), находим

$$\frac{L - [RO_2]}{L[RO_2]} = 2k_5(t - t_0) \text{ или } \frac{L}{[RO_2]} - 1 = 2k_5L(t - t_0) = (2v_i)^{1/2}k_5^{1/2}, \text{ откуда } k_5 \text{ равна}$$

$$k_5 = \frac{1}{2v_1} \left[ \frac{(L/[RO_2]) - 1}{t - t_0} \right]^2. \quad (17).$$

**3.8\*. Изучение кинетики радикальной полимеризации.** Исследуют полимеризацию алкена М (мономер) в подходящем растворителе в присутствии инициатора А — источника свободных радикалов (А присутствует в очень малом количестве).

Стадия иницирования цепи: инициатор А распадается на свободные радикалы  $A \xrightarrow{k_1} 2R^*$  затем часть радикалов вступает в реакцию  $R^* + M \xrightarrow{k_2} RM^*$ . Скоростью иницирования (зарождения) цепи является скорость образования частиц  $RM^*$ , полагают, что  $v_2 \gg v_1$ . Обозначают через  $f$  долю радикалов  $R^*$ , которые действительно участвуют в стадии иницирования, т.е. образования  $RM^*$ ,  $f$  называют эффективностью процесса иницирования. Стадия развития (продолжения) цепи



Допускают, что константы скорости всех этих реакций равны  $k_r$ .

Стадия обрыва цепи: учитывают только реакцию рекомбинации радикалов:  $RM_j^* + RM_k^* \xrightarrow{k_f} RM_{j+k}^*$ , где  $j$  и  $k$  изменяются от 1 до  $\infty$  и  $k_f$  — константа скорости обрыва цепи, не зависящая от  $j$  и  $k$ .

**Задание:** а) получите выражение для скорости иницирования  $v_2$  в зависимости от  $k_1$ ,  $f$  и  $[A]$ ;

б) покажите в предположении наличия длинных цепей, что скорость расходования мономера можно записать в виде  $v_r = k[M][A]^{1/2}$ . Выразите  $k$  через  $k_r$ ,  $k_f$ ,  $k_1$  и  $f$ ;

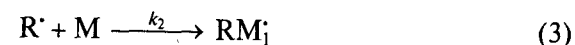
в) для определения значения параметра  $f$  проводят следующий опыт: 15,45 г метилметакрилата и 0,2096 г азодиизобутиронитрила (инициатор), меченного изотопом  $^{14}C$ , нагревают при  $50^\circ C$  в течение 55 мин. Получено 1,6826 г полимера, который содержит 0,042 % (весовых) азодиизобутиронитрила. Константа разложения инициатора  $k_1$  равна  $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$  при  $50^\circ C$ . Вычислите эффективность этого инициатора.

**Решение:** а) согласно условию задачи, образование радикалов  $RM^*$  кинетически определяется первым этапом, т.е. образованием  $R^*$

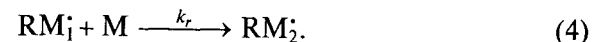
$$\frac{1}{2} \frac{d[R^*]}{dt} = k_1[A]; \quad (1)$$

$$v_2 = \frac{d[RM^*]}{dt} = f \frac{d[R^*]}{dt} = 2fk_1[A]; \quad (2)$$

б) в стадии продолжения цепи радикал  $RM^*$  образуется по реакции



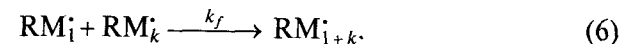
и исчезает в результате протекания следующей



Схемы реакций (3) и (4) позволяют получить выражение для скорости образования  $RM_1^*$

$$\frac{d[RM_1^*]}{dt} = 2fk_1[A] - k_r[RM_1^*][M]. \quad (5)$$

Кроме этого, каждый радикал  $RM_i^*$  расходуется в реакции обрыва



Это позволяет получить выражение для скорости его расходования

$$\frac{d[RM_i^*]}{dt} = -k_f[RM_i^*] \left( \sum_{k=1}^{k=\infty} [RM_k^*] \right). \quad (7)$$

В итоге, подставляя (7) в (5), имеем

$$\frac{d[RM_1^*]}{dt} = 2fk_1[A] - k_r[RM_1^*][M] - k_f[RM_1^*] \left( \sum_{k=1}^{k=\infty} [RM_k^*] \right) = 0. \quad (8)$$

Эти рассуждения можно применить к радикалу  $RM_i^*$

$$\begin{aligned} \frac{d[RM_i^*]}{dt} &= k_r[RM_{i-1}^*][M] - k_r[RM_i^*][M] - \\ &- k_f[RM_i^*] \left( \sum_{k=1}^{k=\infty} [RM_k^*] \right) = 0. \end{aligned} \quad (9)$$

Суммируя уравнения (8) и (9) для всех радикалов, получают

$$2fk_1[A] - k_r[RM_i^*][M] - k_f \left( \sum_i [RM_i^*] \right) \left( \sum_{k=1}^{k=\infty} [RM_k^*] \right) = 0. \quad (10)$$

Для длинных цепей,  $i \rightarrow \infty$ ,  $[RM_i^*] \rightarrow 0$  уравнение (10) упрощается

$$2fk_1[A] - k_f \left( \sum_i [RM_i^*] \right) \left( \sum_{k=1}^{k=\infty} [RM_k^*] \right) = 0. \quad (11)$$

Поскольку  $i$  и  $k$  могут принимать одинаковые значения, можно записать

$$\sum_i [\text{RM}_i] = \sum_{k=1}^{k=\infty} [\text{RM}_k]; \quad (12)$$

с учетом уравнения (11)

$$\left( \sum_i [\text{RM}_i] \right)^2 = \frac{2fk_1[\text{A}]}{k_f}. \quad (13)$$

Скорость расходования мономера в процессе полимеризации равна

$$v = -\frac{d[\text{M}]}{dt} = 2fk_1[\text{A}] + k_r[\text{M}] \left( \sum_i [\text{RM}_i] \right) \quad (14)$$

или, с учетом (13),

$$v = 2fk_1[\text{A}] + k_r[\text{M}] \left( \frac{2fk_1[\text{A}]}{k_f} \right)^{1/2}. \quad (15)$$

Согласно условию, инициатор реакции (A) присутствует в очень малом количестве по сравнению с мономером, поэтому выражение (15) упрощается и выражение приобретает искомый вид:

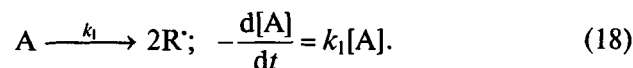
$$v = k[\text{M}][\text{A}]^{1/2}, \quad (16)$$

где

$$k = k_r \left( \frac{2fk_1}{k_f} \right)^{1/2}. \quad (17)$$

Полученное уравнение идентично указанному в условии;

в) инициатор расходуется согласно кинетическому закону реакции первого порядка



Это соотношение выполняется и для количества вещества A, выраженного через массу  $m$ :

$$-\frac{dm}{dt} = k_1 m. \quad (19)$$

Интегрированием уравнения (19) получают

$$m_0 - m = m_0(1 - e^{-k_1 t}). \quad (20)$$

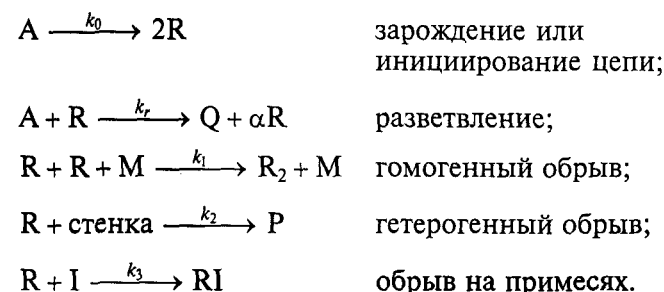
Для малых значений  $k_1 t$  экспоненту разлагают в ряд, ограничиваясь двумя первыми членами. Количество израсходованного инициатора будет равно  $m_0 - m = m_0 k_1 t = 0,2096 \cdot 1,2 \cdot 10^{-4} \cdot 55 = 1,383$  мг, где  $m_0$  — начальное количество инициатора.

Затем находят количество инициатора, содержащегося, согласно условию, в полимере  $m_A = 1,6826 \cdot 4,2 \cdot 10^{-4} = 0,707$  мг. Эффективность иницирования равна

$$f = \frac{m_A}{m_0 - m} = \frac{0,707}{1,383} = 0,51. \quad (21)$$

Можно сделать вывод: только половина молекул инициатора обладает энергией, достаточной для того, чтобы вызвать процесс полимеризации.

**3.9\*. Факторы, влияющие на протекание разветвленной цепной реакции.** Механизм изучаемой разветвленной цепной реакции схематически представляется следующим образом:



В этой схеме A — реагент; R — свободный радикал; M — некоторая молекула; I — примесь реагента;  $\alpha$  — целое число,  $\alpha \geq 0$ . Упростим задачу, полагая, что степень превращения мала, гомогенным обрывом можно пренебречь по сравнению с другими стадиями. При температуре 300 К известны следующие данные:  $[\text{A}]_0 = 10^{-2}$  М,  $\alpha = 2$ ,  $k_0 = 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ ,  $k_r = 9,8 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $k_2 = \rho(S/V)$ , где  $\rho$  зависит от диффузии радикалов на стенки,  $\rho = 9 \cdot 10^3 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ ;  $S/V$  — отношение поверхность/объем сосуда,  $S/V = 0,1 \text{ см}^{-1}$ ;  $k_3 = 10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

**Задание:** а) получите выражение для критического условия воспламенения;

б) определите, какой степени чистоты реагента надо достичь, чтобы вызвать воспламенение (спонтанный взрыв);

в) определите, можно ли достичь самовоспламенения, изменяя геометрию реактора, если степень чистоты реагента равна 99,995 %;

г) узнайте, каким образом следует изменить начальные условия, сохраняя постоянными температуру, отношение  $S/V$  и степень чистоты 99,995 %, чтобы возникло воспламенение.

**Решение:** а) критическое условие воспламенения, т.е. перехода от стационарного режима протекания реакции к нестационарному, выражается либо через  $\phi = 0$ , либо через  $[\text{R}]_{\text{стан}} \rightarrow \infty$ .

Используя принцип квазистационарных концентраций, запишем

$$\frac{d[R]}{dt} = 2k_0[A]_0 + k_r(\alpha - 1)[A]_0[R] - k_2[R] - k_3[I][R] = 0, \quad (1)$$

откуда

$$[R]_{\text{стац}} = \frac{2k_0[A]_0}{k_2 + k_3[I] - k_r(\alpha - 1)[A]_0}. \quad (2)$$

В случае равенства знаменателя в выражении (2) нулю,  $[R]_{\text{стац}} \rightarrow \infty$ , т.е. можно записать, что

$$k_2 + k_3[I] = k_r(\alpha - 1)[A]_0. \quad (3)$$

Это и есть критическое условие для начала воспламенения;

б) подставляя в соотношение (3) данные условия задачи, находим концентрацию примесей

$$9 \cdot 10^3 \cdot 0,1 + 10^9[I] = 9,8 \cdot 10^4 \cdot 10^{-2},$$

$$\text{откуда } [I] = 8 \cdot 10^{-8} \text{ М и } \frac{[I]}{[A]_0} = 8 \cdot 10^{-6}.$$

Количество присутствующих примесей должно быть  $\leq 8 \cdot 10^{-6}$ , следовательно, реактив уже должен быть очень чистым для начала воспламенения;

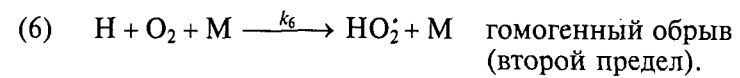
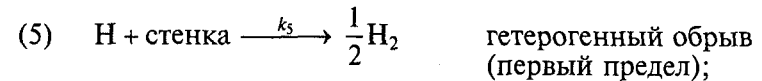
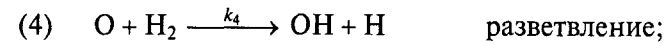
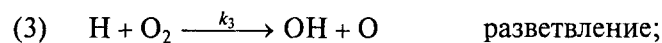
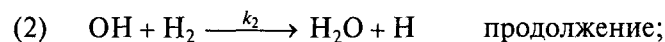
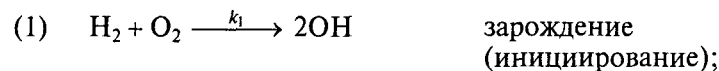
в) определяем концентрацию примесей:  $\frac{[I]}{[A]_0} = \frac{0,005}{100}$  или  $[I] = 5 \cdot 10^{-7} \text{ М}$ .

Используя соотношение (3), начальные условия и найденную  $[I]$ , находим значение  $S/V$ , при котором возникает воспламенение:  $9 \cdot 10^3 \cdot \frac{S}{V} + 10^9 \cdot 5 \cdot 10^{-7} = 9,8 \cdot 10^2$ , откуда  $S/V = 5,33 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$ ;

г) исходя из условий, с помощью соотношения (3) рассчитываем новое значение начальной концентрации  $[A]_0$ :  $9 \cdot 10^3 \cdot 0,1 + (10^9 \cdot 5 \cdot 10^{-5} [A]_0) = 9,8 \cdot 10^4 [A]_0$ , откуда  $[A]_0 = 1,875 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ .

Для начала воспламенения при одинаковой температуре и увеличении степени чистоты реагента необходимо повысить его давление.

**3.10\*. Пределы воспламенения смеси  $\text{H}_2 + \text{O}_2$ .** Для реакции окисления водорода в определенных условиях принимают следующую упрощенную схему процесса



Эта схема позволяет объяснить экспериментальные результаты, касающиеся первого и второго пределов в области воспламенения водорода, которым соответствуют общие давления  $P_I$  и  $P_{II}$ :

$$P_I = \frac{C_1 \cdot e^{E_I/RT}}{d}; \quad P_{II} = C_2 e^{-E_{II}/RT},$$

где  $d$  — диаметр сосуда;  $E_I, E_{II}$  — величины, идентичные энергии;  $C_i$  — постоянная.

*Задание:* а) получите аналитическим путем выражение для фактора разветвления  $\phi$  в случае первого (нижнего) и второго (верхнего) пределов воспламенения. Покажите, каким путем, зная  $\phi$ , можно получить выражения для давлений, характеризующих оба предела, указанные в условии. Принять, что  $k_5 = \frac{D}{d^2 P}$ , где  $D$  — коэффициент диффузии;

б) в области медленного протекания реакции концентрация радикалов  $\text{H}$  может достигать стационарного состояния. Найдите выражение для этой концентрации и покажите, что из него можно получить условия пределов воспламенения.

*Решение:* предел воспламенения означает переход от стационарного режима к взрывному. Известно, что можно выразить критическое условие воспламенения двумя способами

$$\phi = 0 \quad \text{или} \quad [\text{H}]_{\text{стац}} \rightarrow \infty;$$

а) выражение для общего фактора разветвления  $\phi$  находят из основного уравнения разветвленных цепных реакций:

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = v_i + \phi[\text{H}]. \quad (1)$$

Для первого предела воспламенения, применив принцип частично-стационарных концентраций Н. Н. Семенова к радикалам  $\text{H}, \text{O}, \text{OH}$ , получим

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = v_2 - v_3 + v_4 - v_5. \quad (2)$$

$$\frac{d[\text{O}]}{dt} = 0, \quad \text{следовательно } v_3 = v_4; \quad (3)$$

$$\frac{d[\text{OH}]}{dt} = 2v_1 - v_2 + v_3 + v_4 = 0. \quad (4)$$

Подставляя выражения (3) и (4) в уравнение (2), находим

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = 2v_1 + 2v_3 - v_5 = 2v_1 + [\text{H}](2k_3[\text{O}_2] - k_5), \quad (5)$$

откуда

$$\varphi = 2k_3[\text{O}_2] - k_5. \quad (6)$$

При выполнении критического условия воспламенения  $\varphi = 0$  получаем

$$2k_3[\text{O}_2] = k_5. \quad (7)$$

Выразив концентрацию  $\text{O}_2$  через давление, получаем

$$[\text{O}_2] = \frac{P_{\text{O}_2}}{RT} = \frac{P_1 N_{\text{O}_2}}{RT}, \quad (8)$$

где  $P_1$  — общее давление в смеси;  $P_{\text{O}_2}$  — парциальное давление;  $N_{\text{O}_2}$  — мольная доля. Подставив выражение (8) в уравнение (7) с учетом уравнения Аррениуса и соотношения для  $k_5$  в задании а), приходим к выражению

$$2A_3 e^{-\frac{E_3}{RT}} \frac{P_1 N_{\text{O}_2}}{RT} = \frac{D}{d^2 P_1}, \quad (9)$$

откуда находим  $P_1$

$$P_1 = \left( \frac{DRT}{2N_{\text{O}_2} A_3} \right)^{1/2} \frac{e^{\frac{E_3}{2RT}}}{d} = C_1 \frac{e^{\frac{E_1}{RT}}}{d}, \quad (10)$$

где  $C_1 = \left( \frac{DRT}{2N_{\text{O}_2} A_3} \right)^{1/2}$  — фактически постоянная, поскольку  $T^{1/2}$  изменяется очень слабо по сравнению с экспонентой,  $E_1 = E_3/2$ . Как видно из выражения (10), полученный результат совпадает с приведенным соотношением в условии задачи и показывает, что с увеличением температуры и диаметра сосуда давление нижнего предела воспламенения уменьшается.

Для второго (верхнего) предела воспламенения снова применив принцип частично-стационарных концентраций Н. Н. Семёнова к радикалам Н, О, ОН с учетом в механизме стадии (6) вместо (5), после несложных преобразований получим

$$\varphi = 2k_3[\text{O}_2] - k_6[\text{O}_2][\text{M}]; \quad (11)$$

при  $\varphi = 0$

$$2k_3 = k_6[\text{M}], \quad (12)$$

где М — определенная молекула, концентрация которой равна

$$[\text{M}] = \frac{P_{\text{II}}}{RT}, \quad (13)$$

где  $P_{\text{II}}$  — давление на втором (верхнем) пределе воспламенения.

После подстановки  $[\text{M}]$  в формулу (12) последнее в развернутом виде примет вид

$$2A_3 e^{-\frac{E_3}{2RT}} = A_6 e^{-\frac{E_6}{2RT}} \frac{P_{\text{II}}}{RT}, \quad (14)$$

откуда выразим  $P_{\text{II}}$

$$P_{\text{II}} = \frac{2RTA_3}{A_6} e^{-\frac{(E_3-E_6)}{RT}} = C_2 e^{-\frac{E_{\text{II}}}{RT}}, \quad (15)$$

полагая, что  $E_3 - E_6 = E_{\text{II}} > 0$ , так как  $E_3 > E_6$ .

Как видно из (15), полученная формула совпадает с указанной в условии задачи и показывает, что с ростом температуры наблюдается и увеличение давления второго (верхнего) предела воспламенения водорода;

б) выразим стационарную концентрацию радикалов Н.

При рассмотрении реакции гетерогенного обрыва (стадия (5))

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = 2k_1[\text{O}_2][\text{H}_2] + 2k_3[\text{H}][\text{O}_2] - k_5[\text{H}] = 0, \quad (16)$$

$$[\text{H}]_{\text{стац}} = \frac{2k_1[\text{O}_2][\text{H}_2]}{k_5 - 2k_3[\text{O}_2]}. \quad (17)$$

На первом пределе воспламенения  $[\text{H}]_{\text{стац}} \rightarrow \infty$ . Это возможно, если

$$k_5 - 2k_3[\text{O}_2] = 0 \text{ или } 2k_3[\text{O}_2] = k_5, \quad (7)$$

т.е. приходим к известному уже соотношению (7), из которого получаем выражение (10) для давления первого предела воспламенения.

При рассмотрении реакции гомогенного обрыва (стадия (6))

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = 2k_1[\text{O}_2][\text{H}_2] + 2k_3[\text{H}][\text{O}_2] - k_6[\text{M}][\text{O}_2][\text{H}], \quad (18)$$

$$[\text{H}]_{\text{стац}} = \frac{2k_1[\text{O}_2][\text{H}_2]}{k_6[\text{M}][\text{O}_2] - 2k_3[\text{O}_2]}. \quad (19)$$

На втором пределе воспламенения  $[\text{H}]_{\text{стац}} \rightarrow \infty$ . Это возможно при условии, что

$$k_6[\text{M}][\text{O}_2] = 2k_3[\text{O}_2] \text{ или } 2k_3 = k_6[\text{M}], \quad (12)$$

т. е. приходим снова к известному соотношению (12), из которого получаем выражение (15) для давления второго (верхнего) предела воспламенения водорода.

### ЗАДАЧИ

1. Для термического разложения  $R_2$  предложен следующий цепной механизм



где  $R_2$ ,  $P_A$ ,  $P_B$  — стабильные углеводороды,  $R$  и  $R'$  — свободные радикалы. Найдите кинетическое уравнение для скорости разложения  $R_2$  в зависимости от его концентрации и констант скорости элементарных стадий.

2. Реакция протекает по следующему цепному механизму

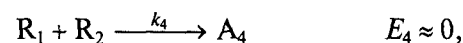
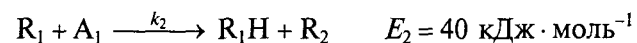
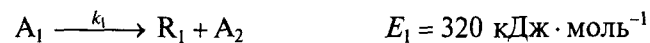


где  $A'$ ,  $B'$ ,  $H'$  — свободные радикалы.

А. Укажите стадии инициирования, продолжения и обрыва цепи.

Б. Получите кинетическое уравнение для скорости разложения соединения  $AH$  в зависимости от его концентрации и констант скорости элементарных реакций.

3. Цепной механизм термического разложения органического вещества имеет вид

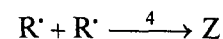
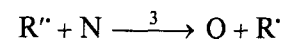
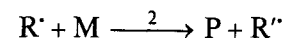
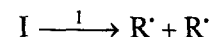


где  $R_1$ ,  $R_2$  — очень активные свободные радикалы,  $A_i$  — устойчивая молекула.

Вычислите значение кажущейся энергии активации суммарной реакции, если известно выражение для скорости расходования вещества

$$A_1 \quad v = -\frac{d[A_1]}{dt} = \left( \frac{k_1 k_2 k_3}{2k_4} \right)^{1/2} [A_1].$$

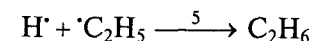
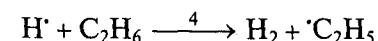
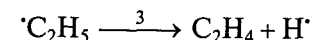
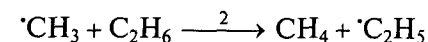
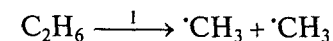
4. Реакция протекает по следующему цепному механизму



А. Напишите стехиометрическое уравнение химической реакции.

Б. Получите выражение для скорости реакции в зависимости от концентраций  $I$ ,  $M$ ,  $N$  и констант скорости элементарных стадий.

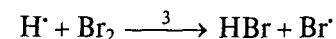
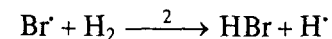
5. Для пиролиза этана О. Райс и К. Герцифельд предложили цепной механизм:



А. Найдите выражение для скорости образования этилена в зависимости от концентрации этана и констант скорости элементарных стадий, полагая, что  $k_1 \ll k_i$ .

Б. Используя указанную схему процесса, укажите, какие образуются продукты при пиролизе смеси  $C_2H_6$  и  $C_2D_6$ : (а) только  $H_2$  и  $D_2$ , (б) только  $HD$  или (с)  $H_2$ ,  $HD$  и  $D_2$ .

6. Для реакции  $H_2$  с  $Br_2$  энергии активации стадий продолжения цепи



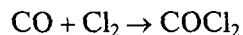
соответственно равны 76 и 4 кДж · моль<sup>-1</sup>.

А. Для стехиометрической смеси  $H_2$  и  $Br_2$  при 550 К оцените, во сколько раз концентрация радикалов  $Br'$  превышает  $[H']$ .

Б. Сравните концентрации  $Br'$  и  $H'$  в смеси (а) с  $[Br']$ , полученной при той же температуре в сосуде, содержащем только  $Br_2$  при одинаковом парциальном давлении, а также с концентраци-

ей Н', полученной при той же температуре в сосуде, содержащем только Н', при одинаковом парциальном давлении.

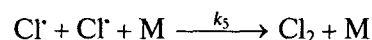
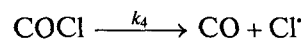
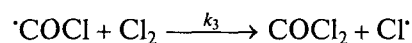
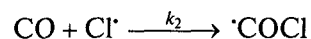
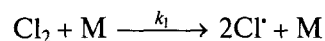
### 7. Реакция образования фосгена



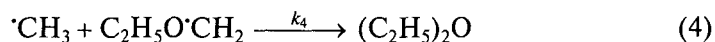
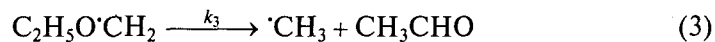
протекает как неразветвленная цепная реакция, и при значительных степенях превращения ее скорость определяется опытным выражением

$$\frac{d[\text{COCl}_2]}{dt} = k[\text{CO}][\text{Cl}_2]^{3/2}.$$

Выведите кинетическое уравнение для скорости образования фосгена и покажите, при каких условиях это уравнение согласуется с опытными данными, используя цепной механизм процесса



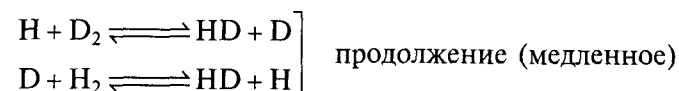
8\*. Диметилловый эфир диссоциирует в определенных условиях с образованием этана и этанала  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_3\text{CHO}$ . В этом случае наблюдаемый порядок реакции равен 1. Покажите на основании предложенного цепного механизма процесса, что указанная реакция действительно имеет первый порядок



9\*. Для эквимольярной смеси водорода и дейтерия  $\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightleftharpoons \rightleftharpoons \text{HD}$  были получены следующие данные для начальных давлений  $p_0$  смеси при 1000 К:

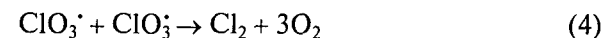
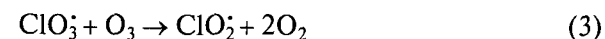
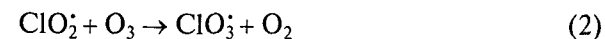
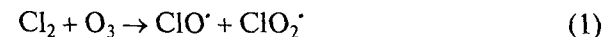
$p_0$ , торр .....	4	8
$\tau_{1/2}$ , с .....	192	135

- А. Определите общий порядок этой реакции.  
Б. Предложен следующий цепной механизм процесса:



Получите кинетическое уравнение реакции. Удовлетворяет ли рассматриваемый механизм полученному в п. а) значению общего порядка реакции?

10\*. Известно, что скорость реакции  $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$  существенно увеличивается в присутствии  $\text{Cl}_2$ . Предложен следующий цепной механизм процесса



Радикалы  $\text{ClO}'$ , образующиеся по стадии (1), разрушаются без участия в продолжении цепи.

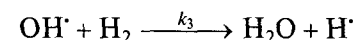
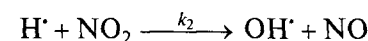
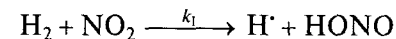
А. Выразите  $[\text{ClO}_3']$  через  $[\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{O}_3]$  и  $k_i$ .

Б. Получите выражение для скорости образования кислорода, пренебрегая  $\text{O}_2$ , полученным по стадии (4). Какова роль хлора?

В. Оцените среднюю длину цепи.

Г. Выразите опытную энергию активации через  $E_i$  различных элементарных стадий.

11. Для реакции в газовой фазе  $\text{H}_2 + \text{NO}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{NO}$  предложен следующий цепной механизм

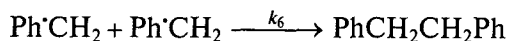
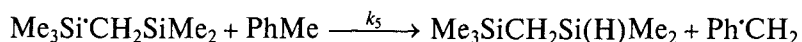
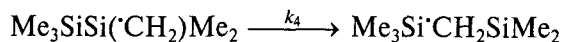
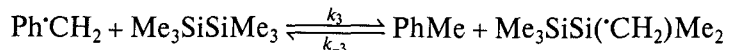
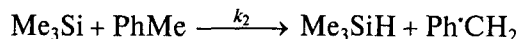
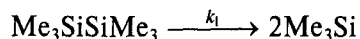


Покажите, что этот механизм позволяет получить кинетическое уравнение вида

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = k'[\text{H}_2]^2.$$

Объясните, почему это уравнение не включает концентрацию  $\text{NO}_2$ , который участвует в стадии инициирования.

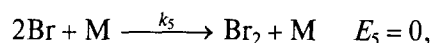
12\*. Гексаметилсилан  $\text{Me}_3\text{SiSiMe}_3$  (вещество А) изомеризуется в метантриметилсилан (вещество В). Этот процесс ускоряется в присутствии паров толуола. Был предложен следующий механизм реакции для интервала температур 700–800 К



А. Получите выражение для скорости образования вещества В в зависимости от концентрации А, толуола и констант скорости различных стадий процесса.

Б. Оцените аррениусовскую энергию активации при образовании продукта В через энергии активации элементарных стадий, считая, что  $k_4 \gg k_{-3} [\text{PhMe}]$ .

13. Для реакции образования  $\text{HBr}$  из  $\text{H}_2$  и  $\text{Br}_2$  предложен цепной механизм реакции

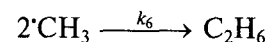
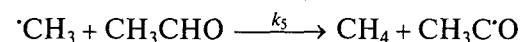
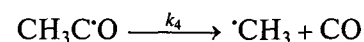
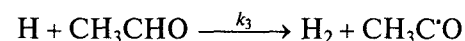
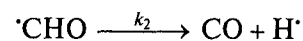
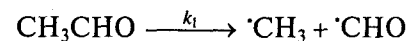


где М — любая молекула в газовой фазе. Вычислите значение опытной энергии активации суммарной реакции  $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$ , если известно кинетическое уравнение для скорости образования  $\text{HBr}$

$$v = \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + k' \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$$

где  $k = 2k_2(k_1/k_5)^{1/2}$  и  $k' = \frac{k_4}{k_3}$ . Каким образом константа  $k'$  зависит от температуры?

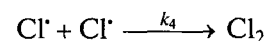
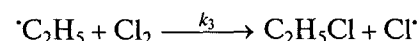
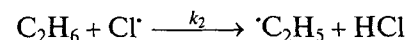
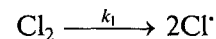
14\*. Для реакции термолитического разложения этанола в газовой фазе  $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$  предложен следующий цепной механизм



А. Получите кинетические уравнения для скорости расходования  $\text{CH}_3\text{CHO}$  и образования различных продуктов.

Б. Как изменятся выражения для скорости расходования  $\text{CH}_3\text{CHO}$  и образования продуктов в случае длинных цепей, т. е. когда  $k_1 \ll k_i$ ?

15. При изучении реакции хлорирования этана  $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{HCl}$  ( $V$ ,  $T = \text{const}$ ) экспериментально показано, что реакция имеет порядок  $a$  по  $\text{Cl}_2$  и  $b$  по  $\text{C}_2\text{H}_6$ . На основании предложенного цепного механизма процесса

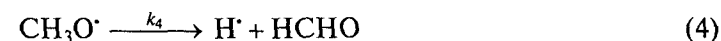
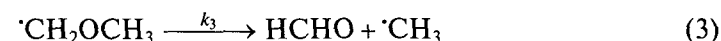
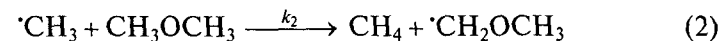
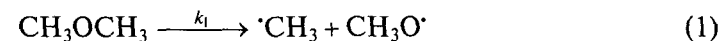


и используя принцип квазистационарных концентраций по отношению к радикалам  $\text{Cl}\cdot$  и  $\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ , найдите:

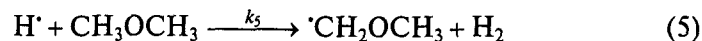
а) кинетическое уравнение для скорости образования  $\text{HCl}$  с указанием численных значений  $a$  и  $b$  для опытного уравнения;

б) численное значение опытной константы скорости и укажите ее размерность, если известны значения констант элементарных стадий при температуре 575 К:  $k_1/k_4 = 5,30 \cdot 10^{-23} \text{ М}$ ,  $k_2 = 4,19 \cdot 10^{10} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $k_3 = 5,27 \cdot 10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

16\*. Для объяснения пиролиза метоксиметана  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  предложен цепной механизм:







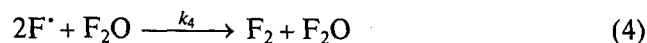
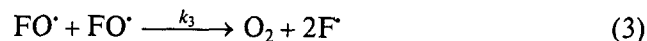
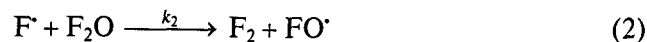
А. Выразите концентрации всех радикалов через  $[\text{CH}_3\text{OCH}_3]$  и  $k_i$  различных элементарных стадий.

Б. Выведите кинетическое уравнение для скорости реакции через убыль исходного вещества либо через образование основных продуктов ( $\text{CH}_4$  и  $\text{HCHO}$ ). При каких условиях эти выражения для скорости реакции совпадают? Какая стадия процесса является лимитирующей?

**17\***. Экспериментальное изучение термического разложения  $\text{F}_2\text{O}$  в диапазоне начальных давлений (1–100 кПа) и температурном интервале (500–580 К) привело к уравнению вида

$$-\frac{d[\text{F}_2\text{O}]}{dt} = k_I[\text{F}_2\text{O}]^2 + k_{II}[\text{F}_2\text{O}]^{3/2}.$$

А. С помощью цепного механизма процесса разложения  $\text{F}_2\text{O}$



покажите, что кинетическое уравнение для скорости расходования  $\text{F}_2\text{O}$  хорошо согласуется с опытным выражением.

Б. Определите значения энергии активации стадии (2) и энтальпии диссоциации связи (O–F) в  $\text{F}_2\text{O}$  с учетом разумной оценки энергии активации тримолекулярной стадии (4) и численных значений констант,  $k_I = 7,8 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{19350}{T}\right)$  [л · моль<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup>];  $k_{II} =$

$$= 2,3 \cdot 10^{10} \exp\left(-\frac{16910}{T}\right)$$
 [л<sup>1/2</sup> · моль<sup>-1/2</sup> · с<sup>-1</sup>]; а также для  $T_{\text{ср}} = 540$  К.

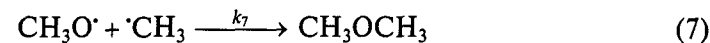
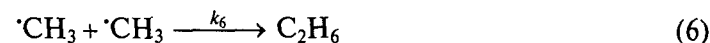
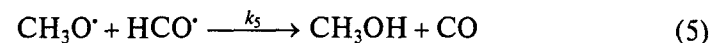
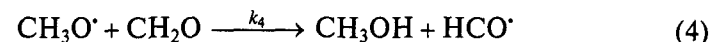
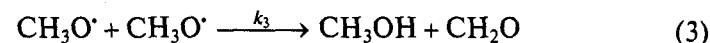
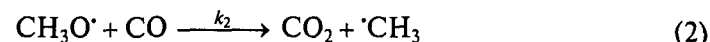
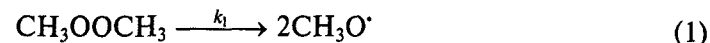
$$\Delta_f H_{\text{F}_2\text{O},\text{r}}^0 = 24,4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}, E_{\text{F}-\text{F}} =$$

$$= 156,9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}, E_{\text{O}-\text{O}} = 498,3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

**18\***. Изучение кинетики разложения паров  $\text{CH}_3\text{OOCCH}_3$  в реакторе с постоянным объемом в интервале температур 400–425 К проводили в присутствии  $\text{CO}$  при различных давлениях.

Кинетические измерения показывают, что для малых  $p_{\text{CO}}$  скорость образования  $\text{CO}_2$   $v_{\text{CO}_2} = k_0[\text{CO}][\text{CH}_3\text{OOCCH}_3]^{1/2}$ , а для высоких  $p_{\text{CO}}$   $v_{\text{CO}_2} = k_\infty[\text{CH}_3\text{OOCCH}_3]$  и не зависит от  $p_{\text{CO}}$ ;  $k_0$  и  $k_\infty$  зависят

только от температуры. Предложен следующий цепной механизм процесса



А. Покажите, что экспериментальные данные находятся в согласии с этим механизмом. Полагают, что к промежуточным соединениям  $\text{CH}_3\text{O}^\cdot$ ,  $\cdot\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{HCO}^\cdot$  применим принцип квазистационарных концентраций, а также  $k_6 < k_7$ .

Б. Оцените величины энергии связи O–O в исходной молекуле и энергии активации стадии (2), если известны значения кажущейся энергии активации:  $E_a = 126,8$  кДж · моль<sup>-1</sup> для процесса, характеризуемого константой скорости  $k_0$ , и  $E'_a = 154,4$  кДж · моль<sup>-1</sup> для процесса, характеризуемого константой скорости  $k_\infty$  (при высоких давлениях). Полагают, что для реакций между радикалами энергия активации близка к нулю.

## Глава 4. ФОТОХИМИЯ

### ПРИМЕРЫ

**4.1.** При иницировании фотохимической реакции необходимая для возбуждения энергия равна 126 кДж · моль<sup>-1</sup>.

*Задание:* определите численные значения величин, соответствующих этой энергии:

- частота света;
- волновое число;
- длина волны, нм;
- электронвольт.

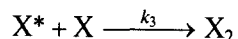
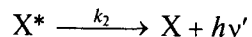
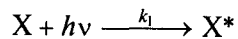
$$\text{Решение: а) } \nu = \frac{E}{N_A h} = \frac{1,26 \cdot 10^5 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}}{(6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с})(6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1})} = 3,16 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1};$$

$$\text{б) } \omega = \frac{\nu}{c} = \frac{(3,16 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1})(10^{-2} \text{ м} \cdot \text{см}^{-1})}{2,998 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}} = 10\,500 \text{ см}^{-1};$$

$$в) \lambda = \frac{1}{\omega} = \frac{1}{10\,500 \text{ см}^{-1}} = 9,52 \cdot 10^{-5} \text{ см} = 952 \text{ нм};$$

$$г) n = \frac{E}{F} = \frac{1,26 \cdot 10^5 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}}{96\,485 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}} = 1,31 \text{ эВ}.$$

4.2. Механизм димеризации соединения X под действием света можно представить в следующем виде



Задание: рассчитайте квантовый выход образования  $X_2$  в зависимости от концентрации X, полагая, что  $[X^*]$  мала и постоянна в течение процесса. Интенсивность излучения равна I.

Решение: используя принцип квазистационарных концентраций, можно записать

$$\frac{d[X^*]}{dt} = k_1 I - k_2 [X^*] - k_3 [X^*][X] = 0, \quad (1)$$

откуда

$$[X^*] = \frac{k_1 I}{k_2 + k_3 [X]}. \quad (2)$$

Согласно условию,

$$\frac{d[X_2]}{dt} = k_3 [X^*][X], \quad (3)$$

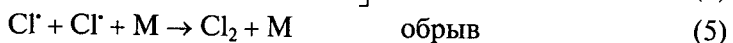
подставляя  $[X^*]$  из (2), получим

$$\frac{d[X_2]}{dt} = \frac{k_1 k_3 I [X]}{k_2 + k_3 [X]}. \quad (4)$$

По определению квантовый выход равен

$$\varphi = \frac{d[X_2]/dt}{I} = \frac{k_1 k_3 [X]}{k_2 + k_3 [X]}. \quad (5)$$

4.3. Реакция хлорирования метана  $\text{Cl}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$  допускает существование следующего механизма



(M — некоторая молекула реакционной смеси или стенка сосуда.)

Задание: а) определите, какой должна быть длина волны светового излучения на первой стадии, если известно, что энтальпия диссоциации  $\text{Cl}_2$  равна  $242,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ;

б) полагая, что скорость диссоциации молекулы хлора пропорциональна интенсивности I используемого электромагнитного излучения, получите аналитические выражения для концентрации свободных радикалов  $[\text{Cl}^{\cdot}]$  и  $[\cdot\text{CH}_3]$  в момент времени t.

Решение: а) находим значение энергии, необходимой для диссоциации одной молекулы  $\text{Cl}_2$

$$\varepsilon = \frac{\Delta H_{\text{д}}}{N_A} = \frac{242,5 \cdot 10^3}{6,022 \cdot 10^{23}} = 4,026 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} \cdot \text{молекула}^{-1}.$$

Затем рассчитываем искомую величину длины волны

$$\lambda = \frac{hc}{\varepsilon} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{4,026 \cdot 10^{-19}} = 4,993 \cdot 10^{-7} \text{ м} (4993 \text{ \AA});$$

б) применим принцип квазистационарных концентраций к радикалам  $[\cdot\text{CH}_3]$  и  $\text{Cl}^{\cdot}$ :

$$\begin{aligned} \frac{d[\cdot\text{CH}_3]}{dt} = v_2 - v_3 - v_4 = k_2 [\text{Cl}^{\cdot}][\text{CH}_4] - k_3 [\cdot\text{CH}_3][\text{Cl}_2] - \\ - k_4 [\cdot\text{CH}_3][\text{HCl}] = 0; \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{Cl}^{\cdot}]}{dt} = 2v_1 - v_2 + v_3 + v_4 - 2v_5 = 2k_1 I [\text{Cl}_2] - k_2 [\text{Cl}^{\cdot}][\text{CH}_4] + \\ + k_3 [\cdot\text{CH}_3][\text{Cl}_2] + k_4 [\cdot\text{CH}_3][\text{HCl}] - 2k_5 [\text{Cl}^{\cdot}]^2 [\text{M}] = 0. \end{aligned} \quad (2)$$

Суммируя выражения (1) и (2), получаем

$$k_1 I [\text{Cl}_2] = k_5 [\text{Cl}^{\cdot}]^2 [\text{M}], \quad (3)$$

откуда находим искомую концентрацию  $\text{Cl}^{\cdot}$

$$[\text{Cl}^{\cdot}] = \left( \frac{k_1 I}{k_5} \right)^{1/2} \left( \frac{[\text{Cl}_2]}{[\text{M}]} \right)^{1/2} = k' \left( \frac{[\text{Cl}_2]}{[\text{M}]} \right)^{1/2}, \quad (4)$$

где

$$k' = \left( \frac{k_1 I}{k_5} \right)^{1/2}.$$

Концентрация  $[\cdot\text{CH}_3]$  рассчитывается из уравнения (1)

$$[\cdot\text{CH}_3] = \frac{k_2 [\text{Cl}^{\cdot}][\text{CH}_4]}{k_3 [\text{Cl}_2] + k_4 [\text{HCl}]}. \quad (5)$$

Заменяя  $[Cl]$  из выражения (4) и полагая  $k_2k' = k''$ , получаем

$$[CH_3] = \frac{k''[Cl_2]^{1/2}[CH_4]}{(k_3[Cl_2] + k_4[HCl])[M]^{1/2}} \quad (6)$$

**4.4.** Ацетон в газовой фазе под действием монохроматического света с длиной волны 313 нм разлагается на продукты Р по уравнению  $(CH_3)_2CO \rightarrow C_2H_6 + CO$ .

При проведении опыта в реакторе объемом 59 см<sup>3</sup> при температуре 56,7 °С зафиксированы следующие данные: начальное давление  $P_0 = 102,16$  кПа; конечное давление  $P_f = 104,42$  кПа; интенсивность направляемого светового потока  $I = 4,81 \cdot 10^{-3}$  Дж · с<sup>-1</sup>; длительность облучения 7 ч; пары ацетона поглощают 91,5 % от интенсивности пропускаемого светового потока  $I$  ( $\eta = 0,915$ ).

*Задание:* определите квантовый выход реакции.

*Решение:* находим количество моль вещества, образовавшегося в ходе фотохимической реакции

$$\Delta n = \frac{V\Delta p}{RT} = \frac{(59 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3)[(104,42 - 102,16) \cdot 10^3 \text{ Па}]}{(8,314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \text{ моль}^{-1})(329,85 \text{ К})} = 4,86 \cdot 10^{-5} \text{ моль}.$$

Скорость образования продуктов реакции будет равна

$$v_p = \frac{\Delta n}{tV} = \frac{4,86 \cdot 10^{-5} \text{ моль}}{(7 \cdot 60 \cdot 60 \text{ с})(0,059 \text{ л})} = 3,27 \cdot 10^{-8} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Вычисляем энергию одного кванта

$$\varepsilon = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с})(2,998 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1})}{313 \cdot 10^{-9} \text{ м}} = 6,36 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}.$$

Рассчитываем с учетом условий и значения  $\varepsilon$  интенсивность поглощенного ацетоном светового потока  $I_a$

$$I_a = \frac{I\eta}{\varepsilon N_a V} = \frac{(4,81 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} \cdot \text{с}^{-1})(0,915)}{(6,36 \cdot 10^{-19} \text{ Дж})(6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1})(0,059 \text{ л})} = 1,95 \cdot 10^{-7} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Определяем общий квантовый выход  $\Phi = \frac{v_p}{I_a} = \frac{3,27 \cdot 10^{-8}}{1,95 \cdot 10^{-7}} = 0,168$ .

**4.5\*.** Фотохимическая кинетика реакции в газовой фазе между  $Cl_2$  и  $C_4F_6$  изучалась под действием фиолетового излучения ( $\lambda = 436$  нм) в интервале температур от 10 до 70 °С. Начальная скорость ( $v_0$ ) образования  $C_4F_6Cl_2$  зависит от концентрации хлора,

но не зависит от концентрации  $C_4F_6$ . Интенсивность поглощенного света  $I_a$  равна  $1,49 \cdot 10^{-8}$  Эйнштейн · л<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup>.

*Задание:* а) вычислите квантовые выходы образования  $C_4F_6Cl_2$  при температуре 30 °С для трех концентраций хлора на основании следующих данных (начальное давление  $C_4F_6 = 50$  торр):

$[Cl_2] \cdot 10^3, \text{ М}$	2	4	8
$v_0 \cdot 10^6 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	1,218	2,430	4,870

б) отмечают, что для указанных выше концентраций хлора при варьировании температуры наблюдается изменение квантового выхода образования  $C_4F_6Cl_2$ . Предложите кинетический механизм для объяснения данных опыта. Полагают, что начальные количества  $C_4F_6$  и  $Cl_2$  являются величинами одного порядка.

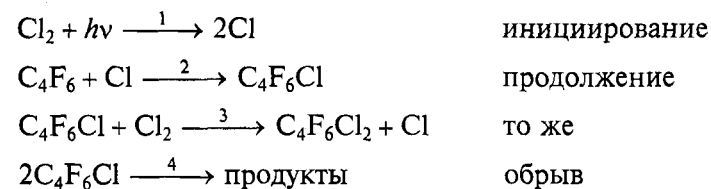
*Решение:* а) по определению общий квантовый выход равен

$$\Phi = \frac{d[C_4F_6Cl_2]/dt}{I_a} = \frac{v_0}{I_a} \quad (1)$$

Рассчитанные по формуле (1) значения  $\Phi$  приведены ниже

$[Cl_2] \cdot 10^3, \text{ М}$	2	4	8
$\Phi$	81,7	163,0	326,8

б) для объяснения температурной зависимости общего квантового выхода нельзя принять механизм первичного процесса:  $Cl_2 + h\nu \rightarrow Cl_2^*$ ,  $Cl_2^* + C_4F_6 \rightarrow C_4F_6Cl_2$ , поскольку в этом случае температура не должна играть никакой роли. Необходимо рассмотреть цепной механизм, в котором на начальной стадии происходит диссоциация  $Cl_2$  на атомы, так как во всех опытах  $\Phi \gg 1$ . Можно предложить следующий механизм



Скорость образования  $C_4F_6Cl_2$  определяется стадией 3

$$v = v_3 = k_3[C_4F_6Cl][Cl_2]. \quad (2)$$

Применим принцип квазистационарных концентраций к радикалам  $Cl$  и  $C_4F_6Cl$

$$2v_1 + v_3 = v_2 = v_3 + 2v_4; \quad (3)$$

$$v_1 = v_4. \quad (4)$$

Первичный квантовый выход равен

$$\phi_1 = \frac{d[Cl]/dt}{I_a} = 1, \quad (5)$$

поэтому

$$v_1 = \frac{I_a}{2} \text{ и } v_4 = \frac{I_a}{2} = k_4 [C_4F_6Cl]^2; \quad (6)$$

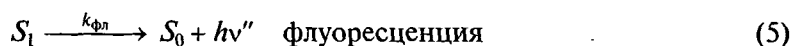
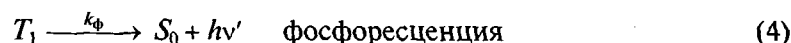
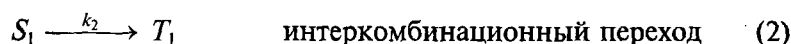
$$[C_4F_6Cl] = \left( \frac{I_a}{2k_4} \right)^{1/2}. \quad (7)$$

Подставляя выражение для  $[C_4F_6Cl]$  из формулы (7) в выражение (2), находим

$$v = k_3 \left( \frac{I_a}{2k_4} \right)^{1/2} [Cl_2]. \quad (8)$$

Предложенный механизм объясняет изменение скорости реакции с температурой и линейную зависимость скорости процесса от концентрации хлора, что хорошо согласуется с опытными данными.

**4.6\*. Расчет скоростей безызлучательных процессов на основании спектральных данных.** Рассматривают следующие стадии дезактивации возбужденной молекулы в отсутствие фотохимических реакций и стадии межмолекулярного обмена энергией



**Задание:** а) выразите  $k_3$  в зависимости от  $k_\phi$ ,  $\phi_{\text{фл}}$  и  $\phi_\phi$ . Спектральные данные позволяют определить  $k_\phi$ ,  $k_{\phi\text{л}}$ , а также  $\phi_{\text{фл}}$  и  $\phi_\phi$ , соответственно, квантовые выходы флуоресценции и фосфоресценции. Стадий внутренней конверсии можно пренебречь;

б) получите выражение для константы скорости интеркомбинационного перехода  $k_2$ , применяя принцип квазистационарных концентраций к триплетному состоянию  $T_1$ .

**Решение:** а) сумма первичных квантовых выходов (флуоресценции, фосфоресценции и интеркомбинационного перехода — 3) равна 1. Следовательно,

$$\frac{v_3}{v_4} = \frac{1 - (\phi_{\text{фл}} + \phi_\phi)}{\phi_\phi}. \quad (1)$$

Кроме того,

$$\frac{v_3}{v_4} = \frac{k_3 [T_1]}{k_\phi [T_1]} = \frac{k_3}{k_\phi}. \quad (2)$$

Подставляя (1) в (2), получаем

$$k_3 = k_\phi \frac{1 - (\phi_{\text{фл}} + \phi_\phi)}{\phi_\phi}; \quad (3)$$

б) применение принципа квазистационарных концентраций к  $[T_1]$  позволяет получить

$$\frac{d[T_1]}{dt} = k_2 [S_1] - k_3 [T_1] - k_\phi [T_1] = 0, \quad (4)$$

откуда

$$k_2 = (k_3 + k_\phi) \frac{[T_1]}{[S_1]}. \quad (5)$$

Находим отношение скоростей фосфоресценции и флуоресценции

$$\frac{v_\phi}{v_{\phi\text{л}}} = \frac{k_\phi [T_1]}{k_{\phi\text{л}} [S_1]} = \frac{\phi_\phi}{\phi_{\phi\text{л}}}. \quad (6)$$

Выразив  $[T_1]/[S_1]$  из (6) и подставляя в (5), получим искомое выражение

$$k_2 = (k_3 + k_\phi) \frac{\phi_\phi k_{\phi\text{л}}}{\phi_{\phi\text{л}} k_\phi}. \quad (7)$$

**4.7\*. Построение диаграммы энергетических состояний на основании спектральных данных.** Для бензофенона при 77 К характерна очень слабая флуоресценция: квантовый выход  $\phi_{\text{фл}} \leq 10^{-4}$ , время жизни  $\tau_{\text{фл}} = 10^{-6}$  с и повышенная фосфоресценция: квантовый выход  $\phi_\phi = 0,9$ , время жизни фосфоресценции  $\tau_\phi = 6 \cdot 10^{-3}$  с. Линия поглощения O—O соответствует  $27\,000 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu = 0$  для любого состояния). Линии испускания O—O отвечают волновые числа  $24\,100 \text{ см}^{-1}$  и  $26\,000 \text{ см}^{-1}$  соответственно для фосфоресценции и флуоресценции.

**Задание:** а) вычислите с помощью примера 4.6 константы скорости  $k_2$  и  $k_3$ , полагая, что  $\tau_\phi$  и  $\tau_{\text{фл}}$  соответствуют  $k_\phi^{-1}$  и  $k_{\phi\text{л}}^{-1}$ ;

б) при построении диаграммы энергетических состояний укажите долю молекул, которые участвуют в стадиях 3 и 4 (см. пример 4.6) с участием  $T_1$ , а также вычислите константы скорости различных процессов.

$$\text{Решение: а) } k_3 = \frac{k_\phi [1 - (\phi_\phi + \phi_{\phi\text{л}})]}{\phi_\phi} = \frac{k_\phi (1 - \phi_\phi)}{\phi_\phi}, \quad (1)$$

поскольку  $\varphi_{\Phi} \gg \varphi_{\text{фл}}$ . Используя соотношение  $k_{\Phi} = 1/\tau_{\Phi}$ , получим

$$k_3 = \frac{1 - \varphi_{\Phi}}{\tau_{\Phi} \varphi_{\Phi}} = \frac{1 - 0,9}{6 \cdot 10^{-3} \cdot 0,9} = 18,5 \text{ с}^{-1}.$$

Применяя уравнение (7) из примера 4.6, находим искомое выражение для  $k_2$

$$k_2 = (k_3 + k_{\Phi}) \frac{\varphi_{\Phi} k_{\text{фл}}}{\varphi_{\text{фл}} k_{\Phi}} = (k_3 + k_{\Phi}) \frac{\varphi_{\Phi} \tau_{\Phi}}{\varphi_{\text{фл}} \tau_{\text{фл}}} \quad (2)$$

и проводим численный расчет

$$k_2 = \left( 18,5 + \frac{1}{6 \cdot 10^{-3}} \right) \frac{0,9 \cdot 6 \cdot 10^{-3}}{10^{-4} \cdot 10^{-6}} = 10^{10} \text{ с}^{-1};$$

б) энергия, соответствующая поглощению  $N_A$  фотонов, равна

$$E_a = N_A h\nu = \frac{N_A hc}{\lambda} = 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 27 \cdot 10^5 = 323,2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Энергия синглетного состояния  $S_1$ , соответствующая волновому числу  $26\,000 \text{ см}^{-1}$ , равна  $311,3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Энергия триплетного состояния  $T_1$ , соответствующая волновому числу  $24\,100 \text{ см}^{-1}$ , равна  $288,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Поглощенная бензофеноном энергия больше энергии его синглетного состояния  $S_1$ , она соответствует энергии синглетного состояния  $S_2$ . Состояние  $S_1$  ( $v=0$ ) достигается очень быстро, примерно за  $10^{-12} \text{ с}$ , следовательно константа скорости процесса  $S_2 \rightarrow S_1$  равна  $10^{12} \text{ с}^{-1}$ . Согласно условию, вклад флуоресценции очень мал, им можно пренебречь, поэтому можно считать, что 100% возбужденных молекул находятся в триплетном состоянии  $T_1$ . Отношение числа молекул в состоянии  $T_1$ , которые участвуют в стадии (4), к числу молекул, участвующих в

стадии (3), будет равно  $\frac{N_{\Phi}}{N_3} = \frac{k_{\Phi}}{k_3} = \frac{1}{k_3 \tau_{\Phi}} = \frac{1}{6 \cdot 10^{-3} \cdot 18,5} = 9$ .

Иначе говоря, 90% молекул трансформируются по стадии (4) — фосфоресценция и 10% по стадии (3) — интеркомбинационный переход. Ниже приведен рис. 4.1, на котором указаны численные значения констант различных процессов.

**4.8\*. Влияние длины волны на фотолиз.** Проведение фотолиза паров метилкетена на двух разных длинах волн показало, что получаемые продукты и реакционные механизмы в обоих случаях различны.

**Задание:** а) фотолиз ( $\lambda = 253,7 \text{ нм}$ ,  $\Theta = 30^\circ \text{C}$ ),  $\Theta \equiv t$ .

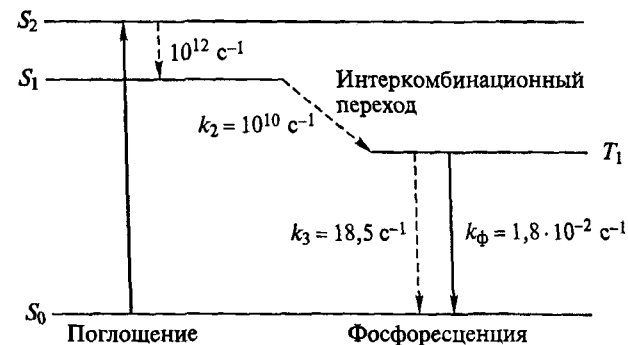
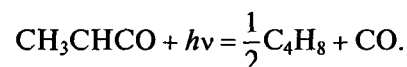


Рис. 4.1. Диаграмма различных состояний бензофенона, возбужденного при температуре  $77 \text{ K}$ :

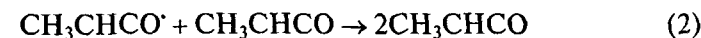
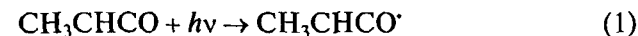
----- безызлучательные процессы; ————— излучательные процессы

После облучения в объеме, равном  $1 \text{ см}^3$ , измеряют парциальное давление образовавшегося монооксида углерода (II). Вычислите средний квантовый выход по отношению к CO на основе следующих опытных данных (табл. 4.1).

Таблица 4.1

$P_{\text{O}(\text{CH}_3\text{CHCO})}$ , торр	$P_{\text{CO}} \cdot 10^3$ , торр	$I_a \cdot 10^{10}$ , Эйнштейн $\cdot \text{с}^{-1}$
86,5	8,1	4,11
49,6	5,6	3,22
2,5	9,9	4,80

б) фотолиз ( $\lambda = 366 \text{ нм}$ ,  $\Theta = 30^\circ \text{C}$ ). В этих условиях в качестве продуктов получают пропен, гексан и монооксид углерода. Фотолиз метилкетена можно объяснить с помощью упрощенного механизма



Получены следующие опытные данные (табл. 4.2).

Таблица 4.2

$P_{\text{O}(\text{CH}_3\text{CHCO})}$ , торр	$\Phi_{\text{C}_3\text{H}_6}$	$P_{\text{O}(\text{CH}_3\text{CHCO})}$ , торр	$\Phi_{\text{C}_3\text{H}_6}$
1,28	0,0380	73,17	0,0012
11,27	0,0066	151,50	0,0006

На основании полученных результатов и предложенного механизма получите численные значения отношений следующих констант скорости:  $k_2/k_3$ ,  $k_4/k_3$ ,  $k_2/k_4$ .

*Решение:* а) согласно определению общего квантового выхода, находят  $\Phi_{CO}$  из соотношения

$$\Phi = \frac{n_{CO}}{N_{hv}} = \frac{pV/(RT)}{I_a} \quad (1)$$

Выразив  $p$  в атм,  $R = 82 \text{ см}^3 \cdot \text{атм} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ ,  $T = 303 \text{ К}$ , на основании данных опыта получим, соответственно, значения  $\Phi$ : 1,04; 0,92; 1,09. Средний квантовый выход равен 1. Таким образом, для данной длины волны речь идет об элементарном механизме первичного процесса, квантовый выход которого не зависит от концентрации ( $\Phi = \phi_1$ );

б) квантовый выход по пропену равен

$$\Phi_{C_3H_6} = \frac{k_3[CH_3CHCO^*]}{I_a} \quad (2)$$

Применив принцип квазистационарных концентраций к  $[CH_3CHCO^*]$ , получим

$$\frac{d[CH_3CHCO^*]}{dt} = v_1 - v_2 - v_3 - v_4 = 0 \quad (3)$$

или

$$I_a = k_2[CH_3CHCO^*][CH_3CHCO] + k_3[CH_3CHCO^*] + k_4[CH_3CHCO^*] \quad (4)$$

откуда находим

$$[CH_3CHCO^*] = \frac{I_a}{k_2[CH_3CHCO] + k_3 + k_4} \quad (5)$$

Полученное выражение подставляем в формулу (2)

$$\Phi_{C_3H_6} = \frac{k_3}{k_2[CH_3CHCO] + k_3 + k_4} \quad (6)$$

Для последующих расчетов удобно представить (6) в виде

$$\Phi_{C_3H_6}^{-1} = 1 + \frac{k_4}{k_3} + \frac{k_2}{k_3}[CH_3CHCO] \quad (7)$$

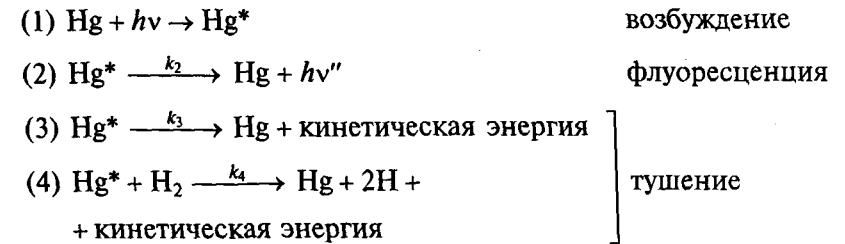
Ниже приводятся рассчитанные  $[CH_3CHCO]$  и соответствующие значения  $\Phi^{-1}$  (табл. 4.3):

Строя график в координатах  $(\Phi^{-1})$ ,  $[CH_3CHCO]$  уравнения (7), получают прямую линию. Угловой коэффициент прямой  $\text{tg } \alpha = k_2/k_3$ , отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен  $1 + k_4/k_3$ . В данном случае методом линейной регрессии получены следующие резуль-

$\Phi_{C_3H_6}^{-1}$	$[CH_3CHCO] \cdot 10^7$ , моль $\cdot$ см $^{-3}$	$\Phi_{C_3H_6}^{-1}$	$[CH_3CHCO] \cdot 10^7$ , моль $\cdot$ см $^{-3}$
26,30	0,68	833,30	38,70
151,50	5,96	1660,60	79,90

таты:  $k_2/k_3 = 2,057 \cdot 10^8 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ ,  $1 + k_4/k_3 = 23,92$ , откуда  $k_4/k_3 = 22,92$ ;  $k_2/k_4 = 8,97 \cdot 10^6 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ .

**4.9\*.** Для описания поглощения и испускания света атомами ртути в присутствии водорода предложен следующий механизм



*Задание:* на основании полученных экспериментальных данных по зависимости времени жизни возбужденных атомов  $Hg^*$  от концентрации водорода

$\tau \cdot 10^7$ , с $^{-1}$ .....	1,10	0,82	0,69	0,41	0,25
$[H_2] \cdot 10^5$ , М .....	0	1	2	5	10

а) определите значения констант  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $k_4$ ;

б) рассчитайте эффективное поперечное сечение для тушения при 298 К.

*Решение:* а) убыль концентрации возбужденных атомов  $Hg^*$  равна

$$\begin{aligned} -\frac{d[Hg^*]}{dt} &= k_2[Hg^*] + k_3[Hg^*] + k_4[Hg^*][H_2] = \\ &= (k_2 + k_3 + k_4[H_2])[Hg^*] = k_{\text{каж}}[Hg^*] \end{aligned} \quad (1)$$

и, как видно из выражения (1), реакция имеет первый порядок по концентрации  $[Hg^*]$ . Находят время жизни возбужденной частицы для реакции первого порядка

$$\tau = \frac{1}{k_{\text{каж}}} = \frac{1}{k_2 + k_3 + k_4[H_2]} \quad (2)$$

Для практических расчетов соотношение (2) удобнее представить в виде:

$$\tau^{-1} = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + k_4[H_2], \quad (3)$$

где  $\tau_0 = 1/(k_2 + k_3)$ . Строя график в координатах  $\frac{1}{\tau}$ ,  $[H_2]$ , получают прямую линию, угловой коэффициент которой  $\operatorname{tg} \alpha = k_4 = 3,11 \cdot 10^{11} \text{ л} \times \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ; отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен  $(k_2 + k_3) = 0,89 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ . Индивидуальные значения констант  $k_2$  и  $k_3$  из этих данных определить нельзя;

б) эффективное поперечное сечение для тушения (стадия (4)) рассчитывают, используя основное уравнение теории активных столкновений

$$\sigma_T = \frac{k_4}{10^3 N_A} \left( \frac{\pi \mu}{8kT} \right)^{1/2} \quad (4)$$

Для системы Hg—H<sub>2</sub>:

$$\mu = \frac{(2,02 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1})}{(2,02 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1} + 200,59 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1})} \times \frac{(200,59 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1})}{(6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1})} = 3,32 \cdot 10^{-27} \text{ кг}.$$

Подставляя численное значение  $\mu$  в уравнение (4), находят величину  $\sigma$

$$\sigma = \frac{3,11 \cdot 10^{11} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}}{[(10^3 \text{ л}) / (1 \text{ м}^3)] (6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1})} \times \left\{ \frac{3,14 (3,32 \cdot 10^{-27} \text{ кг}) [(1 \text{ Дж}) / (1 \text{ кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2})]}{8 (1,381 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}) (298 \text{ К})} \right\} = 2,91 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2 = 0,291 \text{ нм}^2.$$

#### 4.10\*. Фотохимическая изомеризация азобензола. Оптическая

плотность  $D$  подчиняется закону Буге — Ламберта — Бера:  $D = \lg \left( \frac{I_0}{I_t} \right) = \varepsilon c l$ , где  $I_0$ ,  $I_t$  — интенсивности соответственно пропускаемого и прошедшего через кювету светового потока;  $\varepsilon$  — молярный коэффициент поглощения соединения в растворе;  $c$  — концентрация соединения;  $l$  — толщина кюветы, преодолеваемая световым потоком. Для *транс*-формы азобензола в растворе циклогексана молярный коэффициент поглощения зависит от длины волны:

$\lambda$ , нм .....	313	334
$\varepsilon$ , $\text{М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .....	21 540	16 630

В растворе циклогексана наблюдают термическую изомеризацию азобензола из *цис*- в *транс*-форму. Этот процесс протекает медленно, необратимо по реакции первого порядка с константой скорости при комнатной температуре  $k = 7 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ .

**Задание:** а) установите зависимость концентрации  $X$  *цис*-формы азобензола от времени  $t$ . Вычислите время, в течение которого израсходуется 1 % *цис*-формы.

При постоянном облучении монохроматическим светом с длиной волны 313 нм наблюдают обратимую фотохимическую изомеризацию азобензола согласно механизму: *транс*-  $\rightarrow$  *цис*-,  $k_1$ ; *цис*-  $\rightarrow$  *транс*-,  $k_2$ . Константы скорости (в  $\text{с}^{-1}$ ) зависят от интенсивности светового потока, поэтому наблюдают за расходом *транс*-формы путем измерения оптической плотности  $D$  на длине волны  $\lambda = 334$  нм, при которой поглощением *цис*-формы можно пренебречь. Облучение и анализ осуществляются в той же кювете из кварца с толщиной слоя  $l = 1$  см. Полученные результаты приведены ниже

$t$ , с .....	0	15	30	60	90	120	150
$D$ .....	0,765	0,695	0,625	0,517	0,432	0,367	0,317

б) вычислите начальную концентрацию  $C_0$  *транс*-формы азобензола. Получите выражение для концентрации  $[X]$  *цис*-формы азобензола в зависимости от времени  $t$ ,  $k_1$ ,  $k_2$  и  $C_0$ . Через длительный промежуток времени в системе устанавливается фотостационарный режим, при этом содержание *цис*-формы азобензола равно 82 % и *транс*-формы — 18 %. Вычислите отношение констант скорости  $k_2/k_1$ . Выразите константу скорости  $k_1$  через  $t$ ,  $k_2/k_1$  и  $D/D_0$ , где  $D_0$  — начальная оптическая плотность ( $D_0 = 0,765$ ). Получите  $k_1$  и  $k_2$ ;

в) предпочитают (из-за зависимости констант  $k_1$  и  $k_2$  от светового потока) характеризовать изомеризацию в направлении *транс*-  $\rightarrow$  *цис*- через начальный квантовый выход изомеризации  $\Phi_{T \rightarrow c}$ , определяемый соотношением

$$\Phi_{T \rightarrow c} = \frac{\text{число молекул } \textit{транс}\text{-формы, расходуемых в секунду}}{\text{число квантов света, поглощенных } \textit{транс}\text{-формой за секунду}}$$

Вычислите начальную скорость расходования *транс*-формы азобензола (молекул  $\cdot \text{с}^{-1}$ ), зная, что объем облучаемой кюветы равен 2,8  $\text{см}^3$ . Получите значение начального квантового выхода  $\Phi_{T \rightarrow c}$ .

**Решение:** а) термическая изомеризация

$$\text{Баланс в моль} \cdot \text{л}^{-1} \left\{ \begin{array}{l} t=0 \\ t \end{array} \right. \begin{array}{c} \text{Ц} \xrightarrow{k} \text{Т} \\ x_0 \qquad 0 \\ x \qquad x_0 - x \end{array}$$

Выражение для скорости:

$$-\frac{dx}{dt} = kx. \quad (1)$$

После интегрирования получим

$$\ln \frac{x}{x_0} = -kt \quad (2)$$

или

$$x = x_0 \exp(-kt). \quad (3)$$

Если израсходован 1% *цис*-формы, следовательно  $x = 0,99x_0$ .

Рассчитываем из уравнения (2) время, требуемое для расхода-вания 1% *цис*-формы

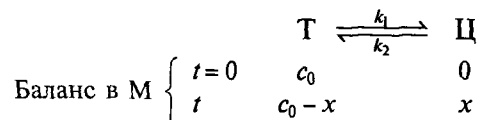
$$t = -\frac{1}{k} \ln \frac{x}{x_0} = -\frac{1}{7 \cdot 10^{-6}} \ln \frac{0,99x_0}{x_0} = 1436 \text{ с} = 23,93 \text{ мин};$$

б) согласно условию, фотохимическую изомеризацию азобензола представим следующим образом:  $T \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} Ц$ .

Используя закон Буге–Ламберта–Бера, получим при  $t=0$   $D_0 = \varepsilon c_0 l$ , откуда  $c_0 = \frac{D_0}{\varepsilon l}$ .

Подставляя численные значения:  $D_0 = 0,765$ ;  $\varepsilon = 16\,630$ ;  $l = 1$  см, находим  $c_0 = 4,6 \cdot 10^{-5}$  М.

Используем указанную выше схему процесса



Запишем кинетическое уравнение

$$\frac{dx}{dt} = k_1(c_0 - x) - k_2x, \quad (4)$$

которое после деления переменных примет вид

$$\frac{dx}{k_1c_0 - (k_1 + k_2)x} = dt \quad \text{или} \quad \frac{dx}{k_1c_0/(k_1 + k_2) - x} = (k_1 + k_2)dt. \quad (5)$$

Интегрирование уравнения (5) приводит к соотношению

$$-\ln \frac{k_1c_0/(k_1 + k_2) - x}{k_1c_0/(k_1 + k_2)} = (k_1 + k_2)t, \quad (6)$$

откуда получаем искомое выражение для  $x$

$$x = \frac{k_1c_0}{k_1 + k_2} \{1 - \exp[-(k_1 + k_2)t]\}. \quad (7)$$

При достижении фотостационарного режима в реакционной среде устанавливается равновесие. Обозначив через  $x_p$  — равновесную концентрацию *цис*-формы, получим

$$k_1(c_0 - x_p) = k_2x_p, \quad (8)$$

откуда

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{c_0 - x_p}{x_p} = \frac{1}{K} = \frac{0,18}{0,82} = 0,2195. \quad (8a)$$

Применим закон Буге–Ламберта–Бера: в момент  $t=0$   $D_0 = \varepsilon l c_0$ , в момент  $t$

$$D = \varepsilon l(c_0 - x); \quad \frac{D}{D_0} = 1 - \frac{x}{c_0}$$

или, с учетом (7),

$$\frac{x}{c_0} = 1 - \frac{D}{D_0} = \frac{k_1}{k_1 + k_2} \{1 - \exp[-(k_1 + k_2)t]\}. \quad (9)$$

Разделив в последнем соотношении числитель и знаменатель на  $k_1$ , получим

$$\frac{x}{c_0} = 1 - \frac{D}{D_0} = \frac{1}{1 + k_2/k_1} \{1 - \exp[-k_1(1 + k_2/k_1)t]\}. \quad (10)$$

Теперь выразим  $k_1$

$$k_1 = -\frac{1}{(1 + k_2/k_1)t} \ln \{1 - [(1 - D/D_0)(1 + k_2/k_1)]\}. \quad (11)$$

Зная численное значение  $k_2/k_1$  (формула (8a)), отношение  $D/D_0$  — из условий, рассчитываем по уравнению (11) значения  $k_1$  в зависимости от времени  $t$ :

$t, \text{ с}$ .....	0	15	30	60	90	120	150
$10^3 \cdot k_1, \text{ с}^{-1}$ .....	—	6,47	6,90	6,88	6,89	6,88	6,85

Находим из таблицы величину  $k_1 = 6,88 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ ; согласно формуле (8a),  $k_2 = 1,51 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ ;

в) начальная скорость убыли *транс*-формы (Т) пропорциональна начальному числу молекул Т, присутствующих в растворе:

$$v_0 = k_1(n_T)_0 = k_1c_0N_A V, \quad (12)$$

где  $N_A$  — число Авогадро;  $V$  — объем раствора в кювете.

$$v_0 = 6,88 \cdot 10^{-3} \cdot 4,6 \cdot 10^{-5} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 2,8 \cdot 10^{-3} = 5,33 \cdot 10^{14} \text{ молекул} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Интенсивность поглощенного света с учетом условия задачи равна

$$I_a = I_0 - I_t = I_0(1 - I_t/I_0) = I_0(1 - 10^{-D}). \quad (13)$$

Квантовый выход определяем из соотношения

$$\Phi_{T \rightarrow c} = \frac{v_0}{I_a} = \frac{v_0}{I_0(1 - 10^{-D})}. \quad (14)$$

Подставляя в формулу (14) значения при  $t=0$ :  $D_0 = 0,765$ ;  $I_0 = 5,4 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$ , получаем

$$\Phi_{T \rightarrow c} = \frac{5,33 \cdot 10^{14}}{5,4 \cdot 10^{15}(1 - 10^{-0,765})} = 0,119.$$



## ЗАДАЧИ

1. Сколько моль квантов энергии излучает лазер мощностью 0,1 Вт, длиной волны  $\lambda = 560$  нм в течение 1 ч?

2. В каком из случаев квант света обладает большей энергией:

а)  $\omega = 3651 \text{ см}^{-1}$  (одна из колебательных частот поглощения воды);

б)  $\lambda = 1,544 \text{ \AA}$  (рентгеновское излучение *CuK $\alpha$* );

в)  $\nu = 5,09 \cdot 10^{14} \text{ Гц}$  (одна из желтых линий в видимой части спектра натрия)?

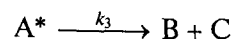
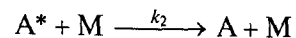
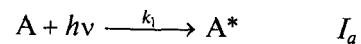
3. Пропускание ( $I/I_0$ ) водного раствора, содержащего 0,94 г насыщенного кислородом миоглобина лошади в 100 мл при длине волны 580 нм в кювете с толщиной слоя 10 см, равно 0,847. Определите молярный коэффициент поглощения насыщенного кислородом миоглобина лошади (молекулярная масса равна 18 800).

4. Исследования показали, что коэффициент поглощения дезоксигенированного гемоглобина человека (молекулярная масса равна 64 600) в водном растворе при pH 7 и длине волны 430 нм равен  $53,2 \text{ м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ . Оптическая плотность [ $D = -\lg(I/I_0)$ ] при пропускании света той же длины волны через кювету с толщиной исследуемого раствора белка 1 см равна 0,108. Определите концентрацию дезоксигенированного гемоглобина в растворе.

5. Полагают, что минимальное количество энергии, поглощаемое внутренней сетчаткой человеческого глаза для зрительной фиксации объекта, равно  $1 \cdot 10^{-17} \text{ Дж}$ . Сколько фотонов желтого света длиной волны 590 нм необходимо, чтобы передать это количество энергии?

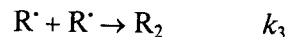
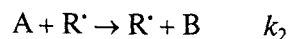
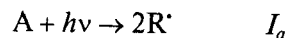
6. Определите длину волны света, достаточную для разрыва связи C=O в ацетоне, если энтальпия диссоциации связи равна  $728 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Будет ли эффективен источник света (например, ртутная лампа) с длиной волны 254 нм?

7. Предложен следующий механизм фотохимической реакции



Найдите выражение для квантового выхода продукта В.

8. Для фотохимической реакции предложена следующая схема:



Получите выражения для скорости убыли реагента А и образования продукта В.

9. Образец  $\text{CH}_2\text{CO}$  облучается источником света в течение 15,2 мин. Интенсивность поглощенного света  $I_a$  равна  $4,2 \times 10^{-9} \text{ моль} \cdot \text{с}^{-1}$ . Определите количества каждого из образующихся газов, если квантовый выход по  $\text{C}_2\text{H}_4$  равен 1, по  $\text{CO}$  равен 2.

10. Водный раствор  $\text{KMnO}_4$  поглощает свет с длиной волны 522 нм.

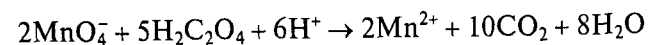
А. Рассчитайте молярный коэффициент поглощения данного раствора, если известно, что для раствора концентрацией  $6,33 \times 10^{-5} \text{ М}$  в кювете толщиной 2 см пропускание ( $I/I_0$ ) равно 0,14.

Б. Используя полученный выше результат, вычислите пропускание для раствора  $\text{KMnO}_4$  с концентрацией  $1,58 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ .

11\*. Сосуд объемом  $100 \text{ см}^3$ , содержащий водород и хлор при  $0^\circ\text{C}$ , подвергался действию света с длиной волны 400 нм. Измерения с помощью термпары показали, что хлор поглощает в 1 с  $1,1 \cdot 10^{-6} \text{ Дж}$  световой энергии. Парциальное давление хлора в течение минуты облучения уменьшается от 27,3 до 20,8 кПа. Определите квантовый выход процесса.

12\*. Актинометр с уранилоксалатом содержит 20 мл 0,05 М щавелевой кислоты, что соответствует 0,01 М по отношению к уранилсульфату. После двух часов облучения УФ светом ( $\lambda = 350 \text{ нм}$ ) для титрования неразложившейся щавелевой кислоты потребовалось 34 мл раствора перманганата калия. Для титрования такого же объема (20 мл) раствора в отсутствие действия света израсходовано 40 мл раствора перманганата калия. Рассчитайте количество энергии, поглощенной в 1 с в данном опыте.

13. Актинометр с уранилоксалатом облучался светом с длиной волны 390 нм в течение 1980 с. Было найдено, что для титрования количества, кратного раствору уранилоксалата после облучения, требуется 24,6 мл 0,0043 М раствора перманганата калия по сравнению с 41,8 мл  $\text{KMnO}_4$ , необходимыми для титрования такого же количества раствора до облучения. Химическая реакция при титровании имеет вид



Найдите количество энергии, поглощенной в опыте за 1 с, считая, что квантовый выход реакции равен 0,57.

14\*. При поглощении УФ света с длиной волны 253,7 нм молекулы  $\text{CH}_3\text{I}$  в газовой фазе диссоциируют на атомы иода и метильные радикалы. Энергия, необходимая для разрыва связи C—I, равна  $209 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Вычислите скорости атома иода и радикала  $\cdot\text{CH}_3$

после поглощения ими избытка кинетической энергии, образовавшейся при распаде  $\text{CH}_3\text{I}$ .

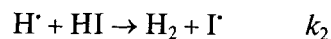
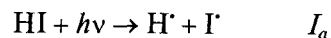
**15.** Фотолиз аммиака под действием УФ света с длиной волны 200 нм характеризуется квантовым выходом, равным 0,14. Определите количество световой энергии, необходимое для разложения трех молей аммиака.

**16\*.** При пропускании света с длиной волны 436 нм в течение 900 с через раствор четыреххлористого углерода, содержащий бром и коричневую кислоту, установлено, что величина поглощенной энергии равна  $1,92 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} \cdot \text{с}^{-1}$ , а количество брома уменьшилось на  $3,83 \cdot 10^{19}$  молекул.

А. Рассчитайте квантовый выход процесса.

Б. Предложите возможный механизм процесса, объясняющий полученный квантовый выход.

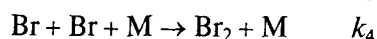
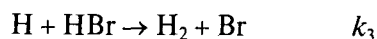
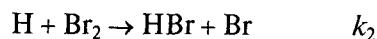
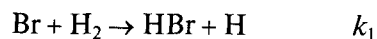
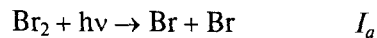
**17.** Классическая фотохимическая реакция разложения  $\text{HI}$  протекает по следующему механизму



Найдите квантовый выход процесса.

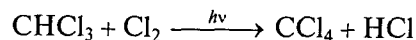
**18.** Солнечный свет с длиной волны от 290 до 313 нм может вызвать загар в течение 30 мин. Интенсивность излучения в этом интервале длин волн летом на широте Краснодара ( $45^\circ$ ) составляет  $50 \text{ мкВт} \cdot \text{см}^{-2}$ . Рассчитайте количество молекул, которое должно фотохимически измениться в  $1 \text{ см}^2$  кожи человека, чтобы появился загар. Квантовый выход равен 1.

**19.** Для фотохимической реакции образования бромоводорода из простых веществ предложен следующий цепной механизм

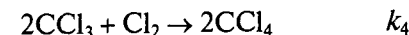
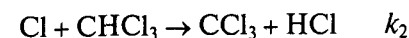
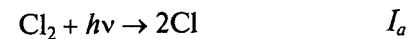


Получите кинетическое уравнение для скорости образования  $\text{HBr}$ .

**20\*.** Для реакции фотохимического хлорирования хлороформа в газовой фазе

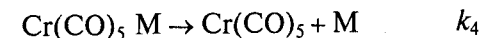
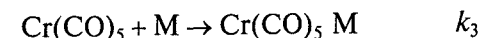
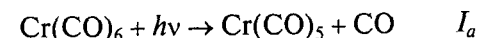


предложен следующий цепной механизм:



Получите кинетическое уравнение для скорости образования продукта  $\text{CCl}_4$ .

**21\*.** Для объяснения фотолиза соединения  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  в присутствии вещества  $\text{M}$  предложен следующий цепной механизм



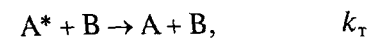
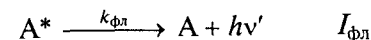
согласно которому кинетическое уравнение для скорости образования продукта имеет вид

$$\frac{d[\text{Cr}(\text{CO})_5 \text{M}]}{dt} = -l[\text{Cr}(\text{CO})_5 \text{M}].$$

А. Получите выражение для параметра  $l$  при условии, что  $I_a \ll k_4[\text{Cr}(\text{CO})_5 \text{M}]$ .

Б. Какой вид имеет графическая зависимость в координатах  $l^{-1}$ ,  $[\text{M}]$ ?

**22.** Простой механизм тушения флуоресценции состоит из трех стадий



где  $I_a$  — интенсивность поглощенного света;  $I_{\text{фл}}$  — интенсивность излучения при флуоресценции;  $I_{\text{фл}} = k_{\text{фл}}[\text{A}^*]$ ;  $k_{\text{фл}}$  — константа скорости флуоресценции;  $k_{\text{т}}$  — константа скорости тушения.

А. Выведите кинетическое уравнение для зависимости интенсивности флуоресценции  $I_{\text{фл}}$  от концентрации тушителя  $\text{B}$ .

Б. Как экспериментальным путем определяют  $k_{\text{т}}$  и  $k_{\text{фл}}$ ?

**23.** Фосфоресценция бутирофенона в ацетонитриле тушится 1,3-пентадиеном (P). При температуре  $25^\circ\text{C}$  получены следующие данные:

$P \cdot 10^3, \text{ M}$ .....	0,0	1,0	2,0
$\varphi/\varphi_0$ .....	1,00	0,61	0,43

где  $\phi_0$ ,  $\phi$  — квантовый выход в отсутствие и при наличии тушения. Определите время жизни триплетного состояния, если известно, что константа скорости реакции тушения равна  $10^{10}$  л · моль<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup>.

24. Рассчитайте концентрацию тушителя  $D$ , необходимую для того, чтобы квантовый выход фосфоресценции был равен 0,5. Известно, что время жизни триплетного состояния,  $\tau_1 = 10^{-3}$  с и константа скорости тушения  $k_t = 10^{10}$  л · моль<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup>.

25. Раствор красителя под действием света с длиной волны 400 нм переходит в стабильное триплетное состояние. Определите интенсивность светового потока, выраженную в Вт · л<sup>-1</sup>, необходимую для поддержания устойчивой концентрации триплетного состояния  $5 \cdot 10^{-6}$  М в 1 л раствора, если известно, что квантовый выход триплетного состояния равен 0,9, время жизни триплета равно  $2 \cdot 10^{-5}$  с.

26. Флуоресценция ароматического углеводорода при 293 К в растворителе с вязкостью  $\eta = 3,26 \cdot 10^{-5}$  кг · м<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup> ингибируется (тушится) добавлением растворенного вещества В. Полученные экспериментальные результаты приведены ниже:

$[B] \cdot 10^3$ , М	0	0,5	1,0	1,5	2,0
$I_{фл}/I_{фл}^0$	1,00	0,67	0,49	0,40	0,33

Определите среднюю продолжительность жизни возбужденно-го состояния синглета.

27\*. Реакция синтеза воды может быть осуществлена при 298 К с помощью фотосенсибилизации. Для этого смесь  $H_2 + O_2 + Hg$  (пары) облучают УФ светом с длиной волны 253,7 нм. Предложен следующий механизм реакции



$M$  представляет собой газовую молекулу или молекулу стенки сосуда.  $I_0$  — интенсивность светового потока на стадии (1). Полагают, что скорость реакции на стадии (2) выражается следующим образом:  $v_2 = k_2 I_0 [H_2]$ .

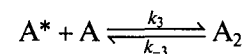
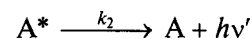
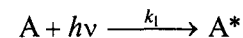
А. Укажите стадии инициирования, продолжения и обрыва цепи.

Б. Получите кинетическое уравнение для скорости образования воды, применив принцип квазистационарных концентраций к образующимся свободным радикалам.

В. Определите порядок реакции, если концентрация кислорода очень мала. Что произойдет, если  $[O_2] \rightarrow k_6/(2k_3)$ ?

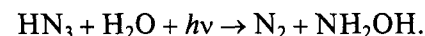
28. Определите длину волны света, необходимую для фотохимического разрыва связи Н—Н, средняя энергия которой равна 431 кДж · моль<sup>-1</sup>. Какое из веществ  $Hg_{(г)}$  или  $Na_{(г)}$  будет лучшим агентом фотосенсибилизации, зная, что их длины волн поглощения света соответственно равны 254 и 330 нм?

29. Для фотоизомеризации соединения А предложен следующий механизм процесса



Найдите выражение для квантового выхода продукта  $A_2$ . Зависит ли квантовый выход от интенсивности поглощенного света?

30\*. Для определения числа поглощенных квантов энергии соединением  $NH_{(г)}$  в актинометре используют следующую реакцию

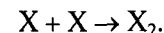
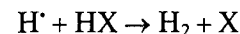
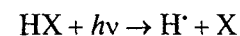


Концентрация азота в растворе равна  $43,1 \cdot 10^{-5}$  М до облучения и  $51,2 \cdot 10^{-5}$  М после 30 мин пропускания света.

А. Рассчитайте число квантов энергии, поглощенных в 1 с соединением  $NH_{(г)}$ , зная, что объем актинометра равен 1 л.

Б. Оцените квантовый выход процесса, если известно, что при поглощении количества квантов, найденных в п. А, разлагается  $0,158 \cdot 10^{-3}$  моль  $NH$ .

В. Согласуется ли полученное значение квантового выхода с величиной, рассчитанной для следующего механизма реакции



## Глава 5. ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

### ПРИМЕРЫ

#### Элементы молекулярно-кинетической теории газов

5.1. *Задание:* вычислите значение средней кинетической энергии для одной молекулы и одного моль идеального газа при температуре 25 °С. Какое количество энергии необходимо, чтобы по-

высить температуру газа от 25 до 300 °С? Найдите отношение кинетических энергий газа при этих температурах.

*Решение:* для одной молекулы используем известное соотношение

$$\begin{aligned}\bar{\epsilon}_{\text{кин}} &= \frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} (1,381 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1})(298,15 \text{ К}) = \\ &= 6,175 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}.\end{aligned}$$

Для одного моль газа полученное значение умножим на  $N_A$

$$\begin{aligned}\bar{E}_{\text{кин}} &= N_A \cdot \bar{\epsilon}_{\text{кин}} = \frac{3}{2} N_A kT = \frac{3}{2} RT = \\ &= \frac{3}{2} (8,314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1})(298,15 \text{ К}) = 3718 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}.\end{aligned}$$

Необходимое для повышения температуры газа количество кинетической энергии находим по формуле:

$$\Delta E = \frac{3}{2} R \Delta T = \frac{3}{2} \cdot 8,314 \cdot 275 = 3430 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1};$$

$$\frac{\bar{E}_2}{\bar{E}_1} = \frac{3/2(RT_2)}{3/2(RT_1)} = \frac{T_2}{T_1} = \frac{573}{298,15} = 1,92.$$

**5.2.** Рассмотрим систему, в которой все молекулы одного моль неона в начальный момент времени имеют одинаковую скорость  $v = 275 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ . К моменту времени  $t$  в системе устанавливается закон Максвелла для распределения молекул идеального газа по скоростям.

*Задание:* определите равновесную температуру газа в этой системе.

*Решение:* найдем кинетическую энергию исходной системы

$$\begin{aligned}\bar{E} &= N_A \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} M v^2 = \frac{1}{2} (20,18 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1}) \times \\ &\times (275 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1})^2 = 763 \text{ Дж/моль}.\end{aligned}$$

Поскольку энергия системы сохраняется, следовательно, при равновесии  $\bar{E} = 763 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Используем соотношение для средней кинетической энергии

$$\bar{E} = \frac{3}{2} RT \Rightarrow T = \frac{2\bar{E}}{3R} = \frac{2 \cdot 763}{3 \cdot 8,314} = 61,2 \text{ К}.$$

**5.3. Задание:** вычислите давление в сосуде, содержащем в  $1 \text{ м}^3$   $10^{25}$  молекул массой  $1 \cdot 10^{-25} \text{ кг}$  и средней квадратичной скоростью  $v_{\text{ср.кв.}} = 1 \cdot 10^3 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ . Рассчитайте температуру этого газа.

*Решение:* воспользуемся формулой:  $pV = \frac{Nm\bar{v}^2}{3} = \frac{nM\bar{v}^2}{3}$ . Решая

это уравнение относительно  $p$ , находим

$$\begin{aligned}p &= \frac{(10^{25})(10^{-25} \text{ кг})(10^3 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1})^2 [(1 \text{ Па}) / (1 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{с}^{-1})]}{3(1,0 \text{ м}^3)} = \\ &= 3,3 \cdot 10^5 \text{ Па} = 3,3 \text{ бар};\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}T &= \frac{pV}{nR} = \frac{(3,3 \cdot 10^5 \text{ Па})}{[(1 \cdot 10^{25}) / (6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1})]} \times \\ &\times \frac{(1,0 \text{ м}^3)}{(8,314 \text{ м}^3 \cdot \text{Па} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1})} = 2400 \text{ К}.\end{aligned}$$

**5.4. Задание:** рассчитайте функцию распределения  $f(v_x)$  одного моль молекул азота по скоростям при одномерном движении для температуры 298 К, если скорость молекул в направлении  $x$  лежит в пределах от  $v_x$  до  $v_x + dv_x$ , например:  $-2000 \leq v_x (\text{м} \cdot \text{с}^{-1}) \leq 2000$ . Результаты представьте графически в координатах  $[f(v_x), v_x]$  и приведите численный расчет для  $v = 500 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ .

*Решение:* используем закон Максвелла для распределения молекул по скоростям при одномерном движении

$$f(v_x) = \frac{dN}{N_A dv_x} = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}};$$

$$m = \frac{(28 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1})[(10^{-3} \text{ кг}) / (1 \text{ г})]}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}} = 4,65 \cdot 10^{-26} \text{ кг};$$

$$\begin{aligned}f(v_x) &= \frac{dN}{N_A dv_x} = \left\{ \frac{(4,65 \cdot 10^{-26} \text{ кг})[(1 \text{ Дж}) / (1 \text{ кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2})]}{2 \cdot 3,14(1,381 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1})(298 \text{ К})} \right\}^{1/2} \times \\ &\times \exp \left\{ -\frac{(4,65 \cdot 10^{-26} \text{ кг})(500 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1})[(1 \text{ Дж}) / (1 \text{ кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2})]}{2(1,381 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1})(298 \text{ К})} \right\} = \\ &= 3,27 \cdot 10^{-4} \text{ с} \cdot \text{м}^{-1}.\end{aligned}$$

На рис. 5.1 представлена зависимость функции распределения  $f(v_x)$  от  $v_x$ , т.е. зависимость от  $v_x$ , доли молекул, скорости которых заключены между  $v_x$  и  $v_x + dv_x$ .

**5.5.** Рассчитайте функцию распределения  $f(v)$  1 моль молекул азота по скоростям при 100 К и 1000 К для интервала скоростей

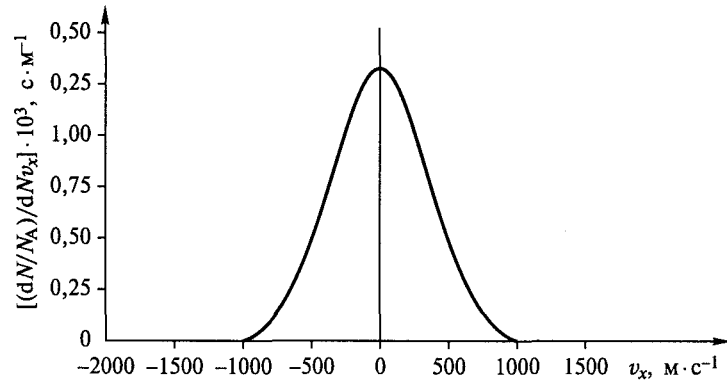


Рис. 5.1. Зависимость функции распределения  $f(v_x)$  от  $v_x$

$0 \leq v \text{ (м} \cdot \text{с}^{-1}) \leq 2500$ . Результаты представьте графически в координатах  $[f(v), v]$  и приведите численный расчет для  $v = 500 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ . Каким образом изменяется вид функции распределения при увеличении температуры?

**Решение:** используем закон Максвелла для распределения молекул по скоростям

$$f(v) = \frac{dN}{N_A dv} = 4\pi v^2 \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

Расчет проведем для  $v = 500 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $T = 100$ ,  $m = 4,65 \cdot 10^{-26} \text{ кг}$  (см. пример 5.4):

$$f(v) = \frac{dN}{N_A dv} = 4 \cdot 3,14 \cdot (500 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1})^2 \times \left\{ \frac{(4,65 \cdot 10^{-26} \text{ кг})[(1 \text{ Дж})/(1 \text{ кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2})]}{2 \cdot 3,14(1,381 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1})(100 \text{ К})} \right\} \times \exp \left\{ -\frac{(4,65 \cdot 10^{-26} \text{ кг})(500 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1})^2[(1 \text{ Дж})/(1 \text{ кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2})]}{2(1,381 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1})(100 \text{ К})} \right\} = 5,79 \cdot 10^{-4} \text{ с} \cdot \text{м}^{-1}$$

На рис. 5.2 представлена зависимость функции распределения  $f(v)$  от скорости  $v$  для указанных в условии температур. Видно, что с ростом температуры высота кривой в максимуме уменьшается, а сам максимум распределения смещается в направлении более высоких скоростей.

**5.6. Задание:** рассчитайте функцию распределения  $f(v)$  1 моль молекул по скоростям при 298 К для He, N<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub>, если скоро-

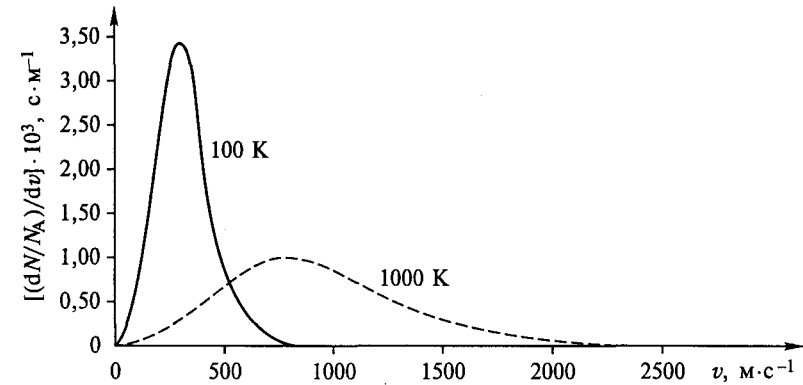


Рис. 5.2. Зависимость функции распределения  $f(v)$  от  $v$

сти лежат в интервале  $0 \leq v \text{ (м} \cdot \text{с}^{-1}) \leq 2500$ . Результаты представьте на графике в координатах  $[f(v), v]$ . Каким образом изменяется вид кривой распределения при увеличении молярной массы газа?

**Решение:** рассчитаем абсолютные массы молекул указанных газов

$$m(\text{He}) = \frac{(4,00 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1})[(10^{-3} \text{ кг})/(1 \text{ кг})]}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}} = 6,64 \cdot 10^{-27} \text{ кг};$$

$$m(\text{CO}_2) = \frac{(44,01)(10^{-3})}{6,022 \cdot 10^{23}} = 7,31 \cdot 10^{-26} \text{ кг};$$

$$m(\text{N}_2) = 4,65 \cdot 10^{-26} \text{ кг (см. пример 5.4)}$$

Расчет функции  $f(v) = \frac{dN}{N_A dv}$  аналогичен примеру 5.5.

Три кривые распределения представлены на рис. 5.3, из которых видно, что с увеличением молярной массы газа высота кривой в максимуме растет, а сам максимум распределения смещается в сторону более низких скоростей.

**5.7. Задание:** используя закон Максвелла для распределения молекул по скоростям, получите выражение для средней скорости  $v$  в зависимости от  $R$ ,  $T$  и  $M$ . Вычислите среднюю скорость для молекул кислорода при 298 К.

**Решение:** среднее значение любой функции  $h(v)$  находят по известной формуле:

$$\bar{h} = \int_0^{\infty} h(v)f(v)dv, \quad \text{где } f(v)dv = \frac{dN}{N_A}$$

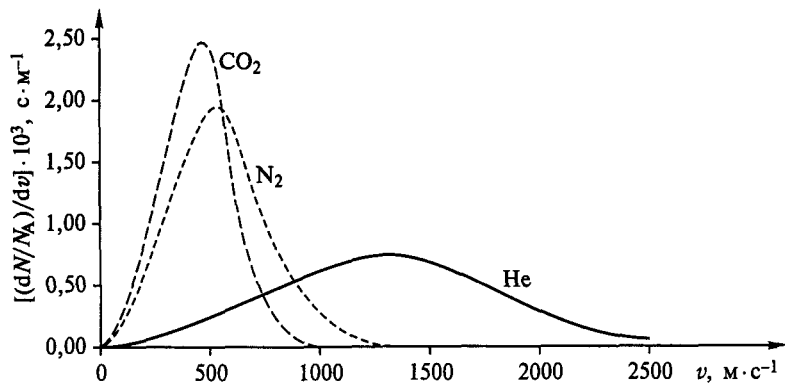


Рис. 5.3. Кривая распределения

Заменяя  $h(v)$  на  $v$ , проводим интегрирование

$$\begin{aligned} \bar{v} &= \int_0^{\infty} v f(v) dv = \int_0^{\infty} v 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv = \\ &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \left(\frac{2kT}{m}\right)^2 \frac{1}{2} = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2} = \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{1/2}. \end{aligned} \quad (1)$$

При вычислении интеграла вводим новую переменную

$$x = \left(\frac{m}{2kT}\right)^{1/2} v$$

и используем значение табличного интеграла

$$\int_0^{\infty} x^3 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a^2}. \quad (2)$$

Для  $a = 1$  интеграл равен  $\frac{1}{2}$ . Рассчитаем среднюю скорость для молекул  $O_2$  при 298 К

$$\begin{aligned} \bar{v} &= \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{1/2} = \\ &= \left\{ \frac{8(8,314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1})[1 \text{ кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2}/1 \text{ Дж}](298 \text{ К})}{3,14(32 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1})} \right\}^{1/2} = \\ &= 444 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}. \end{aligned}$$

**5.8. Задание:** выведите выражение для средней квадратичной скорости  $v_{\text{ср.кв}}$  в зависимости от  $R$ ,  $T$  и  $M$ . Вычислите  $v_{\text{ср.кв}}$  для молекул кислорода при 298 К.

**Решение:** по определению  $v_{\text{ср.кв}} = (\bar{v}^2)^{1/2}$ . Сначала рассчитаем средний квадрат скорости  $\bar{v}^2$

$$\begin{aligned} \bar{v}^2 &= \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv = \int_0^{\infty} v^2 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv = \\ &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \left(\frac{2kT}{m}\right)^{5/2} \int_0^{\infty} x^4 e^{-x^2} dx = \\ &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \left(\frac{2kT}{m}\right)^{5/2} \left(\frac{3\pi^{1/2}}{8}\right) = \frac{3kT}{m} = \frac{3RT}{M}. \end{aligned} \quad (1)$$

В этом примере  $x = \left(\frac{m}{2kT}\right)^{1/2} v$  и табличный интеграл равен

$$\int_0^{\infty} x^4 e^{-ax^2} dx = \frac{3}{8} \left(\frac{\pi}{a^5}\right)^{1/2}. \quad (2)$$

В случае, если  $a = 1$ , интеграл равен  $\frac{3}{8}\pi^{1/2}$ .

Найдем среднюю квадратичную скорость

$$v_{\text{ср.кв}} = \sqrt{\bar{v}^2} = \left(\frac{3kT}{m}\right)^{1/2} = \left(\frac{3RT}{M}\right)^{1/2}. \quad (3)$$

Для молекул кислорода при температуре 298 К

$$v_{\text{ср.кв}} = \left\{ \frac{3(8,314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1})[(1 \text{ кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2})/(1 \text{ Дж})](298 \text{ К})}{32,0 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1}} \right\}^{1/2} = 481 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}.$$

**5.9. Задание:** получите аналитическим путем выражение для наиболее вероятной скорости  $v_B$  и вычислите ее значение для молекул кислорода при температуре 298 К.

**Решение:** наиболее вероятная скорость  $v_B$  отвечает максимуму кривой распределения, поэтому ее находят путем дифференцирования функции распределения  $f(v)$  по  $v$  и затем из условий экстремума приравнивают производную к нулю

$$\frac{df(v)}{dv} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv_B^2}{2kT}} \left(2v_B - \frac{mv_B^3}{kT}\right) = 0; \quad (1)$$

$$2 - \frac{mv_{\text{в}}^2}{kT} = 0, \quad (2)$$

откуда

$$v_{\text{в}} = \left( \frac{2kT}{m} \right)^{1/2} = \left( \frac{2RT}{M} \right)^{1/2}. \quad (3)$$

Для молекул кислорода при 298 К  $v_{\text{в}} = \left( \frac{2 \cdot 8,314 \cdot 298}{32 \cdot 10^{-3}} \right)^{1/2} = 393 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ .

**5.10. Задание:** используя закон Больцмана для распределения молекул по энергиям:

а) сравните числа молекул с энергиями  $\varepsilon_1 = 4,0kT$  и  $\varepsilon_2 = 3,0kT$ , считая эти состояния невырожденными ( $g_1 = g_2 = 1$ );

б) оцените температуру, при которой отношение чисел молекул, отличающихся друг от друга по кинетической энергии на 1 кДж · моль<sup>-1</sup>, будет равно 0,25.

*Решение:* а) согласно закону Больцмана

$$\frac{N_i}{N_j} = \frac{g_i}{g_j} e^{-\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_j}{kT}} \Rightarrow \frac{N_1}{N_2} = e^{-\frac{4kT - 3kT}{kT}} = e^{-1} = 0,368;$$

б) находим вначале различие энергий на молекулярном уровне

$$\varepsilon_j - \varepsilon_i = (1,0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) \frac{10^3 \text{ Дж}}{1 \text{ кДж}} \left( \frac{1 \text{ моль}}{6,022 \cdot 10^{23}} \right) = 1,661 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}.$$

Далее используем закон Больцмана

$$\begin{aligned} \frac{N_i}{N_j} &= e^{-\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_j}{kT}} \Rightarrow \ln \frac{N_i}{N_j} = -\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_j}{kT} \\ \Rightarrow T &= -\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_j}{k \ln \frac{N_i}{N_j}} = -\frac{\varepsilon_j - \varepsilon_i}{k \ln \frac{N_j}{N_i}} = \\ &= -\frac{1,661 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}}{(1,381 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}) \ln(0,25)} = 87 \text{ К}. \end{aligned}$$

### Параметры столкновений

**5.11.** Рассмотрим смесь водорода и азота, в которой мольная доля последнего  $X_{\text{N}_2}$  равна 0,25, при давлении 1 бар и температуре 25 °С.

*Задание:* зная эффективные диаметры водорода,  $d_{\text{H}_2} = 0,271 \text{ нм}$  и азота,  $d_{\text{N}_2} = 0,373 \text{ нм}$ , требуется рассчитать:

а) частоту двойных столкновений;

б) число столкновений между одной молекулой водорода и остальными молекулами водорода, затем — всеми молекулами азота в смеси;

в) число столкновений между одной молекулой азота и остальными молекулами азота, затем — всеми молекулами водорода в смеси;

г) число столкновений между молекулами  $\text{H}_2$  ( $Z_{11}$ ), затем (отдельно) между молекулами  $\text{N}_2$  ( $Z_{22}$ );

д) число столкновений между молекулами водорода и азота в смеси  $Z_{12}$ . Чему равно общее число двойных столкновений  $Z_{11}$ ,  $Z_{22}$ ,  $Z_{12}$ ?

*Решение:* а) частоту двойных столкновений рассчитываем по формуле

$$z_0 = \pi d_{12}^2 \left( \frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} = d_{12}^2 \left( \frac{8\pi kT}{\mu} \right)^{1/2}.$$

Эффективный диаметр столкновений равен  $d_{12} = \frac{1}{2}(d_1 + d_2) = \frac{1}{2}(0,271 + 0,373) = 0,322 \text{ нм}$ .

Находим приведенную массу

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2) N_A} = \\ &= \frac{2,02 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1}}{2,02 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1} + 28,01 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1}} \times \\ &\times \frac{28,01 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}} = 3,13 \cdot 10^{-27} \text{ кг}; \end{aligned}$$

$$z_0 = 3,14(3,22 \cdot 10^{-10} \text{ м})^2 \times$$

$$\begin{aligned} &\times \left\{ \frac{8(1,381 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1})(298 \text{ К})[1 \text{ кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2}/1 \text{ Дж}]}{3,14(3,13 \cdot 10^{-27} \text{ кг})} \right\}^{1/2} = \\ &= 5,96 \cdot 10^{-16} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}; \end{aligned}$$

б) в первом случае используем соотношение:

$$z_{11} = n_1 \pi d_1^2 \left( \frac{8kT}{\pi m_1} \right)^{1/2} = 2^{1/2} n_1 \pi d_1^2 \left( \frac{8kT}{\pi m_1} \right)^{1/2}.$$

Найдем  $n_1$  — число молекул водорода в 1 м<sup>3</sup> или его молекулярную плотность

$$n_1 = \frac{N}{V} = \frac{\nu N_A}{V} = \frac{p_{H_2} N_A}{RT} =$$

$$= \frac{(0,75 \text{ бар})[(10^5 \text{ Па})/(1 \text{ бар})](6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1})}{(8,314 \text{ м}^3 \cdot \text{Па} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1})(298 \text{ К})} =$$

$$= 1,82 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}.$$

$$z_{11} = 2^{1/2}(1,82 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3})^2 3,14(2,71 \cdot 10^{-10} \text{ м})^2 \times$$

$$\times \left\{ \frac{8(1,381 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1})(298 \text{ К})(1 \text{ кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2}/1 \text{ Дж})}{3,14(2,02 \cdot 10^{-3} \text{ кг})/(6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1})} \right\}^{1/2} =$$

$$= 1,05 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}.$$

Теперь найдем число столкновений между одной молекулой водорода и всеми молекулами азота в смеси  $z_{12} = n_2 \pi d_{12}^2 \left( \frac{8kT}{\pi \mu} \right)^{1/2}$ . Молекулярная плотность азота равна

$$n_2 = \frac{N_A p}{RT} = \frac{6,022 \cdot 10^{23} \cdot 0,25 \cdot 10^5}{8,314 \cdot 298} = 6,08 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}.$$

Используя также полученные в п. а) значения  $d_{12}$  и  $\mu$ , находим  $z_{12}$

$$z_{12} = 6,08 \cdot 10^{24} \cdot 3,14(3,22 \cdot 10^{-10})^2 \left( \frac{8 \cdot 1,381 \cdot 10^{-23} \cdot 298}{3,14 \cdot 3,13 \cdot 10^{-27}} \right)^{1/2} =$$

$$= 3,62 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}.$$

Суммарное число столкновений одной молекулы  $H_2$  с другими молекулами в смеси

$$z_{H_2(\Sigma)} = 1,05 \cdot 10^{10} + 3,62 \cdot 10^9 = 1,41 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1};$$

в) проведем аналогичный расчет для одной молекулы азота.

$$z_{22} = 2^{1/2} n_2 \pi d_2^2 \left( \frac{8kT}{\pi m_2} \right)^{1/2} = 2^{1/2} (6,08 \cdot 10^{24})^2 3,14(3,73 \cdot 10^{-10})^2 \times$$

$$\times \left[ \frac{8 \cdot 1,381 \cdot 10^{-23} \cdot 298}{3,14 \cdot 28,01 \cdot 10^{-3} / (6,022 \cdot 10^{23})} \right]^{1/2} =$$

$$= 1,8 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1};$$

$$z_{21} = n_1 \pi d_{12}^2 \left( \frac{8kT}{\pi \mu} \right)^{1/2} = 1,82 \cdot 10^{25} \cdot 3,14(3,22 \cdot 10^{-10})^2 \times$$

$$\times \left[ \frac{8 \cdot 1,381 \cdot 10^{-23} \cdot 298}{3,14 \cdot 3,13 \cdot 10^{-27}} \right]^{1/2} = 1,08 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1};$$

$$z_{N_2(\Sigma)} = 1,8 \cdot 10^9 + 1,08 \cdot 10^{10} = 1,26 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1};$$

г) для вычисления общего числа столкновений между всеми молекулами водорода используем формулу:

$$Z_{11} = \frac{n_1^2 \pi d_{11}^2}{2^{1/2}} \left( \frac{8kT}{\pi m_1} \right)^{1/2} = \frac{(1,82 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3})^2 3,14(2,71 \cdot 10^{-10})^2}{2^{1/2}} \times$$

$$\times \left[ \frac{8(1,381 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1})(298 \text{ К})(1 \text{ кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2}) / (1 \text{ Дж})}{3,14(2,02 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1}) / (6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1})} \right]^{1/2} =$$

$$= 9,55 \cdot 10^{34} \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}.$$

Аналогичным образом проведем расчет числа двойных столкновений между всеми молекулами азота, т.е. идентичными молекулами

$$Z_{22} = \frac{n_2^2 \pi d_{22}^2}{2^{1/2}} \left( \frac{8kT}{\pi m_2} \right)^{1/2} = \frac{(6,08 \cdot 10^{24})^2 3,14(3,73 \cdot 10^{-10})^2}{2^{1/2}} \times$$

$$\times \left[ \frac{8 \cdot 1,381 \cdot 10^{-23} \cdot 298}{3,14(28,01 \cdot 10^{-3}) / (6,022 \cdot 10^{23})} \right]^{1/2} = 5,42 \cdot 10^{33} \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Различия в значениях молекулярной плотности водорода и азота оказывают на результат большее влияние, чем разница в диаметрах молекул;

д) для расчета числа столкновений между молекулами разного сорта используем формулу:

$$Z_{12} = n_1 n_2 \pi d_{12}^2 \left( \frac{8kT}{\pi \mu} \right)^{1/2} = 1,82 \cdot 10^{25} \cdot 6,1 \cdot 10^{24} \cdot 3,14 \times$$

$$\times (3,22 \cdot 10^{-10})^2 \left( \frac{8 \cdot 1,381 \cdot 10^{-23} \cdot 298}{3,14 \cdot 3,13 \cdot 10^{-27}} \right)^{1/2} = 6,62 \cdot 10^{34} \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Общее число столкновений

$$Z_{\Sigma} = Z_{11} + Z_{22} + Z_{12} = 9,55 \cdot 10^{34} + 5,42 \cdot 10^{33} + 6,62 \cdot 10^{34} =$$

$$= 1,67 \cdot 10^{35} \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}.$$



**5.12. Задание:** установите, при каком соотношении молекулярной плотности азота и водорода число столкновений между молекулами разного сорта будет равно числу столкновений между идентичными молекулами? Для расчетов используйте приведенные в примере 5.11 значения эффективных диаметров столкновений:  $d_{\text{H}_2} = 0,271$  нм и  $d_{\text{N}_2} = 0,373$  нм.

*Решение:* используем формулы для расчета числа столкновений между идентичными молекулами и молекулами разного сорта. По условию имеем равенство  $Z_{12} = Z_{11} + Z_{22}$ .

$$n_1 n_2 \pi d_{12}^2 \left( \frac{8kT}{\pi \mu} \right)^{1/2} = \frac{n_1^2 \pi d_{11}^2}{2^{1/2}} \left( \frac{8kT}{\pi m_1} \right)^{1/2} + \frac{n_2^2 \pi d_{22}^2}{2^{1/2}} \left( \frac{8kT}{\pi m_2} \right)^{1/2};$$

$$d_{12} = \frac{1}{2}(d_1 + d_2) = \frac{1}{2}(0,271 + 0,373) = 0,322 \text{ нм.}$$

$$\mu = \frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2) N_A} = \frac{2,02 \cdot 10^{-3} \cdot 28,01 \cdot 10^{-3}}{(2,02 \cdot 10^{-3} + 28,01 \cdot 10^{-3}) 6,022 \cdot 10^{23}} = 3,13 \cdot 10^{-27} \text{ кг.}$$

Подставим значения  $d_{11}$ ,  $d_{22}$ ,  $d_{12}$  и  $\mu$  в полученное выше уравнение и найдем соотношение между  $n_1$  и  $n_2$

$$\begin{aligned} & \frac{n_1 n_2 (0,322 \text{ нм})^2}{(3,13 \cdot 10^{-27} \text{ кг})^{1/2}} = \\ & = \frac{n_1^2 (0,271 \text{ нм})^2}{2^{1/2} [(2,02 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1}) / (6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1})]^{1/2}} + \\ & + \frac{n_2^2 (0,373 \text{ нм})^2}{2^{1/2} [(28,01 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1}) / (6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1})]^{1/2}} \Rightarrow \\ & \Rightarrow 1,85 \cdot 10^{12} n_1 n_2 = 6,37 \cdot 10^{11} n_1^2 + 4,56 \cdot 10^{11} n_2^2 \Rightarrow \\ & \Rightarrow n_2^2 - 4,06 n_1 n_2 + 1,40 n_1^2 = 0 \Rightarrow \\ & \Rightarrow (n_2 - 0,38 n_1)(n_2 - 3,68 n_1) = 0. \end{aligned}$$

Возможны два значения  $n_2$ :  $n_2 = 0,38 n_1$  и  $n_2 = 3,68 n_1$ .

**5.13.** В лабораторных условиях при внешнем давлении 1 бар и температуре 298 К установлено, что вакуумная установка объемом  $1 \text{ м}^3$  имеет течь: в течение часа давление в ней увеличивается на 0,1 Па за счет просачивания воздуха в установку через обнаруженное отверстие.

*Задание:* вычислите радиус этого отверстия, полагая, что для воздуха  $M = 29 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

*Решение:* рассчитаем количество проникающего в установку воздуха за 1 ч

$$\nu = \frac{pV}{RT} = \frac{(0,1 \text{ Па})(1,0 \text{ м}^3)}{(8,314 \text{ м}^3 \cdot \text{Па} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1})(298 \text{ К})} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ моль.}$$

Это соответствует числу столкновений в 1 с молекул воздуха с поверхностью

$$Z_S = \frac{\nu N_A}{t} = \frac{(4 \cdot 10^{-5} \text{ моль})(6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1})}{(1 \text{ ч})[(3600 \text{ с})/(1 \text{ ч})]} = 6,7 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}.$$

Найдем число молекул воздуха в  $1 \text{ м}^3$

$$\begin{aligned} n &= \frac{N_A p}{RT} = \frac{(6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1})(1,00 \text{ бар})[(10^5 \text{ Па})/(1 \text{ бар})]}{(8,314 \text{ м}^3 \cdot \text{Па} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1})(298 \text{ К})} = \\ &= 2,43 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}. \end{aligned}$$

Используя известную формулу, найдем величину площади отверстия

$$S = \frac{Z_S}{n} \left( \frac{2\pi m}{kT} \right)^{1/2} = \frac{(6,7 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1})}{(2,43 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3})} \times$$

$$\times \left[ \frac{2 \cdot 3,14 (29,0 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1}) / (6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1})}{(1,381 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1})(298 \text{ К}) [(1 \text{ кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2}) / (1 \text{ Дж})]} \right]^{1/2} = 2,36 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2.$$

Из соотношения  $S = \pi r^2$  вычислим радиус отверстия

$$r = \left( \frac{S}{\pi} \right)^{1/2} = \left( \frac{2,36 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2}{3,14} \right)^{1/2} = 8,67 \cdot 10^{-7} \text{ м} = 0,867 \text{ мкм.}$$

**5.14.** Образец вольфрама, находящийся в камере Кнудсена при 3000 К, в течение 15 ч теряет по весу 0,98 мг из-за истечения (эффузии) его паров через отверстие радиусом 0,75 мм.

*Задание:* вычислите давление пара вольфрама в этих условиях.

*Решение:* в методе Кнудсена давление пара определяется по формуле

$$p = \frac{\Delta m / \Delta t}{S} \left( \frac{2\pi RT}{M} \right)^{1/2}.$$

Подставляя указанные в условии данные, получим

$$p = \frac{(0,98 \text{ мг})[(10^{-6} \text{ кг}) / (\text{мг})]}{(15 \text{ ч})[(3600 \text{ с}) / (1 \text{ ч})] \cdot 3,14 (0,75 \cdot 10^{-3} \text{ м})^2} \times$$

$$\times \left\{ \frac{2 \cdot 3,14(8,314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1})(3000 \text{ К})[(1 \text{ кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2})/(\text{Дж})]}{183,85 \cdot 10^{-3} (\text{кг} \cdot \text{моль}^{-1})} \right\}^{1/2} =$$

$$= 9,19 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{с}^{-2} = 9,19 \cdot 10^{-3} \text{ Па}.$$

**5.15.** Давление паров воды при 25 °С равно 3173 Па.

*Задание:* вычислите:

а) число молекул, покидающих 1,0 м<sup>2</sup> поверхности жидкой воды в 1 с;

б) число молекул пара, сталкивающихся с поверхностью жидкости в этих условиях. Какой вывод можно сделать, сравнивая полученные результаты?

*Решение:* а) для получения результата воспользуемся формулой:

$$p = \frac{\Delta m / \Delta t}{S} \left( \frac{2\pi RT}{M} \right)^{1/2} \Rightarrow \Delta m = p S \Delta t \left( \frac{M}{2\pi RT} \right)^{1/2};$$

$$\Delta m = (3173 \text{ Па}) \frac{1 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{с}^{-2}}{1 \text{ Па}} (1,0 \text{ м}^2)(1 \text{ с}) \times$$

$$\times \left\{ \frac{18,015 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1}}{2 \cdot 3,14(8,314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1})(298 \text{ К})[(1 \text{ кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2})/(1 \text{ Дж})]} \right\}^{1/2} =$$

$$= 3,4 \text{ кг}.$$

Зная массу пара, находим число молекул, покидающих 1 м<sup>2</sup> поверхности воды в 1 с

$$N = (3,4 \text{ кг}) \frac{10^3 \text{ г}}{1 \text{ кг}} \left( \frac{1 \text{ моль}}{18,015 \text{ г}} \right) \left( \frac{6,022 \cdot 10^{23}}{1 \text{ моль}} \right) =$$

$$= 1,1 \cdot 10^{26} \text{ молекул} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1};$$

б) предварительно найдем число молекул пара, находящихся в 1 м<sup>3</sup>

$$n = \frac{N_A p}{RT} = \frac{(6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1})(3173 \text{ Па})}{(8,314 \text{ м}^3 \cdot \text{Па} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1})(298 \text{ К})} = 7,712 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}.$$

Для определения числа столкновений молекул пара с поверхностью жидкой воды применим использованную в примере 5.13 формулу:

$$Z_S = n \left( \frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} S \quad \text{или} \quad \frac{Z_S}{S} = n \left( \frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2}, \quad \text{так как } S = 1 \text{ м}^2;$$

$$\frac{Z_S}{S} = (7,712 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}) \times$$

$$\times \left\{ \frac{(1,381 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1})(298 \text{ К})[(1 \text{ кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2})/(\text{Дж})]}{2 \cdot 3,14(18,015 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1})/(6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1})} \right\}^{1/2} =$$

$$= 1,1 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}.$$

В этих условиях скорость испарения равна скорости конденсации.

**5.16.** *Задание:* рассчитайте среднее время между столкновениями атомов гелия при 1000 К и давлении, равном 1 · 10<sup>-12</sup> бар, полагая, что эффективный диаметр гелия равен 0,218 нм.

*Решение:* для определения среднего времени между столкновениями необходимо знать среднюю длину свободного пробега молекул и среднюю скорость, так как  $\bar{t} = \frac{\bar{l}}{\bar{v}}$ . Находим среднюю скорость движения молекул гелия

$$\bar{v} = \left( \frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} =$$

$$= \left\{ \frac{8(8,314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1})(1000 \text{ К})[(1 \text{ кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2})/(\text{Дж})]}{3,14(4,00 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot \text{моль})} \right\}^{1/2} =$$

$$= 2 \cdot 10^3 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Для вычисления средней длины свободного пробега молекул вычислим молекулярную плотность He, т.е. число молекул в 1 м<sup>3</sup>

$$n_{\text{He}} = \frac{N_A p}{RT} = \frac{(6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1})(1 \cdot 10^{-12} \text{ бар})[(10^5 \text{ Па})/(1 \text{ бар})]}{(8,314 \text{ м}^3 \cdot \text{Па} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1})(1000 \text{ К})} =$$

$$= 7 \cdot 10^{12} \text{ м}^{-3}.$$

Полученное значение  $n$  подставляем в формулу для нахождения  $\bar{l}$ :

$$\bar{l} = (2^{1/2} \pi d^2 n)^{-1} = 1/[2^{1/2} \cdot 3,14(2,18 \cdot 10^{-10} \text{ м})^2(7 \cdot 10^{12} \text{ м}^{-3})] =$$

$$= 7 \cdot 10^5 \text{ м}.$$

Среднее время между столкновениями равно

$$\bar{t} = \frac{\bar{l}}{\bar{v}} = \frac{7 \cdot 10^5 \text{ м}}{2 \cdot 10^3 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}} = 400 \text{ с}.$$

**5.17.** Коэффициент вязкости газообразного аргона при температуре 25 °С равен 2,10 · 10<sup>-5</sup> Па · с.

*Задание:* выразите эту величину в единицах Н · с · м<sup>-2</sup>, кг · м<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup> и пуазах (1 Пз = 1 г · см<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup>).

Решение:

$$(2,10 \cdot 10^{-5} \text{ Па} \cdot \text{с}) \frac{1 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}}{1 \text{ Па}} = 2,10 \cdot 10^{-5} \text{ Н} \cdot \text{с} \cdot \text{м}^{-2} \frac{1 \text{ кг} \cdot \text{м} \cdot \text{с}^{-2}}{1 \text{ Н}} \Rightarrow \\ \Rightarrow 2,10 \cdot 10^{-5} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{с}^{-1};$$

$$(2,10 \cdot 10^{-5} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}) \frac{10^3 \text{ г}}{1 \text{ кг}} \left( \frac{1 \text{ м}}{10^2 \text{ см}} \right) \left( \frac{1 \text{ Пз}}{1 \text{ г} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}} \right) = \\ = 2,10 \cdot 10^{-4} \text{ Пз}.$$

**5.18. Задание:** определите эффективный диаметр паров воды, зная, что при  $0^\circ \text{C}$  коэффициент вязкости  $\eta$  равен  $8,61 \cdot 10^{-6} \text{ Па} \cdot \text{с}$ .

**Решение:** используем соотношение между коэффициентом вязкости, эффективным диаметром столкновений и средней скоростью молекул

$$\eta = \frac{5\bar{v}m}{32(2^{1/2})d^2} \Rightarrow d^2 = \frac{5\bar{v}m}{32(2^{1/2})\eta};$$

$$\bar{v} = \left( \frac{8 \cdot 8,314 \cdot 273}{3,14 \cdot 18,02 \cdot 10^{-3}} \right)^{1/2} = 566 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Подставляя численное значение  $\bar{v}$  в формулу для расчета  $d^2$ , находим

$$d^2 = \frac{5(566 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1})(18,02 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1}) / (6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1})}{32(2^{1/2})(8,61 \cdot 10^{-6} \text{ Па} \cdot \text{с}) [(1 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}) / (1 \text{ Па} \cdot \text{с})]} = \\ = 2,17 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2; d = 4,66 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 0,466 \text{ нм}.$$

**5.19. Задание:** на основании значений коэффициентов теплопроводности азота при температуре 500 К и 1000 К,  $k_T (\text{Дж} \cdot \text{м}^{-1} \times \text{с}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}) = 0,0386$  и  $0,0631$ , соответственно, а также молярных теплоемкостей,  $c_{V(m)} (\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}) = 21,266$  и  $24,383$ , вычислите эффективный диаметр молекулы  $\text{N}_2$  для этих температур. Каково влияние температуры на величину эффективного диаметра?

**Решение:** удобнее всего воспользоваться следующим соотношением:

$$k_T = \frac{25}{32} \left( \frac{kT}{\pi m} \right)^{1/2} \frac{c_{V(m)}}{N_A d^2} \Rightarrow d^2 = \frac{25}{32} \left( \frac{kT}{\pi m} \right)^{1/2} \frac{c_{V(m)}}{N_A k_T}.$$

Численный расчет при температуре 500 К

$$d^2 = \frac{25}{32} \left\{ \frac{(1,381 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1})(500 \text{ К}) [(1 \text{ кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2}) / (1 \text{ Дж})]}{3,14(28,01 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1}) / (6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1})} \right\}^{1/2} \times$$

$$\times \frac{21,266 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}}{(6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1})(0,0386 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{К}^{-1})} = 1,55 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2,$$

следовательно,  $d = 3,94 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 0,394 \text{ нм}$ .

Проведем расчет для 1000 К:

$$d^2 = \frac{25}{32} \left[ \frac{1,381 \cdot 10^{-23} \cdot 1000}{3,14(28,01 \cdot 10^{-3}) / (6,022 \cdot 10^{23})} \right]^{1/2} \times \\ \times \left( \frac{24,383}{6,022 \cdot 10^{23} \cdot 0,0631} \right) = 1,54 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2.$$

Как видно из полученных результатов,  $d = 0,393 \text{ нм}$ , эффективный диаметр молекул одного сорта, рассчитываемый по теплопроводности, слабо зависит от температуры.

**5.20. Задание:** рассчитайте эффективный диаметр столкновений для молекулы кислорода, зная, что его коэффициент самодиффузии  $D$  при  $p = 1 \text{ атм}$  и  $T = 273,15 \text{ К}$  равен  $0,187 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ .

**Решение:** используем для расчета эффективного диаметра уравнение связи с коэффициентом диффузии, в рамках молекулярно-кинетической теории

$$D = \frac{3(2^{1/2})\pi \bar{v}}{64} \frac{1}{n} = \frac{3}{8(\pi^{1/2})} \left( \frac{RT}{M} \right)^{1/2} \left( \frac{1}{d^2 n} \right) \Rightarrow \\ \Rightarrow d^2 = \frac{3}{8(\pi^{1/2})} \left( \frac{RT}{M} \right)^{1/2} \frac{1}{nD}.$$

Находим вначале число молекул  $\text{O}_2$  в  $1 \text{ м}^3$  при нормальных условиях

$$n_{\text{O}_2} = \frac{N_A p}{RT} = \frac{6,022 \cdot 10^{23} \cdot 101325}{8,314 \cdot 273,15} = 2,69 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3};$$

$$d^2 = \frac{3}{8(3,14)^{1/2}} \left( \frac{8,314 \cdot 273,15}{32,00 \cdot 10^{-3}} \right)^{1/2} \frac{1}{0,187 \cdot 10^{-4} \cdot 2,69 \cdot 10^{25}} = \\ = 1,12 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2.$$

Следовательно, эффективный диаметр  $\text{O}_2$ , рассчитанный по данным диффузии, равен  $0,335 \text{ нм}$ . Для сравнения укажем, что значение эффективного диаметра кислорода при нормальных условиях, найденное по данным теплопроводности, равно  $0,406 \text{ нм}$ , а найденное на основании измерений вязкости  $d_{\text{O}_2} = 0,353 \text{ нм}$ .

## Теория активных столкновений (ТАС). Бимолекулярные реакции

**5.21.** На основании теории активных столкновений покажите, каким образом с ростом температуры изменяются величины предэкспоненциального множителя и экспоненты в уравнении для константы скорости бимолекулярной реакции на следующем примере. Энергия активации сталкивающихся идентичных молекул равна  $100 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ , масса —  $100 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$ , вероятностный множитель  $P$  равен единице, температура принимает значения  $298 \text{ К}$ ,  $500 \text{ К}$  и  $1000 \text{ К}$ .

*Решение:* выражение для константы скорости бимолекулярной реакции имеет вид

$$k_{II} = P Z_0 e^{-\frac{E^*}{RT}}. \quad (1)$$

Для молекул одного сорта уравнение запишется следующим образом:

$$\begin{aligned} k_{II} &= P \frac{\pi d^2}{2^{1/2}} \bar{v} e^{-\frac{E^*}{RT}} = P \frac{\pi d^2}{2^{1/2}} \left( \frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} e^{-\frac{E^*}{RT}} = \\ &= P d^2 \underbrace{\left( \frac{4\pi RT}{M} \right)^{1/2}}_A e^{-\frac{E^*}{RT}}. \end{aligned} \quad (2)$$

Как видно из выражения (2), предэкспоненциальный множитель (обозначим его  $A$ ) пропорционален температуре в степени  $1/2$ . Поэтому для оценки изменения  $A$  с ростом температуры достаточно сравнить при разных температурах величины  $\left( \frac{T}{M} \right)^{1/2}$

$$A_1 \sim \left( \frac{298}{100} \right)^{1/2} = 1,73; \quad A_2 \sim \left( \frac{500}{100} \right)^{1/2} = 2,24; \quad A_3 \sim \left( \frac{1000}{100} \right)^{1/2} = 3,16. \quad (3)$$

Таким образом,  $A_1 : A_2 : A_3 = 1,00 : 1,29 : 1,83$ .

Увеличение температуры от  $298$  до  $1000 \text{ К}$ , т. е. в  $3,36$  раза приводит к незначительному росту предэкспоненты, всего в  $1,83$  раза.

Проанализируем влияние температуры на экспоненциальный множитель, характеризующий долю активных столкновений.

$$T, \text{ К} \dots\dots\dots 298 \quad 500 \quad 1000$$

$$Z_a/Z = e^{-\frac{E^*}{RT}} \dots\dots\dots 2,96 \cdot 10^{-18} \quad 3,57 \cdot 10^{-11} \quad 5,94 \cdot 10^{-6}$$

$$\exp_{(298)} : \exp_{(500)} : \exp_{(1000)} = 1 : 1,2 \cdot 10^7 : 2 \cdot 10^{12}.$$

Как видно из полученных результатов, аналогичное увеличение температуры от  $298$  до  $1000 \text{ К}$  приводит к существенному

росту экспоненты, в  $2 \cdot 10^{12}$  раз увеличивается доля активных столкновений.

**5.22.** Предэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса для реакции  $\text{Br} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{H}$  равен  $3 \cdot 10^{13} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

*Задание:* с помощью теории активных столкновений вычислите при  $400 \text{ К}$  эффективный диаметр и сечение столкновений, полагая, что стерический множитель равен единице.

*Решение:* предэкспоненциальный множитель для бимолекулярной реакции молекул разного сорта в рамках теории активных столкновений имеет вид

$$A = N_A \pi d_{12}^2 \bar{v} = N_A \pi d_{12}^2 \left( \frac{8RT}{\pi \mu N_A} \right)^{1/2}. \quad (1)$$

Появление в формуле (1) числа Авогадро  $N_A$  связано с переходом от размерности  $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{молекулы}^{-1}$  к указанной в условии размерности  $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Находим последовательно все необходимые величины в системе СИ

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} = \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \Rightarrow \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2) N_A} \Rightarrow \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \mu N_A &= \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} = \frac{(79,904 \cdot 10^{-3} \text{ кг})(2,0158 \cdot 10^{-3} \text{ кг})}{79,904 \cdot 10^{-3} + 2,0158 \cdot 10^{-3}} = \\ &= 1,966 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bar{v} &= \left( \frac{8RT}{\pi \mu N_A} \right)^{1/2} = \left[ \frac{8(8,314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}) 400 \text{ К}}{3,14(1,966 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1})} \right]^{1/2} = \\ &= 2076 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}. \end{aligned} \quad (3)$$

Сечение столкновений  $\sigma$  равно  $\pi d_{12}^2$ , следовательно, из уравнения (1) находим

$$\begin{aligned} \sigma &= \left[ \frac{A}{N_A \left( \frac{8RT}{\pi \mu N_A} \right)^{1/2}} \right] = \frac{(3 \cdot 10^{13} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1})(10^{-2} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1})^3}{(6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1})(2076 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1})} = \\ &= 2,40 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2; \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} d_{12} &= \left( \frac{\sigma}{\pi} \right)^{1/2} = \left( \frac{2,4 \cdot 10^{-20}}{3,14} \right)^{1/2} = \\ &= 0,874 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 0,0874 \text{ нм}. \end{aligned} \quad (5)$$

**5.23. Задание:** вычислите значение стерического множителя для бимолекулярной реакции  $2\text{NOCl} \rightarrow 2\text{NO} + \text{Cl}_2$ , если наблюдаемое на опыте значение предэкспоненты в уравнении Аррениуса выражается соотношением  $\lg\left(\frac{A}{T^{1/2}}\right) = 9,51$ , эффективный диаметр столкновений равен 0,40 нм. Размерность константы скорости [л · моль<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup>].

**Решение:** запишем уравнение Аррениуса

$$k = A e^{-\frac{E^*}{RT}} \quad (1)$$

Предэкспоненциальный множитель  $A$  в рамках теории активных столкновений для бимолекулярной реакции между идентичными молекулами выражается следующим образом

$$A_{\text{TAC}} = P z_0 = P \pi d_{11}^2 \left(\frac{4RT}{\pi M}\right)^{1/2} = P d_{11}^2 \left(\frac{4\pi RT}{M}\right)^{1/2} \quad (2)$$

Для перехода к указанной в условии размерности необходимо в системе СИ умножить правую часть выражения (2) на  $10^3 N_A$

$$A_{\text{TAC}} = 10^3 N_A P d_{11}^2 (4\pi R)^{1/2} \left(\frac{T}{M}\right)^{1/2} \quad (3)$$

Подставляя численные значения  $N_A$ ,  $\pi$ ,  $R$ ,  $d_{11}$  и  $M$ , получим

$$A_{\text{TAC}} = 10^3 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} P (4 \cdot 10^{-10})^2 (4 \cdot 3,14 \cdot 8,314)^{1/2} \times \\ \times \left(\frac{1}{65,5 \cdot 10^{-3}}\right)^{1/2} T^{1/2} = 3,84 \cdot 10^9 P T^{1/2}.$$

С другой стороны, опытное значение предэкспоненциального множителя найдем из условия  $\lg\left(\frac{A}{T^{1/2}}\right) = 9,51 \Rightarrow A_{\text{оп}} = 10^{9,51} T^{1/2} = 3,24 \cdot 10^9 T^{1/2}$ . По определению, стерический множитель будет равен отношению  $A_{\text{оп}}$  к  $A_{\text{TAC}}$ :

$$P = \frac{A_{\text{оп}}}{A_{\text{TAC}}} = \frac{3,24 \cdot 10^9 \cdot T^{1/2}}{3,84 \cdot 10^9 \cdot T^{1/2}} = 0,84. \quad (4)$$

Следует обратить внимание, что расчет стерического множителя  $P$  проведен в предположении отсутствия различия между опытной, аррениусовской энергией активации  $E_{\text{оп}}$  и энергией активации, вводимой в теории активных столкновений. На самом деле эти величины связаны между собой соотношением

$$E^* = E_a - 1/2RT, \quad E_a = E_{\text{оп}}. \quad (5)$$

Поэтому экспонента, рассчитанная по ТАС, превышает опытную в  $e^{0,5} = 1,65$  раза. Следовательно, стерический множитель будет равен

$$P = \frac{3,24 \cdot 10^9 T^{1/2}}{3,84 \cdot 10^9 T^{1/2} \cdot 1,65} = 0,51. \quad (6)$$

**5.24.** На основании опытных данных для реакции диссоциации иодистого водорода при температуре 280 °С получены следующие значения константы скорости и энергии активации:  $k = 3,5 \cdot 10^{-7}$  л × моль<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup> и  $E_a = 168$  кДж · моль<sup>-1</sup>.

**Задание:** оцените в рамках теории активных столкновений величину эффективного диаметра молекулы HI при этой температуре, учитывая, что стерический множитель равен 0,0356.

**Решение:** получим значения константы скорости в различных единицах измерения

$$k = 3,5 \cdot 10^{-7} \text{ (л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}) = \frac{3,5 \cdot 10^{-7}}{6,022 \cdot 10^{23}} =$$

$$= 5,81 \cdot 10^{-31} \text{ (л} \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}) =$$

$$= 5,81 \cdot 10^{-34} \text{ (м}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}) \text{ (СИ) =}$$

$$= 5,81 \cdot 10^{-28} \text{ (см}^3 \cdot \text{молекулы}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}) \text{ — система СГС.}$$

Для бимолекулярной реакции между идентичными молекулами константа скорости в ТАС имеет вид

$$k = P z_0 e^{-\frac{E^*}{RT}} = P d_{11}^2 \left(\frac{4\pi RT}{M}\right)^{1/2} e^{-\frac{E^*}{RT}}, \quad (1)$$

откуда

$$d_{11}^2 = \frac{k}{P \left(\frac{4\pi RT}{M}\right)^{1/2} \exp\left[-\frac{E^*}{RT}\right]}; \quad (2)$$

$$E^* = E_a - \frac{1}{2}RT = 168 - \frac{1}{2} \cdot 8,314 \cdot 553 \cdot 10^{-3} =$$

$$= 165,70 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}. \quad (3)$$

Для дальнейших расчетов используем систему СГС:  $d$  — в см,  $M$  — в г · моль<sup>-1</sup>,  $R$  — в эрг · моль<sup>-1</sup> · К<sup>-1</sup>,  $k$  — в см<sup>3</sup> · молек<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup>:

$$d_{11}^2 = \frac{5,81 \cdot 10^{-28}}{0,0356 \left(\frac{4 \cdot 3,14 \cdot 8,314 \cdot 10^7 \cdot 553}{127,9}\right)^{1/2} \exp\left[-\frac{165700}{8,314 \cdot 553}\right]} =$$

$$= 10,77 \cdot 10^{-16} \text{ (см}^2\text{)}; \quad (4)$$

$$d_{11} = 3,28 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 0,328 \text{ нм}. \quad (5)$$

**5.25. Задание:** рассчитайте на основе теории активных столкновений значение константы скорости бимолекулярной реакции в (л · моль<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup>)  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$  при температуре 650 К, если известны величины эффективного диаметра столкновений (0,348 нм), опытной энергии активации (171 кДж · моль<sup>-1</sup>). Считать стерический множитель равным 1.

**Решение:** для бимолекулярной реакции между молекулами разного сорта выражение для константы скорости реакции имеет вид

$$k_{11} = P\pi d_{12}^2 \left( \frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} e^{-\frac{E^*}{RT}}. \quad (1)$$

Рассчитаем все входящие в эту формулу величины в системе СИ:

$$\begin{aligned} E^* &= E_a - \frac{1}{2}RT = 171,0 - \frac{1}{2} \cdot 8,314 \cdot 650 \cdot 10^{-3} = \\ &= 168,3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}; \end{aligned} \quad (2)$$

$$e^{-\frac{E^*}{RT}} = \exp \left[ -\frac{168,3 \cdot 10^3}{8,314 \cdot 650} \right] = 2,98 \cdot 10^{-14}; \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{\mu} &= \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} = \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \Rightarrow \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2) N_A}; \\ \mu &= \frac{(2,016 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1})(253,8 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1})}{(2,016 + 253,8)10^{-3} \cdot 6,022 \cdot 10^{23}} = \\ &= 3,32 \cdot 10^{-27} \text{ кг}; \end{aligned} \quad (4)$$

$$\bar{v} = \left( \frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} = \left[ \frac{8 \cdot 1,381 \cdot 10^{-23} \cdot 650}{3,14 \cdot 3,32 \cdot 10^{-27}} \right]^{1/2} = 2,62 \cdot 10^3 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}; \quad (5)$$

$$\sigma = \pi d_{12}^2 = 3,14 \cdot 0,348^2 = 0,38 \text{ нм}^2 = 0,38 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2. \quad (6)$$

Теперь находим искомое значение константы скорости

$$\begin{aligned} k_{11} &= 1(0,38 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2)(2,62 \cdot 10^3 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1})(2,98 \cdot 10^{-14}) \times \\ &\times (6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}) = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} = \\ &= 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}. \end{aligned} \quad (7)$$

Умножение в выражении (7) правой части на число Авогадро связано с необходимостью перехода от размерности [м<sup>3</sup> · молекул<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup>] к размерности [м<sup>3</sup> · моль<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup>] и затем к [л · моль<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup>].

## Теория активных столкновений. Мономолекулярные реакции

**5.26.** Опытная константа скорости мономолекулярной реакции в зависимости от температуры имеет вид  $k = 10^{11} \exp \left[ -\frac{E_a}{RT} \right]$ .

**Задание:** вычислите значения энергии активации, для которых при температуре 25 °С времена полупревращения будут соответственно равны:

а) 1 мс; б) 1 с; в) 1 ч; г) 1 сут; д) 1 год.

Какой вывод можно сделать, сравнивая значения полученной выше энергии активации и энергии ковалентной связи между двумя атомами (от 200 до 500 кДж · моль<sup>-1</sup>)?

**Решение:** напомним соотношение между константой скорости реакции первого порядка и временем полупревращения

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

Логарифмируем уравнение Аррениуса

$$\begin{aligned} \ln k &= \ln A - \frac{E_a}{RT} \Rightarrow E_a = RT(\ln A - \ln k) = \\ &= RT \left[ \ln 10^{11} - \ln \left( \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \right) \right]. \end{aligned} \quad (2)$$

При 298 К

$$E_a = 2,478 \cdot 10^3 \left[ 25,333 - \ln \left( \frac{0,693}{t_{1/2}} \right) \right]. \quad (3)$$

Далее подставляем значения  $t_{1/2}$ :

а)  $10^{-3}$  с,  $E_a = 46,5$  кДж · моль<sup>-1</sup>;

б) 1 с,  $E_a = 63,7$  кДж · моль<sup>-1</sup>;

в) 3600 с,  $E_a = 83,95$  кДж · моль<sup>-1</sup>;

г) 86 400 с,  $E_a = 91,8$  кДж · моль<sup>-1</sup>;

д)  $3,15 \cdot 10^7$  с,  $E_a = 106,44$  кДж · моль<sup>-1</sup>.

Энергия ковалентной связи существенно превышает энергию активации. Согласно теории активных столкновений, образование новых связей должно происходить одновременно с разрывом старых, что позволяет снизить необходимый для реакции энергетический барьер.

**5.27.** Для мономолекулярной реакции разложения ацетона  $\text{CH}_3\text{COCH}_3 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CO} + \text{H}_2$  при температуре 562 °С и давлении

1 бар рассчитанная по теории активных столкновений константа скорости в  $2,9 \cdot 10^5$  раз меньше опытной.

**Задание:** принимая, что эффективный диаметр столкновений молекулы ацетона равен 0,5 нм и опытное значение энергии активации  $E_a$  равно 286,6 кДж·моль<sup>-1</sup>, вычислите время полупревращения ацетона.

**Решение:** константа скорости мономолекулярной реакции рассчитывается по уравнению:

$$k_{1(\text{расч})} = nd^2 \left( \frac{4\pi RT}{M} \right)^{1/2} e^{-\frac{E^*}{RT}} \quad (1)$$

Численный расчет проведем в системе СИ

$$\begin{aligned} E^* &= E_a - \frac{1}{2} RT = 286,6 - \frac{1}{2} \cdot 8,314 \cdot 835 \cdot 10^{-3} = \\ &= 283,1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned} \quad (2)$$

Молекулярная плотность ацетона равна

$$n = \frac{pV}{RT} N_A = \frac{10^5 \cdot 1 \cdot 6,022 \cdot 10^{23}}{8,314 \cdot 835} = 8,67 \cdot 10^{24} \text{ молекул} \cdot \text{м}^{-3}. \quad (3)$$

Подставляем значения всех величин в уравнение (1)

$$\begin{aligned} k_{1(\text{расч})} &= 8,67 \cdot 10^{24} (5 \cdot 10^{-10})^2 \left( \frac{4 \cdot 3,14 \cdot 8,314 \cdot 835}{58 \cdot 10^{-3}} \right)^{1/2} \times \\ &\times \exp \left[ -\frac{283,1 \cdot 10^3}{8,314 \cdot 835} \right] = 8,67 \cdot 25 \cdot 1226,1 \cdot 1,95 \cdot 10^{-18} \cdot 10^{24} \cdot 10^{-20} = \\ &= 5,18 \cdot 10^{-9} \text{ с}^{-1}. \end{aligned} \quad (4)$$

Находим опытное значение константы скорости

$$k_{\text{оп}} = 2,9 \cdot 10^5 \cdot k_{1(\text{расч})} = 2,9 \cdot 10^5 \cdot 5,18 \cdot 10^{-9} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}. \quad (5)$$

Для определения времени полупревращения  $t_{1/2}$  используем известное в феноменологической кинетике соотношение между кинетической константой скорости реакции первого порядка и  $t_{1/2}$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0,693}{1,5 \cdot 10^{-3}} = 462 \text{ с} = 7,7 \text{ мин}. \quad (6)$$

**5.28\*.** При изучении мономолекулярной реакции разложения азоизопротана  $C_3H_7N = NC_3H_7 \rightarrow C_6H_{14} + N_2$  получено опытное

уравнение для константы скорости,  $k_1$  (с<sup>-1</sup>):  $k_1 = 5,71 \cdot 10^{13} e^{-\frac{E^*}{RT}}$ , где  $E_a$  — опытное значение энергии активации, равное 171 кДж·моль<sup>-1</sup>.

**Задание:** а) вычислите с помощью теории активных столкновений константу скорости указанной реакции при температуре 563 К и давлении  $p = 2$  бар, полагая, что эффективный диаметр столкновений равен 0,50 нм;

б) определите на основании теории Хиншельвуда—Линдемана число внутренних степеней свободы, которые необходимо учесть для согласования значений опытной константы скорости с расчетной величиной.

**Решение:** а) наибольшая скорость мономолекулярной реакции, согласно схеме Линдемана, не может превышать скорости активации, которая является бимолекулярным процессом. Следовательно, используем известное для идентичных молекул соотношение

$$v_{\text{max}} = n^2 d^2 \left( \frac{4\pi RT}{M} \right)^{1/2} e^{-\frac{E^*}{RT}} \quad (1)$$

С другой стороны, из основного постулата кинетики получаем

$$v_{\text{max}} = k_1 n. \quad (2)$$

Из (1) и (2) находим искомое выражение для расчетной константы скорости

$$k_{1(\text{расч})} = nd^2 \left( \frac{4\pi RT}{M} \right)^{1/2} e^{-\frac{E^*}{RT}} \quad (3)$$

Численный расчет проведем в единицах СИ

$$\begin{aligned} E^* &= E_a - \frac{1}{2} RT = 171,0 - \frac{1}{2} \cdot 8,314 \cdot 563 \cdot 10^{-3} = \\ &= 168,66 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned} \quad (4)$$

Число молекул азоизопротана в единице объема (1 м<sup>3</sup>), т.е. молекулярная плотность, равно

$$\begin{aligned} n &= \frac{pV}{RT} N_A = \frac{2 \cdot 10^5 \cdot 1 \cdot 6,022 \cdot 10^{23}}{8,314 \cdot 563} = \\ &= 2,57 \cdot 10^{25} \text{ молекул} \cdot \text{м}^{-3}; \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} k_{1(\text{расч})} &= 2,57 \cdot 10^{25} (5 \cdot 10^{-10})^2 \left( \frac{4 \cdot 3,14 \cdot 8,314 \cdot 563}{114 \cdot 10^{-3}} \right)^{1/2} \times \\ &\times \exp \left[ -\frac{168660}{8,314 \cdot 563} \right] = 2,57 \cdot 25 \cdot 10^5 \cdot 718,13 \cdot 2,25 \cdot 10^{-16} = \end{aligned}$$

$$= 1,04 \cdot 10^5 \cdot 10^5 \cdot 10^{-16} = 1,04 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}; \quad (6)$$

б) найдем значение опытной константы скорости при 563 К

$$k_{1(\text{оп})} = 5,71 \cdot 10^{13} \exp\left[-\frac{171 \cdot 10^3}{8,314 \cdot 563}\right] = 7,82 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}; \quad (7)$$

$$k_{1(\text{оп})} > k_{1(\text{расч})}, \quad \frac{k_{1(\text{оп})}}{k_{1(\text{расч})}} = \frac{7,82 \cdot 10^{-3}}{1,04 \cdot 10^{-6}} = 7,5 \cdot 10^3 \text{ раз.}$$

С учетом добавлений Хиншельвуда к теории активных соударений уравнение для расчета числа активных столкновений примет вид

$$Z_a = Z \frac{(E^*/RT)^{0,5s-1}}{(0,5s-1)!} e^{-\frac{E^*}{RT}}, \quad (8)$$

где  $s$  — число квадратичных членов энергии;  $s = 2f + 2$  ( $f$  — число участвующих в реакции внутренних (колебательных) степеней свободы). Поэтому для получения удовлетворительного согласия теории ( $k_{\text{расч}}$ ) с экспериментом ( $k_{\text{оп}}$ ) необходимо добиться равенства

$$\frac{k_{\text{оп}}}{k_{\text{расч}}} = \frac{(E^*/RT)^{0,5s-1}}{(0,5s-1)!} = \frac{(E^*/RT)^f}{f!}. \quad (9)$$

В данном примере для  $f = 1$   $\frac{E^*}{RT} = \frac{168\,660}{8,314 \cdot 563} = 36,$

для  $f = 2$   $\frac{(E^*/RT)^2}{2!} = \frac{36^2}{2} = 648,$

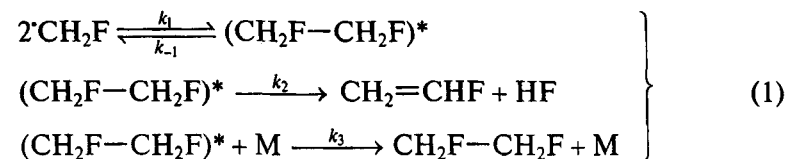
для  $f = 3$   $\frac{(E^*/RT)^3}{3!} = \frac{36^3}{3!} = 7,8 \cdot 10^3,$

для  $f = 4$   $\frac{(E^*/RT)^4}{4!} = \frac{36^4}{4!} = 7 \cdot 10^4.$

Таким образом, достаточно в расчете учесть всего 3 колебательные степени свободы азоиопрпана из общего их числа, равного 60, чтобы расчетное значение константы совпало с опытным.

**5.29\*.** Определение константы скорости мономолекулярной реакции в классическом варианте теории Касселя (РРК). Исследование касается возбужденной молекулы  $(\text{CH}_2\text{F}-\text{CH}_2\text{F})^*$ , образующейся при рекомбинации двух радикалов  $\cdot\text{CH}_2\text{F}$ , каждый из которых получен фотолизом кетона  $\text{FCH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2\text{F}$ .

Предложен следующий механизм процесса



В табл. 5.1 приведены значения квантовых выходов образования  $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}$  и  $\text{C}_2\text{H}_4\text{F}_2$ , соответственно  $\Phi_2$  и  $\Phi_3$ , измеренных при температуре 500 К, в зависимости от давления частицы М:

Таблица 5.1

$p_M$ , торр	$\Phi_2$	$\Phi_3$
1,2	0,980	0,0211
2,8	0,666	0,0340
5,0	0,636	0,0580
12,0	0,333	0,0720

Задание: а) вычислите отношение констант скорости  $k_3/k_2$ ;

б) оцените в классическом варианте теории Касселя (РРК) константу скорости  $k_2$ , используя следующие данные: энергия связи  $\text{CH}_2\text{F}-\text{CH}_2\text{F}$  при 298 К:  $D_0 = 85,4$  ккал · моль<sup>-1</sup>; критическая энергия разложения  $\text{CH}_2\text{F}-\text{CH}_2\text{F}$   $E^* = 62$  ккал · моль<sup>-1</sup>; частотный фактор реакции (2) при высоких давлениях:  $A_2 = 3 \cdot 10^{13}$  с<sup>-1</sup>.

Характерные частоты радикала  $\cdot\text{CH}_2\text{F}$ , выраженные в волновых числах  $\omega$ :

$$\left. \begin{aligned} (2) \text{ C}-\text{H} &\approx 3100 \text{ см}^{-1} \\ (1) \text{ C}-\text{F} &\approx 1100 \text{ см}^{-1} \end{aligned} \right\} 3 \quad \left. \begin{aligned} (1) \text{ H}-\text{C}-\text{H} &\approx 1450 \text{ см}^{-1} \\ (2) \text{ H}-\text{C}-\text{F} &\approx 700 \text{ см}^{-1} \end{aligned} \right\} 3 \quad (2)$$

Колебания: валентные деформационные

Колебательная составляющая теплоемкости молекулы имеет вид

$$c_{v \text{ кол}} = R \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}, \quad \text{где } x = \frac{hc\omega}{kT} = 1,439 \frac{\omega}{T}. \quad (3)$$

Вычислите суммарную внутреннюю энергию молекулы при температуре 500 К. Рассчитайте константу скорости мономолекулярного распада  $k_2$ , полагая, что в реакции участвуют только  $2/3$  осцилляторов возбужденной молекулы;

в) на основании результатов, полученных при температуре 500 К: вычислите константу скорости реакции дезактивации  $k_3$ ; определите фактор соударений  $z_3$  реакции дезактивации в гипотезе упругих твердых сфер; оцените стерический множитель для этой реакции.



Известно, что  $M_M = 103 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$ ,  $M_{C_2H_4F_2} = 75 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$ ; эффективные диаметры молекул  $d_M = 0,52 \text{ нм}$  и  $d_{C_2H_4F_2} = 0,49 \text{ нм}$ .

**Решение:** а) квантовый выход по отношению к образующейся частице выражается так:

$$\Phi_i = \frac{\text{число молекул } i, \text{ образующихся за 1 с}}{\text{общая интенсивность поглощенного света}} \quad (4)$$

Поскольку интенсивность света является общей для двух образующихся частиц  $C_2H_3F$  и  $C_2H_4F_2$ , можно записать

$$\Phi_{C_2H_4F_2} / \Phi_{C_2H_3F} = \frac{v_{C_2H_4F_2}}{v_{C_2H_3F}} = \frac{k_3[M]}{k_2} \quad (5)$$

Строя зависимость отношения квантовых выходов от  $p_M$  или  $[M]$ , получают прямую, тангенс угла наклона которой равен  $k_3/k_2$ . Из таблицы находим:  $\Phi_3/\Phi_2 = 0,018 p_M$  или  $k_3/k_2 = 0,018 \text{ торр}^{-1}$ ;

б) вначале находят вклады различных видов колебаний в колебательную составляющую теплоемкости. Для этого легко определить значения  $x$  для 298 К и 500 К. Полученные значения  $x$  подставляют в выражение для  $c_{\text{вкол}}$ , затем вносят в табл. 5.2 соответствующие значения  $x$  и  $c_{\text{вкол}}$  для всех колебательных частот.

Таблица 5.2

$\omega, \text{ см}^{-1}$	$x (500 \text{ К})$	$x (298 \text{ К})$	$c_{\text{вкол}}, \text{ кал} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$	
			500 К	298 К
(2) 3100	8,93	15,00	0,042	0,0004
(1) 1100	3,17	5,31	0,92	0,28
(1) 1450	4,18	7,00	0,55	0,09
(2) 700	2,02	3,38	2,88	1,67

$$\sum C_{500}^{\text{кол}} = 4,39 \text{ кал} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ и } \sum C_{298}^{\text{кол}} = 2,04 \text{ кал} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Затем вычисляют другие вклады в общую энергию возбужденной молекулы. Для этого оценивают энергию поступательного и вращательного движений каждого радикала, конвертируемую во внутреннюю энергию при образовании  $(CH_2F-CH_2F)^*$ :  $\frac{3}{2}RT + \frac{3}{2}RT = 3RT$ . Надо еще добавить энергию  $D_0$  связи С—С, которая образуется при взаимодействии двух радикалов, т. е. 85,4 ккал. Суммарное значение внутренней энергии при 500 К равно

$$E_i = \Delta U = D_0 + 3[RT]_{298}^{500} + 2[\sum C_{500}^{\text{кол}} \cdot 500 - \sum C_{298}^{\text{кол}} \cdot 298];$$

$$E_i = 85,4 + 1,20 + 2[4,39 \cdot 500 - 2,04 \cdot 298] = 89,8 \text{ (ккал} \cdot \text{моль}^{-1});$$

Зная внутреннюю энергию  $E_i$ , критическую энергию  $E^*$ , соответствующую энергии активации, и фактор соударений, используем выражение, предлагаемое в классическом варианте теории Касселя (РПК):

$$k_2 = A_2 \left(1 - \frac{E^*}{E}\right)^{s-1} \quad (6)$$

Находим значение  $s - 1 = \frac{2}{3}[3n - 6] - 1 = 11$  (для  $n = 8$ ) и затем, подставляя значения  $A_2 = 3 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ ,  $E^* = 62 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$  и  $E = 89,8 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ , рассчитываем  $k_2$ :  $k_2 = 7,5 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ ;

в)  $k_3/k_2 = 0,018 \text{ торр}^{-1}$ , следовательно,  $k_3 = 1,35 \cdot 10^6 \text{ торр}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Согласно теории активных соударений,

$$z_3 = d_{12}^2 \left(\frac{8\pi kT}{\mu}\right)^{1/2} \quad (7)$$

Расчет проведем в системе СГС. Приведенная масса

$$\mu = \left(\frac{103 \cdot 75}{103 + 75}\right) \frac{1}{N_A} = 43,4 \cdot \frac{1}{N_A} \text{ (г)}, \quad d_{12} = 5,05 \cdot 10^{-8} \text{ см};$$

$$z_3 = \left(\frac{8 \cdot 3,14 \cdot 1,38 \cdot 10^{-16} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 500}{43,14}\right)^{1/2} (5,05 \cdot 10^{-8})^2 =$$

$$= 3,955 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} =$$

$$= 2,38 \cdot 10^{14} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} = 2,38 \cdot 10^{11} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Отметим, что  $k_B N_A = R = 8,31 \cdot 10^7 \text{ эрг} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ .

Полученное значение  $k_3$  переведем в единицы  $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ :

$$k_3 = (1,35 \cdot 10^6 \text{ торр}^{-1} \cdot \text{с}^{-1})(0,082 \cdot 500 \cdot 760) = 4,2 \cdot 10^{10} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

По определению, стерический множитель равен

$$P_3 = \frac{k_3}{z_3} = \frac{4,2 \cdot 10^{10}}{2,38 \cdot 10^{11}} = 0,18.$$

Если считать, что каждого эффективного соударения достаточно для полной дезактивации возбужденной частицы, следует принять, что в данном примере только одно соударение из пяти является эффективным.

**5.30\*. Расчет константы скорости мономолекулярной реакции в квантовом варианте теории Касселя (РПК).** *Задание:* оцените с помощью плотности квантовых состояний константу скорости мономолекулярной реакции разложения  $(C_2H_4F_2)^*$  при температуре 500 К, используя полученные в примере 5.29 значения энергии

активации, частотного фактора и внутренней энергии при 500 К. Известны следующие частоты молекулы  $C_2H_4F_2$ , выраженные в волновых числах:

	$\omega$ , $cm^{-1}$
Валентные колебания	(4) C—H 3100
	(1) C—C 1000
	(2) C—F 1100
Деформационные колебания	(2) C—C—F 450
	(2) H—C—H 1450
	(4) H—C—F 1150
	(2) H—C—C 1150
	(1) внутреннее вращение 500

*Решение:* вычислим средние арифметические (А) и геометрические (Г) частоты молекул; 18 частот ( $3n - 6$ ), приведенных в условии, соответствуют средним значениям

$$\bar{\omega}_A = \frac{\sum_{i=1}^{18} \omega_i}{18} \approx 1490 \text{ см}^{-1}, \quad \bar{\omega}_G = \left[ \prod_{i=1}^{18} \omega_i \right]^{1/18} \approx 1250 \text{ см}^{-1},$$

находим их отношение  $(\bar{\omega}_A/\bar{\omega}_G)^{18} \approx 23,6$ . Теперь найдем значения  $\rho(E - E^*)$  и  $\rho(E)$ , где  $\rho(E)$  (плотность квантовых состояний, т.е. число квантовых состояний, отнесенных к единице энергии, способных принимать избыток критической энергии  $(E - E^*)$ ). Используем полученные в примере 5.29 данные:  $E = 89,8 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ ,  $E^* = 62 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$  и  $A = 3 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ . Первоначально выразим  $E$  и  $E^*$  через волновые числа ( $cm^{-1}$ )

$$E(\omega) = \frac{4,184E(\text{кал} \cdot \text{моль}^{-1})}{6,022 \cdot 10^{23} \cdot 6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^{10}},$$

откуда находим  $E(\omega) = 31\,560 \text{ см}^{-1}$  и  $E(\omega) - E^*(\omega) = 9920 \text{ см}^{-1}$ .

Уравнение для плотности квантовых состояний

$$\rho(E) = (hc\bar{\omega}_A)^{-1} (\bar{\omega}_A/\bar{\omega}_G)^s (n+s-1)!/n!(s-1)! \quad (1)$$

можно представить в виде

$$\rho(E) = (\bar{\omega}_A/\bar{\omega}_G)^s [(\bar{\omega})_A (s-1)!]^{-1} \prod_{i=1}^{s-1} (n+i), \quad (2)$$

где  $n = E(\omega)/\bar{\omega}_A$ . Подставляя численные значения, находим

$$\rho(E) = \frac{23,6}{1490 \cdot 17!} \left[ \left( \frac{31\,560}{1490} + 1 \right) \left( \frac{31\,560}{1490} + 2 \right) \dots \left( \frac{31\,560}{1490} + 17 \right) \right] =$$

$$= 23,6 \cdot 6,71 \cdot 10^{-4} \cdot 2,81 \cdot 10^{-15} \cdot 1,13 \cdot 10^{25} = 5,03 \cdot 10^8 \text{ (см}^{-1}\text{)}. \quad (3)$$

Аналогично вычисляем значение  $\rho(E - E^*)$ , принимая  $n = \frac{E^*(\omega)}{\bar{\omega}_A} =$

$$= \frac{9920}{1490},$$

$$\rho(E - E^*) = \frac{23,6}{1490 \cdot 17!} \left[ \left( \frac{9920}{1490} + 1 \right) \dots \left( \frac{9920}{1490} + 17 \right) \right] = 3590 \text{ см}^{-1}. \quad (4)$$

Теперь находим константу при температуре 500 К

$$k_2 = A \frac{\rho(E - E^*)}{\rho(E)} = 3 \cdot 10^{13} \frac{3590}{5,03 \cdot 10^8} = 2,1 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}. \quad (5)$$

В примерах 5.29 и 5.30 одна и та же константа скорости рассчитана в классическом и квантовом вариантах теории Касселя, согласно в результатах вполне удовлетворительное.

### Статистический аспект теории активированного комплекса

**5.31. Задание:** оцените показатель степени температуры, входящей в предэкспоненциальный множитель основного уравнения теории активированного комплекса, при образовании линейного АК из атома и двухатомной молекулы



Учсть, что для статистических сумм поступательного и вращательного движений  $f_i$  показатель степени температуры равен  $1/2$  для каждой степени свободы, а для каждой колебательной степени свободы этот показатель равен  $\Theta$ . Причем  $\Theta$  изменяется от 0 до 1, при низких температурах  $\Theta = 0$ , при высоких  $\Theta = 1$ . Электронная сумма по состояниям, как правило, от температуры не зависит.

*Решение:* запишем выражение для предэкспоненциального множителя из основного уравнения теории активированного комплекса:

$$A \text{ (л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}\text{)} = \approx 10^3 N_A \frac{kT}{h} \frac{Q_{ABC}^*}{Q_A Q_{BC}}. \quad (1)$$

Появление множителя  $(10^3 N_A)$  связано с переходом от размерности в системе СИ [ $m^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ] к [ $л \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ]. Выразим  $Q_i$  через  $T$  и  $\Theta$ :

$$Q_A = f_{\pi}^3 \sim (T^{1/2})^3 = T^{3/2}, \quad (2)$$

$$Q_{BC} = f_{\pi}^3 f_{\text{вр}}^2 f_{\text{кол}} \sim T^{3/2} (T^{1/2})^2 T^{\Theta} = T^{5/2 + \Theta}, \quad (3)$$

$$Q_{AK} = f_{\text{п}}^3 f_{\text{вр}}^2 f_{\text{кол}}^3 \sim T^{3/2} T(T^\Theta)^3 = T^{5/2+3\Theta}. \quad (4)$$

Отметим, что у активированного комплекса на одну колебательную степень свободы меньше, чем у обычной молекулы, поскольку она заменяется на поступательное движение АК вдоль пути реакции, что приводит к появлению в основном уравнении ТАК множителя  $\frac{kT}{h}$ . Подставляем выражения для статистических сумм (2)–(4) в уравнение (1)

$$A = \approx 10^3 N_A \frac{kT}{h} \frac{Q_{ABC}^*}{Q_A Q_{BC}} \sim T \frac{T^{5/2+3\Theta}}{T^{3/2} T^{5/2+\Theta}} = T^{-1/2+2\Theta}. \quad (5)$$

При низких температурах, когда  $\frac{hv}{kT} \gg 1$ ,  $\Theta = 0$ , т.е. колебательная статистическая сумма равна 1, следовательно,  $A \sim T^{-1/2}$ . При высоких  $T$ , когда  $\frac{hv}{kT} \ll 1$ ,  $\Theta = 1$ ,  $A \sim T^{-3/2}$ .

**5.32. Задание:** покажите, какой вид имеет температурная зависимость константы скорости для реакции между двумя двухатомными молекулами с образованием нелинейного комплекса при низких и высоких температурах. Получите соотношение между истинной и опытной (аррениусовской) энергиями активации для этой реакции в обоих случаях.

**Решение:** основное уравнение теории активированного комплекса имеет вид

$$k = \approx \frac{kT}{h} \frac{Q^*}{Q_{AB} Q_{CD}} e^{-\frac{E_0}{RT}}; \quad (1)$$

$$Q_{AB} = f_{\text{п}}^3 f_{\text{вр}}^2 f_{\text{кол}} \sim T^{3/2} T T^\Theta = T^{5/2+\Theta}, \quad Q_{CD} \sim T^{5/2+\Theta};$$

$$Q_{AK}^* = f_{\text{п}}^3 f_{\text{вр}}^2 f_{\text{кол}}^5 \sim T^{3/2} T^{3/2} T^{5\Theta} = T^{3+5\Theta};$$

$$k \sim T \frac{T^{3+5\Theta}}{T^{5/2+\Theta} T^{5/2+\Theta}} e^{-\frac{E_0}{RT}} = T^{-1+3\Theta} e^{-\frac{E_0}{RT}}. \quad (2)$$

При низких температурах

$$\Theta = 0, \quad k \sim T^{-1} e^{-\frac{E_0}{RT}}. \quad (3)$$

При высоких температурах

$$\Theta = 1, \quad k \sim T^2 e^{-\frac{E_0}{RT}}. \quad (4)$$

Для установления количественного соотношения между опытной и истинной энергиями активации проводится стандартная операция: последовательное логарифмирование и дифференци-

рование уравнения Аррениуса  $k = A e^{-\frac{E_0}{RT}}$  и полученных выше в рамках теории активированного комплекса зависимостей  $k$  от  $T$ .

Так, при низких температурах  $k \sim T^{-1} e^{-\frac{E_0}{RT}}$ ,  $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} = \frac{E_0 - RT}{RT^2}$ . В этом случае

$$E_a = E_0 - RT \quad \text{или} \quad E_0 = E_a + RT. \quad (5)$$

При высоких температурах  $k \sim T^2 e^{-\frac{E_0}{RT}}$ , следовательно,

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{2}{T} + \frac{E_0}{RT^2} = \frac{E_0 + 2RT}{RT^2} = \frac{E_a}{RT^2}.$$

В этом случае

$$E_a = E_0 + 2RT \quad \text{или} \quad E_0 = E_a - 2RT. \quad (6)$$

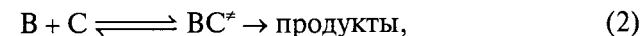
**5.33. Задание:** оцените значение стерического множителя в рамках статистического аспекта теории активированного комплекса для реакции между атомом и двухатомной молекулой с образованием:

- нелинейного активированного комплекса;
- линейного активированного комплекса (АК).

**Решение:** качественная оценка стерического множителя состоит в следующем. Молекулярную сумму по состояниям приближенно можно записать через произведение определенного числа множителей для каждого вида энергии:

$$Q = f_{\text{п}}^t f_{\text{вр}}^r f_{\text{кол}}^v, \quad (1)$$

где  $f_i$  — вклад в статсумму одной степени свободы каждого вида энергии — поступательной, вращательной, колебательной;  $t$ ,  $r$ ,  $v$  — числа соответствующих степеней свободы. Полагают, что значения  $f_i$  примерно равны для исходных веществ и активированного комплекса, кроме того принимают, что  $E_0 \approx E_a$ . Для реакции между двумя атомами



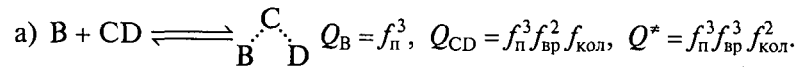
когда очевидно предположить, что стерический множитель  $P$  равен 1, предэкспоненциальный множитель имеет вид

$$A_1 = \approx \frac{kT}{h} \frac{Q^*}{Q_B Q_C}. \quad (3)$$

Для атомов статистические суммы равны  $Q_B = f_{\text{п}}^3$  и  $Q_C = f_{\text{п}}^3$ . Для активированного комплекса  $Q^* = f_{\text{п}}^3 f_{\text{вр}}^2$ , так как АК имеет на одну колебательную степень свободы меньше, чем обычная молекула BC. Подстановка значений  $Q_i$  в выражение (3) позволяет оценить  $A_1$ :

$$A_1 \approx \frac{kT}{h} \frac{f_{\text{п}}^3 f_{\text{вр}}^2}{f_{\text{п}}^3 f_{\text{п}}^3} = \frac{kT}{h} \frac{f_{\text{вр}}^2}{f_{\text{п}}^3} \quad (4)$$

Теперь рассмотрим указанные в условии реакции.

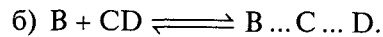


Аналогичным образом оцениваем значение предэкспоненциального множителя  $A_2$

$$A_2 \approx \frac{kT}{h} \frac{Q^*}{Q_B Q_{CD}} \approx \frac{kT}{h} \frac{f_{\text{п}}^3 f_{\text{вр}}^2 f_{\text{кол}}^2}{f_{\text{п}}^3 f_{\text{п}}^3 f_{\text{вр}}^2 f_{\text{кол}}^1} = \frac{kT}{h} \frac{f_{\text{вр}} f_{\text{кол}}}{f_{\text{п}}^3} \quad (5)$$

Теперь находим стерический множитель путем сравнения двух предэкспоненциальных множителей  $A_2$  и  $A_1$ :

$$P = \frac{A_2}{A_1} = \frac{f_{\text{вр}} f_{\text{кол}} f_{\text{п}}^3}{f_{\text{п}}^3 f_{\text{вр}}^2} = \frac{f_{\text{кол}}}{f_{\text{вр}}} \quad (6)$$



$$Q_B = f_{\text{п}}^3, \quad Q_{CD} = f_{\text{п}}^3 f_{\text{вр}}^2 f_{\text{кол}} \quad \text{и} \quad Q^* = f_{\text{п}}^3 f_{\text{вр}}^2 f_{\text{кол}}^3;$$

$$A_2 \approx \frac{kT}{h} \frac{f_{\text{п}}^3 f_{\text{вр}}^2 f_{\text{кол}}^3}{f_{\text{п}}^3 f_{\text{п}}^3 f_{\text{вр}}^2 f_{\text{кол}}^1} = \frac{kT}{h} \frac{f_{\text{кол}}^2}{f_{\text{п}}^3} \quad (7)$$

$$P = \frac{A_2}{A_1} = \frac{f_{\text{кол}}^2 f_{\text{п}}^3}{f_{\text{п}}^3 f_{\text{вр}}^2} = \left( \frac{f_{\text{кол}}}{f_{\text{вр}}} \right)^2 \quad (8)$$

При невысоких температурах величина отношения  $\frac{f_{\text{кол}}}{f_{\text{вр}}}$  находится в пределах  $10^{-1} - 10^{-2}$ , поскольку  $f_{\text{кол}} \rightarrow 1$ , а  $f_{\text{вр}}$  изменяется от 10 до 100. Таким образом, в данном примере численные значения стерического множителя могут находиться в следующих пределах:

а)  $P = 10^{-1} - 10^{-2}$ ; б)  $P = 10^{-2} - 10^{-4}$ .

**5.34. Задание:** покажите, что для реакции взаимодействия двух атомов с образованием двухатомного активированного комплекса выражение для предэкспоненциального множителя, получаемое в рамках теории активированного комплекса, совпадает с его значением в теории активных соударений.

**Решение:**  $B + C \rightleftharpoons B \dots C \rightarrow BC.$

Предэкспоненциальный множитель основного уравнения для константы скорости в статистическом аспекте теории активированного комплекса равен

$$A = \varpi \frac{kT}{h} \frac{Q^*}{Q_B Q_C} \quad (1)$$

Как показано выше, для атомов статистические суммы имеют простой вид:

$$Q_B = q_e q_{\text{п}} = g_{0(B)} \frac{(2\pi m_B kT)^{3/2}}{h^3} \quad \text{и} \quad Q_C = g_{0(C)} \frac{(2\pi m_C kT)^{3/2}}{h^3},$$

где  $g_0$  — вырожденность основного электронного уровня;  $m_B, m_C$  — абсолютные массы атомов.

Для активированного двухатомного комплекса  $Q^* = q_e q_{\text{п}} q_{\text{вр}}$ , так как в этом случае отсутствует колебательное движение, поскольку единственная колебательная степень свободы заменяется на поступательное движение АК вдоль пути реакции. Вращательная сумма по состояниям равна

$$q_{\text{вр}} = \frac{8\pi^2 I^* kT}{\sigma h^2} \quad (2)$$

где  $I^*$  — момент инерции АК,  $I^* = \mu d_{BC}^2 = \frac{m_B m_C}{m_B + m_C} d_{BC}^2$  ( $\mu$  — приведенная масса);  $\sigma$  — число симметрии, равное в данном случае 1;  $d_{BC}^2$  — диаметр АК.

Статистическая сумма для АК принимает вид

$$Q^* = g_{0(BC^*)} \frac{[2\pi(m_B + m_C)kT]^{3/2}}{h^3} \frac{8\pi^2 I^* kT}{\sigma h^2} \quad (3)$$

Подставляя полученные выражения для статистических сумм в уравнение (1), после несложных преобразований получим

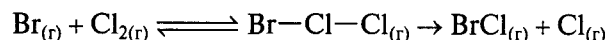
$$A = \varpi \frac{g_0^*}{g_{0(B)} g_{0(C)}} d_{BC}^2 \left[ 8\pi RT \left( \frac{1}{M_B} + \frac{1}{M_C} \right) \right]^{1/2} \quad (4)$$

Если принять, что  $P = \varpi \frac{g_0^*}{g_{0(B)} g_{0(C)}}$ , то получим уравнение, идентичное по форме полученному в рамках теории активных столкновений

$$A = P d_{BC}^2 \left[ 8\pi RT \left( \frac{1}{M_B} + \frac{1}{M_C} \right) \right]^{1/2} \quad (5)$$

Следует обратить внимание на то, что диаметр активированного комплекса  $d_{BC}^*$ , входящий в формулу (4), по физическому смыслу отличается от эффективного (газокинетического) диаметра столкновений  $d_{BC}$  в теории активных столкновений.

5.35\*. *Задание:* вычислите значение предэкспоненциального множителя при температуре 298 К для реакции



с помощью теории активированного комплекса, используя следующие данные: для активированного комплекса (АК), который имеет линейное строение, момент инерции,  $I = 1,14 \cdot 10^{-44}$  кг · м<sup>2</sup>, частоты колебаний  $\omega_1 = 190$  см<sup>-1</sup>,  $\omega_2 = 110$  см<sup>-1</sup> ( $g_2 = 2$ ) и  $g_0 = 4$ ; для Cl<sub>2</sub>:  $I = 1,15 \cdot 10^{-45}$  кг · м<sup>2</sup>,  $\omega_1 = 550$  см<sup>-1</sup> и  $g_0 = 1$ ; для Br<sub>r</sub>  $g_0 = 4$ , где  $g_0$  — вырожденность основного электронного состояния.

*Решение:* в статистическом аспекте теории активированного комплекса выражение для константы скорости имеет вид

$$k = \kappa \frac{kT}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_A Q_B} e^{-\frac{E_0}{RT}}, \quad (1)$$

т.е. предэкспоненциальный множитель

$$A = \kappa \frac{kT}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_A Q_B}, \quad (2)$$

где  $Q_i$  — молекулярные суммы по состояниям, выраженные обычно через статистические суммы по видам энергии, отнесенные к единице объема,

$$Q = q_{\bar{e}} q_{\pi} q_{\text{вр}} q_{\text{кол}}. \quad (3)$$

Расчет проведем по формулам из аппарата статистической термодинамики в системе СИ

$$q_{\pi(\text{Br})} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V = 6,91 \cdot 10^{32}, \text{ как показано ниже}$$

$$q_{\pi(\text{Br})} = \frac{\left[ 2 \cdot 3,14 \left( \frac{79,90 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}} \right) \right]^{3/2}}{(6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с})^3} \times$$

$$\times \frac{\left[ (1,381 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1})(298 \text{ К}) \left( \frac{1 \text{ кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2}}{1 \text{ Дж}} \right) \right]^{3/2}}{(1 \text{ кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2} / 1 \text{ Дж})^3} (1 \text{ м}^3);$$

$$q_{\pi(\text{Br}_2)} = \frac{\left[ 2 \cdot 3,14 \left( \frac{70,91 \cdot 10^{-3}}{6,022 \cdot 10^{23}} \right) (1,381 \cdot 10^{-23} \cdot 298) \right]^{3/2}}{(6,626 \cdot 10^{-34})^3} = 5,78 \cdot 10^{32},$$

$$q_{\pi(\text{АК})} = \frac{\left[ 2 \cdot 3,14 \left( \frac{150,81 \cdot 10^{-3}}{6,022 \cdot 10^{23}} \right) (1,381 \cdot 10^{-23} \cdot 298) \right]^{3/2}}{(6,626 \cdot 10^{-34})^3} = 1,79 \cdot 10^{33}$$

$$q_{\text{вр}(\text{Cl}_2)} = \frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2} =$$

$$= \frac{8(3,14)^2 (1,15 \cdot 10^{-45} \text{ кг} \cdot \text{м}^2) (1,381 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}) (298 \text{ К})}{(6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с})^2 2[(1 \text{ кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2}) / (1 \text{ Дж})]} = 426;$$

$$q_{\text{вр}(\text{АК})} = \frac{8(3,14)^2 \cdot 1,14 \cdot 10^{-44} \cdot 1,381 \cdot 10^{-23} \cdot 298}{1 \cdot (6,626 \cdot 10^{-34})^2} = 8429;$$

$$q_{\text{кол}} = (1 - e^{-x})^{-1} \text{ — статистическая сумма, приходящаяся на одну колебательную степень свободы, где } x = 1,4388 \frac{\omega}{T}, x_{\text{Cl}_2} = 1,4388 \frac{\omega}{T} = \frac{1,4388 \cdot 550}{298} = 2,65; q_{\text{кол}(\text{Cl}_2)} = (1 - e^{-2,65})^{-1} = 1,08;$$

$$x_{\text{АК}_1} = \frac{1,4388 \cdot 190}{298} = 0,92; x_{\text{АК}_2} = \frac{1,4388 \cdot 110}{298} = 0,53;$$

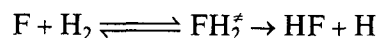
$$q_{\text{кол}(\text{АК})} = (1 - e^{-0,92})^{-1} (1 - e^{-0,53})^{-2} = 9,82; Q_{\text{Br}} = q_{\bar{e}} q_{\pi} = 4 \cdot 6,91 \cdot 10^{32} = 2,76 \cdot 10^{33}; Q_{\text{Cl}_2} = q_{\bar{e}} q_{\pi} q_{\text{вр}} q_{\text{кол}} = 1 \cdot 5,78 \cdot 10^{32} \cdot 426 \cdot 1,08 = 2,66 \cdot 10^{35}; Q_{\text{АК}} = q_{\bar{e}} q_{\pi} q_{\text{вр}} q_{\text{кол}} = 4 \cdot 1,79 \cdot 10^{33} \cdot 8429 \cdot 9,82 = 5,93 \cdot 10^{38}.$$

Константу скорости бимолекулярной реакции обычно выражают в единицах л · моль<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup>, поскольку размерность предэкспоненциального множителя  $A$  идентична размерности константы скорости  $[A] = [k]$ , следовательно, для численного расчета  $A$  в системе СИ необходимо выражение (2) умножить на  $N_A \cdot 10^3$  (объем в м<sup>3</sup> переводим в л), а в системе СГС это же выражение (2) умножить на  $N_A \cdot 10^{-3}$  (объем в см<sup>3</sup> переводим в л).

$$A = \kappa \frac{kT}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_A Q_B} 10^3 N_A = \kappa 10^3 \frac{6,022 \cdot 10^{23}}{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}} \times \left[ \frac{(1,381 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1})(298 \text{ К})}{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}} \right] \frac{5,93 \cdot 10^{38}}{2,76 \cdot 10^{33} \cdot 2,66 \cdot 10^{35}} = 3,03 \cdot 10^9 \kappa \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Этот результат находится в хорошем согласии с экспериментальным значением  $A_{\text{оп}} = (4,5 \pm 2,0) 10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} = (4,5 \pm 2,0) \times 10^{12} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

5.36\*. Задание: рассчитайте константу скорости реакции



с помощью теории активированного комплекса при температуре 300 К на основании следующих данных:

а) для активированного комплекса (АК), имеющего линейное строение, момент инерции  $I$  равен  $10,87 \cdot 10^{-47}$  кг·м<sup>2</sup>, частоты колебаний  $\nu_1 = 2,147 \cdot 10^{13}$  с<sup>-1</sup>,  $\nu_2 = 1,226 \cdot 10^{14}$  с<sup>-1</sup> (2),  $g_0 = 2$ ;

б) для  $\text{H}_2$ : момент инерции равен  $4,6 \cdot 10^{-48}$  кг·м<sup>2</sup>, частота колебаний  $\nu = 1,392 \cdot 10^{14}$  с<sup>-1</sup>,  $g_0 = 1$ ; для F  $g_0 = 2$ ;

в) трансмиссионный коэффициент  $\alpha = 1$ . Разность нулевых уровней энергии в исходном и активированном состояниях равна  $9,82$  кДж·моль<sup>-1</sup>.

Решение: используем, как и в примере 5.35, основное уравнение теории активированного комплекса для константы скорости

$$k = \alpha \frac{kT}{h} \frac{Q^*}{Q_{\text{F}} Q_{\text{H}_2}} e^{-\frac{E_0}{RT}} \quad (1)$$

Запишем выражения для статистических сумм, отнесенных к единице объема, каждого из участников реакции

$$Q_{\text{F}} = q_{\bar{e}} q_{\text{n}} = g_{0(\text{F})} \frac{(2\pi m_{\text{F}} kT)^{3/2}}{h^3}; \quad (2)$$

$$Q_{\text{H}_2} = q_{\bar{e}} q_{\text{n}} q_{\text{вр}} q_{\text{кол}} = g_{0(\text{H}_2)} \frac{(2\pi m_{\text{H}_2} kT)^{3/2}}{h^3} \frac{8\pi^2 I_{\text{H}_2} kT}{\sigma_{\text{H}_2} h^2} \left(1 - e^{-\frac{h\nu_{\text{H}_2}}{kT}}\right)^{-1}; \quad (3)$$

$$Q_{\text{FH}_2^*} = q_{\bar{e}} q_{\text{n}} q_{\text{вр}} q_{\text{кол}} = g_{0(*)} \frac{(2\pi m^* kT)^{3/2}}{h^3} \frac{8\pi^2 I_* kT}{\sigma_* h^2} \prod_{i=1}^3 \left(1 - e^{-\frac{h\nu_{i2}}{kT}}\right)^{-1}. \quad (4)$$

Подставляя выражения (2)–(4) в уравнение (1), после несложных преобразований при расчете на 1 моль получим

$$k = \frac{kT}{h} \frac{g_{0,*}}{g_{0(\text{F})} g_{0(\text{H}_2)}} \frac{h^3 N_{\text{A}}}{(2\pi kT)^{3/2}} \left(\frac{m_*}{m_{\text{F}} m_{\text{H}_2}}\right)^{3/2} \frac{I_*}{I_{\text{H}_2}} \frac{\sigma_{\text{H}_2}}{\sigma_*} \times \frac{1 - \exp(-h\nu_{\text{H}_2}/kT)}{\prod_{i=1}^3 [1 - \exp(-h\nu_{i*}/kT)]} e^{-\frac{E_0}{RT}} = \frac{g_{0,*}}{g_{0(\text{F})} g_{0(\text{H}_2)}} \frac{h^2 N_{\text{A}}}{(2\pi)^{3/2} (kT)^{1/2}} \times \left(\frac{m_*}{m_{\text{F}} m_{\text{H}_2}}\right)^{3/2} \frac{I_*}{I_{\text{H}_2}} \frac{\sigma_{\text{H}_2}}{\sigma_*} \frac{1 - \exp(-h\nu_{\text{H}_2}/kT)}{\prod_{i=1}^3 [1 - \exp(-h\nu_{i*}/kT)]} e^{-\frac{E_0}{RT}}. \quad (5)$$

Вначале оценим вклад колебательных сумм по состояниям.

$$1 - \exp(-h\nu_{\text{H}_2}/kT) = 1 - \exp\left[-\frac{6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 1,392 \cdot 10^{14}}{1,381 \cdot 10^{-23} \cdot 300}\right] = 1 - e^{-22,26} = 1 - 2,15 \cdot 10^{-10} \approx 1.$$

$\prod_{i=1}^3 [1 - \exp(-h\nu_{i*}/kT)] \approx 1$ . С учетом полученных результатов и замены абсолютных масс на молярные величины  $m_i = \frac{M_i}{N_{\text{A}}}$  уравнение (5) примет вид

$$k = (N_{\text{A}})^{5/2} \frac{g_{0(*)}}{g_{0(\text{F})} g_{0(\text{H}_2)}} \frac{h^2}{(2\pi)^{3/2} (kT)^{1/2}} \left(\frac{M_*}{M_{\text{F}} M_{\text{H}_2}}\right)^{3/2} \frac{I_*}{I_{\text{H}_2}} \frac{\sigma_{\text{H}_2}}{\sigma_*} e^{-\frac{E_0}{RT}}. \quad (6)$$

После подстановки численных значений получим окончательный результат

$$k = (6,022 \cdot 10^{23})^{5/2} \frac{2}{1 \cdot 2} \frac{(6,626 \cdot 10^{-34})^2}{(2 \cdot 3,14)^{3/2} (1,381 \cdot 10^{-23} \cdot 300)^{1/2}} \times \left(\frac{21}{19 \cdot 2 \cdot 10^{-3}}\right)^{3/2} \frac{10,87 \cdot 10^{-47}}{4,6 \cdot 10^{-48}} \frac{2}{1} e^{\frac{-9820}{8,314 \cdot 300}} = 1,46 \cdot 10^6 \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} = 1,46 \cdot 10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} = 1,46 \cdot 10^{12} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

5.37\*. Для реакции  $\text{H} + \text{HBr} \rightleftharpoons \text{H} \dots \text{H} \dots \text{Br} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br}$  известны следующие данные: активированный комплекс линейного строения характеризуется межъядерными расстояниями  $r_{\text{H} \dots \text{H}} = 1 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{H} \dots \text{Br}} = 1,56 \text{ \AA}$ , имеет три частоты колебаний  $\omega_1 = 460 \text{ см}^{-1}$  (2),  $\omega_2 = 2340 \text{ см}^{-1}$ ,  $g_0 = 1$ . Для молекулы HBr  $r_{\text{HBr}} = 1,42 \text{ \AA}$ , частота колебаний  $\omega = 2650 \text{ см}^{-1}$ ,  $g_0 = 1$ ; для атома водорода  $g_0 = 1$ . Полагают, что трансмиссионный коэффициент  $\alpha$  равен 1.

Задание: а) найдите значение предэкспоненциального множителя в уравнении для константы скорости этой реакции при 500 К; б) на основании значения опытной энергии активации  $E_a = 4,6$  кДж·моль<sup>-1</sup> оцените истинную энергию активации в рамках теории активированного комплекса и вычислите константу скорости реакции при температуре 500 К.

Решение: а) предэкспоненциальный множитель из основного уравнения ТАК равен

$$A = \alpha \frac{kT}{h} \frac{Q^*}{Q_{\text{H}} Q_{\text{HBr}}}. \quad (1)$$

Расчет проведем в системе СИ, используя известные формулы статистической термодинамики, в расчете на 1 м<sup>3</sup> и на 1 моль.

$$q_{п(Н)} = \frac{(2\pi m_H kT)^{3/2}}{h^3} =$$

$$= \frac{[2 \cdot 3,14 \cdot 1 \cdot 10^{-3} / (6,022 \cdot 10^{23}) \cdot 1,381 \cdot 10^{-23} \cdot 500]^{3/2}}{(6,626 \cdot 10^{-34})^3} = 2,13 \cdot 10^{30};$$

$$q_{п(НВr)} = \frac{[2 \cdot 3,14 \cdot 80,9 \cdot 10^{-3} / (6,022 \cdot 10^{23}) \cdot 1,381 \cdot 10^{-23} \cdot 500]^{3/2}}{(6,626 \cdot 10^{-34})^3} =$$

$$= 1,53 \cdot 10^{33};$$

$$q_{п(АК)} = \frac{[2 \cdot 3,14 \cdot 81,9 \cdot 10^{-3} / (6,022 \cdot 10^{23}) \cdot 1,381 \cdot 10^{-23} \cdot 500]^{3/2}}{(6,626 \cdot 10^{-34})^3} =$$

$$= 1,56 \cdot 10^{33};$$

$$q_{вр(НВr)} = \frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2}; \quad I_{НВr} = \frac{M_1 M_2 r_{12}^2}{(M_1 + M_2) N_A}$$

$$= \frac{1 \cdot 79,9 \cdot 10^{-3} \cdot 1,42^2 \cdot 10^{-20}}{80,9 \cdot 6,022 \cdot 10^{23}} = 3,31 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2;$$

$$q_{вр(НВr)} = \frac{8 \cdot 3,14^2 \cdot 3,3 \cdot 10^{-47} \cdot 1,381 \cdot 10^{-23} \cdot 500}{1(6,626 \cdot 10^{-34})^2} = 41,0;$$

$$I_{АК} = \frac{1}{m_1 + m_2 + m_3} (m_1 m_2 r_{12}^2 + m_2 m_3 r_{23}^2 + m_1 m_3 r_{13}^2) =$$

$$= \frac{10^{-3} \cdot 10^{-20} [1 \cdot 1 \cdot 1^2 + 1 \cdot 1,79(1,56)^2 + 1 \cdot 79,9(2,56)^2]}{81,9 \cdot 6,022 \cdot 10^{23}} =$$

$$= 1,46 \cdot 10^{-46} \text{ кг} \cdot \text{м}^2;$$

$$q_{вр(АК)} = \frac{8 \cdot 3,14^2 \cdot 1,458 \cdot 10^{-46} \cdot 1,381 \cdot 10^{-23} \cdot 500}{1(6,626 \cdot 10^{-34})^2} = 181,0;$$

$$q_{кол(НВr)} = (1 - e^{-x})^{-1}, \text{ где } x = \frac{hc\omega}{kT} = 1,439 \frac{\omega}{T}, \text{ если } \omega \text{ в см}^{-1},$$

$$x_{НВr} = 1,439 \cdot \frac{2650}{500} = 7,63;$$

$$q_{кол(НВr)} = (1 - e^{-7,63})^{-1} = (1 - 4,84 \cdot 10^{-4})^{-1} \approx 1,0;$$

$$x_{АК1} = \frac{1,439 \cdot 460}{500} = 1,32;$$

$$x_{АК2} = \frac{1,439 \cdot 2340}{500} = 6,73; \quad q_{кол(АК)} = (1 - e^{-1,32})^{-2} (1 - e^{-6,73})^{-1} = 1,86.$$

Теперь найдем молекулярные статистические суммы по всем видам энергии.

$$Q_H = q_e q_n = 2,13 \cdot 10^{30}, \quad Q_{НВr} = q_e q_n q_{вр} q_{кол} = 1,53 \cdot 10^{33} \cdot 41,0 =$$

$$= 6,27 \cdot 10^{34}, \quad Q_{АК} = 1,53 \cdot 10^{33} \cdot 181,0 \cdot 1,86 = 5,25 \cdot 10^{35}.$$

Подставляя рассчитанные значения  $Q_i$  в (1), находим искомое значение предэкспоненциального множителя в (л · моль<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup>), вводя коэффициент  $10^3 N_A$ :

$$A = 10^3 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \frac{1,381 \cdot 10^{-23} \cdot 500}{6,626 \cdot 10^{-34}} \left( \frac{5,25 \cdot 10^{35}}{2,13 \cdot 10^{30} \cdot 6,27 \cdot 10^{34}} \right) =$$

$$= 2,5 \cdot 10^{10} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Полученный результат находится в хорошем согласии с опытным значением  $A_{оп} = 1,3 \cdot 10^{10} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} = 1,3 \cdot 10^{13} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ;

б) для оценки истинной энергии активации найдем температурную зависимость константы скорости этой реакции (см. примеры 5.31 и 5.32)

$$k = \alpha \frac{kT}{h} \frac{Q^*}{Q_H Q_{НВr}} e^{-\frac{E_0}{RT}}; \quad (2)$$

$$Q_H \sim T^{3/2}, \quad Q_{НВr} \sim T^{3/2} T T^0 = T^{5/2+\theta}, \quad Q_{АК} \sim T^{3/2} T (T^0)^3 = T^{5/2+3\theta};$$

$$k \sim T \frac{T^{5/2+3\theta}}{T^{3/2} T^{5/2+\theta}} = T^{-1/2+2\theta} e^{-\frac{E_0}{RT}}. \quad (3)$$

Выше было показано, что при температуре 500 К колебательная статсумма близка к 1, поэтому  $\theta = 0$ , следовательно,

$$k \sim T^{-1/2} e^{-\frac{E_0}{RT}}. \quad (4)$$

Далее проводим стандартный прием: последовательное логарифмирование и дифференцирование данного уравнения и уравнения Аррениуса по температуре, затем сравниваем результаты

$$\frac{d \ln k}{dT} = -\frac{1}{2T} + \frac{E_0}{RT^2} = \frac{E_0 - 1/2RT}{RT^2} = \frac{E_a}{RT^2}. \quad (5)$$

Видно, что

$$E_a = E_0 - \frac{1}{2} RT$$

или

$$E_0 = E_a + \frac{1}{2} RT =$$

$$= 4,6 + \frac{1}{2} 8,314 \cdot 500 \cdot 10^{-3} = 6,68 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Подставляя найденное значение  $E_0$  в основное уравнение ТАК (2), находим константу скорости этой реакции при 500К:

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_H Q_{HB}} e^{-\frac{E_0}{RT}} = A e^{-\frac{E_0}{RT}} = 2,5 \cdot 10^{10} \cdot e^{-\frac{6680}{8,314 \cdot 500}} = 5 \cdot 10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

### Термодинамический аспект теории активированного комплекса

**5.38. Задание:** установите с помощью теории активированного комплекса для реакции в газовой фазе при постоянном давлении между двумя реагентами А и В:

а) соотношение между стандартной энтальпией активации  $\Delta H_\ddagger^0$  и опытной энергией активации  $E_a$ ;

б) выражение для частотного фактора уравнения Аррениуса;

в) выражение для стандартной энтропии активации  $\Delta S_\ddagger^0$ . Покажите связь между  $\Delta S_c^\ddagger$  и  $\Delta S_p^\ddagger$ . Трансмиссионный коэффициент  $\alpha$  считать равным 1.

**Решение:** а) запишем уравнения для константы скорости реакции (в единицах концентрации) в теории активированного комплекса

$$k = \frac{k_B T}{h} K_c^\ddagger \quad (1)$$

и, согласно Аррениусу,

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}. \quad (2)$$

Дифференцируя по температуре соотношения (1) и (2), получим

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{d \ln K_c^\ddagger}{dT}; \quad (3)$$

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}. \quad (4)$$

Для газовой фазы (стандартное состояние  $p^0 = 1 \text{ атм} \approx 1 \text{ бар}$ )

$$\Delta G_\ddagger^0 = -RT \ln K_p^\ddagger. \quad (5)$$

С другой стороны, известно, что  $K_c = (RT)^{-\Delta \nu^\ddagger} K_p$ , где  $\Delta \nu^\ddagger$  — изменение числа моль в реакции образования активированного ком-

плекса из исходных веществ. В данном случае  $\Delta \nu^\ddagger = 1 - 2 = -1$ , следовательно,

$$K_c^\ddagger = K_p^\ddagger (RT). \quad (6)$$

Согласно уравнению изобары Вант-Гоффа при постоянном давлении

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H_\ddagger^0}{RT^2}. \quad (7)$$

Подставляя выражения (6) и (7) в формулу (3), получаем

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{1}{T} + \frac{\Delta H_\ddagger^0}{RT^2} = \frac{\Delta H_\ddagger^0 + 2RT}{RT^2}. \quad (8)$$

Сравнение правых частей уравнений (8) и (4) позволяет установить искомое соотношение между  $\Delta H_\ddagger^0$  и  $E_a$ . В данном случае

$$E_a = \Delta H_\ddagger^0 + 2RT \text{ или } \Delta H_\ddagger^0 = E_a - 2RT \quad (9)$$

и в общем случае, если молекулярность реакции в газовой фазе равна  $n$ ,

$$E_a = \Delta H_\ddagger^0 + nRT \text{ и } \Delta H_\ddagger^0 = E_a - nRT; \quad (9a)$$

б) подстановка соотношений (6) и (5) в формулу (1) дает

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{RT}{p^0} e^{-\frac{\Delta G_\ddagger^0}{RT}}. \quad (10)$$

Поскольку  $\Delta G_\ddagger^0 = \Delta H_\ddagger^0 - T\Delta S_\ddagger^0$ , получаем из (10) с учетом (9)

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{RT}{p^0} e^{\frac{\Delta S_\ddagger^0}{R}} e^{-\frac{\Delta H_\ddagger^0}{RT}} = \frac{k_B T}{h} \frac{RT}{p^0} e^2 e^{\Delta S_\ddagger^0/R} e^{-\frac{E_a}{RT}}. \quad (11)$$

Сравнение правых частей уравнений (11) и (2) дает искомое выражение для предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса

$$A = \frac{k_B T}{h} \frac{RT}{p^0} e^2 e^{\frac{\Delta S_\ddagger^0}{R}} \quad (12)$$

и в общем случае для молекулярности  $n$  в газовой фазе

$$A = \frac{k_B T}{h} \left( \frac{RT}{p^0} \right)^{n-1} e^n e^{\frac{\Delta S_\ddagger^0}{R}}; \quad (12a)$$



в) обозначив в формуле (10а) через  $B$  множитель  $\frac{k_B T}{h} \left(\frac{RT}{p^0}\right)^{n-1}$ , получим  $A = B e^n e^{\frac{\Delta S_p^\ddagger}{R}}$ , откуда искомое выражение для стандартной энтропии активации имеет вид

$$\Delta S_p^\ddagger = R \ln \frac{A}{B e^n} = R \left[ \ln \left( \frac{A}{B} - n \right) \right]. \quad (13)$$

В данном случае для бимолекулярной реакции в газовой фазе

$$\Delta S_p^\ddagger = R \left[ \ln \left( \frac{A}{B} - 2 \right) \right]. \quad (13a)$$

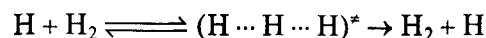
Следует обратить внимание, что в этом примере речь идет о стандартной энтропии активации с индексом  $p$  —  $\Delta S_p^\ddagger$ , поскольку выбрано стандартное состояние  $p^0 = 1$  атм. В случае выбора за стандартное состояние концентрации  $C^0$ , выражение для энтропии активации  $\Delta S_c^\ddagger$  при использовании известного соотношения из термодинамики имеет вид:

$$\Delta S_c^\ddagger = \Delta S_p^\ddagger + (n-1) R \ln \left( \frac{RT}{p^0} \right), \quad (14)$$

где  $n$  — число молекул, вступающих в реакцию образования активированного комплекса,  $p^0$  — стандартное давление, равное 1 атм. При выборе стандартного состояния  $C^0 = 1$  моль/л, значение  $R$  под логарифмом будет равно  $0,082$  л · атм · К<sup>-1</sup> · моль<sup>-1</sup>; если  $C^0 = 1$  моль · см<sup>-3</sup>, в этом случае  $R$  под логарифмом равно  $82$  см<sup>3</sup> × атм · К<sup>-1</sup> · моль<sup>-1</sup>. В обоих случаях  $R$  перед логарифмом имеет размерность энтропии, в системе СИ:  $[R] = \text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ . В данном случае  $n = 2$  и уравнение (14) с учетом (13а) принимает окончательный вид:

$$\Delta S_c^\ddagger = R \left[ \ln \left( \frac{A}{B} \right) - 2 \right] + R \ln \left( \frac{RT}{p^0} \right). \quad (14a)$$

**5.39.** Для элементарной бимолекулярной реакции взаимодействия атома с молекулой водорода



получены опытные значения предэкспоненциального множителя  $A = 1,5 \cdot 10^{10}$  (л · моль<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup>) и энергии активации  $E_a = 23$  кДж · моль<sup>-1</sup>.

**Задание:** рассчитайте с помощью теории активированного комплекса при 298 К:

- энтальпию активации  $\Delta H^\ddagger$ ;
- энтропию активации  $\Delta S_p^\ddagger$  и  $\Delta S_c^\ddagger$ ;

- энергию Гибса активации  $\Delta G^\ddagger$ ;
- константу равновесия  $K^\ddagger$ ;
- стерический множитель  $P$ .

**Решение:** а)  $\Delta H^\ddagger = E_a - nRT$ ,  $n$  — молекулярность реакции, в данном случае  $n = 2$ ;

$$\Delta H^\ddagger = 23,0 - 2 \cdot 8,314 \cdot 298 \cdot 10^{-3} = 18,0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1};$$

$$\begin{aligned} \text{б) } \Delta S_p^\ddagger &= R \left[ \ln \left( \frac{A}{B} - 2 \right) \right], \text{ где } n = 2; B = \frac{kT}{h} \left( \frac{RT}{p^0} \right)^{n-1} = \frac{kT}{h} \frac{RT}{p^0} = \\ &= \frac{1,381 \cdot 10^{-23} \cdot 298}{6,626 \cdot 10^{-34}} \left( \frac{8,314 \cdot 298}{10^5} \right) = 1,54 \cdot 10^{11} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} = \\ &= 1,54 \cdot 10^{14} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}; \end{aligned}$$

$$\Delta S_p^\ddagger = 8,314 \left[ \ln \left( \frac{1,5 \cdot 10^{10}}{1,54 \cdot 10^{14}} \right) - 2 \right] = -93,4 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1};$$

$$\Delta S_c^\ddagger = \Delta S_p^\ddagger + (2-1) R \ln \left( \frac{RT}{p^0} \right) = -93,4 +$$

$$+ 8,314 \left[ 2,303 \lg \left( \frac{0,082 \cdot 298}{1 \text{ атм}} \right) \right] = -66,8 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1};$$

$$\text{в) } \Delta G_\ddagger^0 = \Delta H_\ddagger^0 - T \Delta S_p^\ddagger = 18,0 - 298(-93,4) \cdot 10^{-3} = 45,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1};$$

$$\begin{aligned} \text{г) } \Delta G_\ddagger^0 &= -RT \ln K^\ddagger; K^\ddagger = \exp \left[ -\frac{\Delta G_\ddagger^0}{RT} \right] = \exp \left[ -\frac{45,8 \cdot 10^3}{8,314 \cdot 298} \right] = \\ &= 9,24 \cdot 10^{-9}; \end{aligned}$$

$$\text{д) } P = \exp \left( \frac{\Delta S_c^\ddagger}{R} \right) = 3,24 \cdot 10^{-4}.$$

**5.40.** При изучении кинетики окисления инозитола ванадием (V) по реакции



были получены следующие значения опытной константы скорости при разных температурах:  $k_1 = 0,384 \cdot 10^{-4}$  с<sup>-1</sup> для температуры 308 К и  $k_2 = 0,996 \cdot 10^{-4}$  с<sup>-1</sup> для температуры 318 К.

**Задание:** используя теорию активированного комплекса, определите стандартные энтальпию и энтропию активации этой реакции при постоянной ионной силе раствора и начальных условиях:  $[\text{V(V)}]_0 = 2 \cdot 10^{-2}$  М;  $[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6]_0 = 0,3$  М;  $[\text{H}^+]_0 = 3$  М. Положим, что

искомые величины не зависят от температуры в указанном интервале.

*Решение:* напишем уравнение для константы скорости через  $\Delta H_{\ddagger}^0$  и  $\Delta S_{\ddagger}^0$ , полагая  $\alpha = 1$ :

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S_{\ddagger}^0}{R}} e^{-\frac{\Delta H_{\ddagger}^0}{RT}} \quad (1)$$

Зная значения  $k$  для двух температур, можно записать

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{k_B T_1/h}{k_B T_2/h} e^{\frac{\Delta S_{\ddagger}^0}{R}} e^{-\frac{\Delta H_{\ddagger}^0}{RT_1}} \quad (2)$$

откуда

$$\ln\left(\frac{k_1 T_2}{k_2 T_1}\right) = -\frac{\Delta H_{\ddagger}^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right), \quad (3)$$

следовательно

$$\Delta H_{\ddagger}^0 = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln\left(\frac{k_2 T_1}{k_1 T_2}\right) = \frac{8,314 \cdot 308 \cdot 318}{10} \times \\ \times \ln\left(\frac{0,996 \cdot 10^{-4} \cdot 308}{0,384 \cdot 10^{-4} \cdot 318}\right) = 74\,888 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

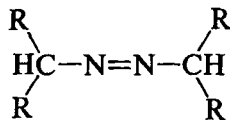
Энтропию активации находим из (1), используя полученное значение  $\Delta H_{\ddagger}^0$ ;

$$\Delta S_{\ddagger}^0 = R \ln\left(\frac{kh}{k_B T}\right) + \frac{\Delta H_{\ddagger}^0}{T}. \quad (4)$$

Для  $T_1 = 308$  К проведем численный расчет:

$$\Delta S_{\ddagger}^0 = 8,314 \cdot \ln\left(\frac{0,384 \cdot 10^{-4} \cdot 6,626 \cdot 10^{-34}}{1,381 \cdot 10^{-23} \cdot 308}\right) + \frac{74\,888}{308} = \\ = -86,57 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

**5.41.** Измерения скорости разложения в растворе диазосоединения



позволили получить при двух значениях температуры следующие данные:

	R	R'	T, K	$k \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$
1)	H	H	573	7,505
			560	2,653
2)	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	523	5,091
			495	0,528
3)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	383	2,360
			365	0,276
4)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	347	12,061
			335	2,950

*Задание:* вычислите в каждом случае значения:

- опытной энергии активации  $E_a$ ;
- частотного фактора  $A$ ;
- энтальпии активации  $\Delta H_{\ddagger}^0$ ;
- энтропии активации  $\Delta S_{\ddagger}^0$ .

Обсудите влияние различных заместителей на значения указанных выше величин.

*Решение:* а) энергию активации реакций (1)–(4) находим по уравнению Аррениуса для двух значений температуры:

$$\frac{k}{k'} = \exp\left[-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}\right)\right], \quad (1)$$

откуда

$$E_a = \frac{RTT'}{T' - T} \ln \frac{k'}{k}; \quad (1a)$$

б) предэкспоненциальный множитель  $A$  извлекаем из выражения для константы скорости, подставляя в уравнение Аррениуса найденное из выражения (1a) значение  $E_a$ :

$$\ln A = \ln k + \frac{E_a}{RT}; \quad (2)$$

в) в растворе за стандартное значение примем концентрацию  $c = 1$  М. В этом случае

$$\Delta F_{\ddagger}^0 = -RT \ln K_c^{\ddagger}. \quad (3)$$

Энтальпию активации находим аналогично примеру 5.38:

$$E_a = \Delta H_{\ddagger}^0 + RT \quad \text{или} \quad \Delta H_{\ddagger}^0 = E_a - RT; \quad (4)$$

г) подставляя выражение (4) в основное уравнение теории активированного комплекса, получим

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S_{\ddagger}^0}{R}} e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{или} \quad A = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S_{\ddagger}^0}{R}}, \quad (5)$$

откуда

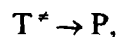
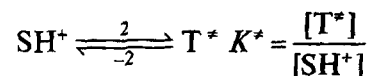
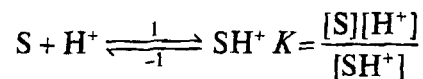
$$\Delta S_{\ddagger}^0 = R \left[ \ln \left( \frac{Ah}{kT} \right) - 1 \right]. \quad (6)$$

Результаты вычислений по формулам (1а), (2), (4), (6) представлены ниже:

R	R'	$E_a, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$A, \text{с}^{-1}$	$\Delta H_{\ddagger}^0, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\Delta S_{\ddagger}^0, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$
H	H	214,6	$2,1 \cdot 10^{16}$	210,0	54,4
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	175,3	$1,3 \cdot 10^{14}$	171,1	12,6
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	139,3	$1,9 \cdot 10^{15}$	136,4	37,7
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	114,2	$1,5 \cdot 10^{14}$	111,3	12,6

Отметим, что увеличение размеров заместителей сопровождается существенным уменьшением энергии и энтальпии активации. С другой стороны, идентичность заместителей (кроме водорода) приводит к понижению энтропии, что указывает на более упорядоченную структуру активированного комплекса в этих случаях.

**5.42\*.** Для реакции  $S + H^+ \rightarrow P$  был предложен следующий механизм



где  $T^*$  представляет собой активированный комплекс.

**Задание:** а) выразите начальную скорость образования продуктов в зависимости от начальной концентрации  $S_0$ ,  $H^+$  и констант равновесия (равновесие 1 устанавливается быстро);

б) при поддержании постоянной концентрации  $H^+$  константа скорости изменяется различным образом с температурой:

$$K \ll [H^+]$$

$T, \text{К}$ .....	283	288	293	298
$k \cdot 10^2, \text{мин}^{-1}$ .....	5,12	9,12	16,60	27,50

Найдите энергию активации  $E_{a(1)}$ ; стандартные энтальпию и энтропию активации при 298 К.

$$K \gg [H^+]$$

$T, \text{К}$ .....	283	288	293	298
$k \cdot 10^6, \text{мин}^{-1}$ .....	4,06	5,62	8,30	11,6

Найдите энергию активации  $E_{a(2)}$  и стандартную энтальпию реакции (-1) при температуре 298 К.

Решение: а)  $v_0 = \frac{k_B T}{h} [T^*] = \frac{k_B T}{h} K^* [SH^+]. \quad (1)$

Согласно уравнению материального баланса

$$[S]_0 = [S] + [SH^+] + [T^*] + [P]. \quad (2)$$

Учитывая, что в начальный момент времени концентрации продуктов  $[P]$  и активированного комплекса  $[T^*]$  малы, используя стадию 1, получим

$$[S]_0 \approx [S] + [SH^+] = [SH^+] \left[ 1 + \frac{K}{[H^+]} \right]. \quad (3)$$

Подставив  $[SH^+]$  из формулы (3) в уравнение (1), находим

$$v_0 = \frac{k_B T}{h} K^* \frac{[H^+]}{K + [H^+]} [S]_0; \quad (4)$$

б)  $K \ll [H^+]$ . Строя зависимость  $\ln k$  от  $\frac{1}{T}$ , получаем прямую линию, тангенс угла наклона которой равен  $-E_a/R$ :  $-9,5 \cdot 10^3 = -\frac{E_a}{R}$ , откуда  $E_{a(1)} = 78,98 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

При выполнении условия  $K \ll [H^+]$  уравнение (4) переходит в форму

$$k = \frac{k_B T}{h} K^*. \quad (5)$$

Последовательное логарифмирование и дифференцирование по температуре дает следующий результат

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta H_{\ddagger}^0}{RT^2} = \frac{\Delta H_{\ddagger}^0 + RT}{RT^2}, \quad (6)$$

следовательно,

$$E_{a(1)} = \Delta H_{\ddagger}^0 + RT. \quad (6a)$$

При 298 К  $\Delta H_{\ddagger}^0 = 78,98 - 8,314 \cdot 298 \cdot 10^{-3} = 76,50 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

Вычислим теперь  $\Delta S_{\ddagger}^0$ , используя (5):  $\ln k = \ln \left( \frac{k_B T}{h} \right) + \ln K^* = \ln \frac{k_B T}{h} -$

$$- \frac{\Delta G_{\ddagger}^0}{RT} = \ln \frac{k_B T}{h} - \frac{\Delta H_{\ddagger}^0}{RT} + \frac{\Delta S_{\ddagger}^0}{R};$$

$$\Delta S_{\ddagger}^0 = R \left[ \ln k - \ln \frac{k_B T}{h} + \frac{\Delta H_{\ddagger}^0}{RT} \right] =$$

$$= 8,314 \left[ \ln \left( \frac{27,5 \cdot 10^{-2}}{60} \right) - \ln \left( \frac{1,381 \cdot 10^{-23} \cdot 298}{6,626 \cdot 10^{-34}} \right) + \frac{76500}{8,314 \cdot 298} \right] =$$

$$= -32,9 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

$K \gg [H^+]$ . Тангенс угла наклона прямой  $\ln k = f(1/T)$  равен  $-5,97 \cdot 10^3$ , откуда  $E_{a(2)} = 49\,636 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . В этом случае уравнение (4) для константы скорости примет вид

$$k = \frac{k_B T}{h} K^* \frac{[H^+]}{K}, \quad (7)$$

$$\ln k = \ln \left( \frac{k_B T}{h} \right) - \frac{\Delta H^\ddagger_0}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger_0}{R} + \frac{\Delta_r H^0}{RT} - \frac{\Delta S^0}{R} + \ln [H^+];$$

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta H^\ddagger_0}{RT^2} - \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} = \frac{E_{a(2)}}{RT^2}, \text{ откуда}$$

$$E_{a(2)} = RT + \Delta H^\ddagger_0 - \Delta_r H^0 \Rightarrow \Delta_r H^0 = RT + \Delta H^\ddagger_0 - E_{a(2)} = \\ = 8,314 \cdot 298 + 76\,500 - 49\,634 = 29\,344 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Обратим внимание на то, что  $\Delta_r H^0 = E_{a(1)} - E_{a(2)}$ .

### ЗАДАЧИ

1. Вычислите значение средней кинетической энергии для одной молекулы и одного моль водорода при температуре 298 К.
2. Чему равна средняя кинетическая энергия двух моль  $\text{CO}_2$  при температуре 400 К?
3. Рассчитайте среднюю квадратичную скорость для неона при температуре 10 К, 100 К и 1000 К. Зависят ли эти значения от давления газа?
4. Средняя квадратичная скорость неизвестного газа при 25 °С равна  $411 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ . Определите молярную массу этого газа.
5. Вычислите температуру, при которой находится кислород, если средняя квадратичная скорость его молекул равна  $575 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ .
6. Один моль азота занимает объем 24,8 л при давлении, равном 1 бар. Рассчитайте среднюю квадратичную скорость  $v_{\text{ср.кв}}$  и температуру этого газа, считая его идеальным.
7. Определите молярную массу газа, если известно, что при 25 °С наиболее вероятная скорость его молекул равна  $346 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ .
8. При какой температуре средняя скорость молекул азота будет равна его средней квадратичной скорости при 25 °С?
- 9\*. Выведите в общем виде уравнение, показывающее при одинаковой температуре отношение чисел молекул, движущихся со скоростями  $v_2$  и  $v_1$ . Найдите это отношение для азота при 100 К, если  $v_1 = 500 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$  и  $v_2 = 300 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ .

10. При какой температуре средняя скорость молекул азота будет равна аналогичной скорости для молекул гелия при 298 К?

11. Вычислите наиболее вероятную, среднюю и среднюю квадратичную скорости для молекул азота при 25 °С.

12. При какой температуре наиболее вероятная скорость молекул  $\text{CO}_2$  в два раза превышает их скорость при 0 °С?

13. Чему равно отношение скоростей:  $v_{\text{ср.кв}} : \bar{v} : v_B$ ?

14. Вычислите функцию распределения  $f(v)$  одного моль молекул кислорода по скоростям при температуре 298 К для интервала скоростей  $0 \leq v \text{ (м} \cdot \text{с}^{-1}) \leq 1000$ . Результаты представьте графически в координатах  $[f(v), v]$ , используя следующие значения  $v \text{ (м} \cdot \text{с}^{-1})$ : 100, 300, 500, 700, 1000.

15\*. Рассчитайте относительную долю молекул кислорода для 1 моль при 300 К, которые имеют скорости в интервалах:

а) 400–410  $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$ ; б) 800–810  $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Какова вероятность того, что молекулы обладают скоростью, указанной в п. а) и б)?

16\*. Вычислите значение скорости, которая соответствует точке пересечения двух кривых распределения молекул азота при разных температурах ( $T_1 = 100 \text{ К}$  и  $T_2 = 1000 \text{ К}$ ).

17\*. При какой температуре значения функций распределения по скоростям для одного моль молекул азота одинаковы, если  $v_1 = 400 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$  и  $v_2 = 1200 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ ?

18\*. Найдите аналитическим путем предельные значения функции распределения молекул по скоростям для случаев:

а)  $v \rightarrow 0$ ; б)  $v \rightarrow \infty$ .

19\*. Вычислите среднюю квадратичную скорость  $v_{\text{ср.кв}}$  для молекул  $\text{H}_2$  и  $\text{He}$  при 298 К. До какой температуры необходимо охладить водород, чтобы его молекулы имели такую же среднюю квадратичную скорость, как и молекулы гелия при температуре 298 К?

20\*. Вычислите при температурах 0 К, 100 К, 298 К и 1000 К отношение чисел молекул, отличающихся по кинетической энергии на  $\Delta \epsilon$ :

а)  $1 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$ ; б)  $1 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}$ ; в)  $1 \cdot 10^{-23} \text{ Дж}$ .

21. Для молекулярного хлора при 25 °С и давлении 1 бар эффективный диаметр равен 0,544 нм. Вычислите:

а) частоту двойных столкновений;

б) число столкновений между одной молекулой хлора и остальными молекулами;

в) среднее время между столкновениями молекул;

г) число столкновений между всеми молекулами хлора ( $\text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$  и  $\text{мол} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ).

**22.** Рассчитайте для гелия при температуре  $25^\circ\text{C}$  и давлении 1 бар, считая его эффективным диаметром равным  $0,218 \text{ нм}$ :

а) число столкновений между одной молекулой и остальными молекулами гелия;

б) среднее время между столкновениями; в) число столкновений между всеми молекулами гелия ( $\text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$  и  $\text{мол} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ).

**23.** Определите число двойных столкновений молекул гелия ( $d_{\text{He}} = 0,218 \text{ нм}$ ):

а) при температуре  $25^\circ\text{C}$  и давлении 10 бар;

б) при температуре  $2980 \text{ К}$  и давлении 1 бар.

Какое влияние оказывают температура и давление на число двойных столкновений? Полученные результаты сравните с результатом в задаче 22.

**24.** Газовая смесь содержит при температуре  $25^\circ\text{C}$  водород,  $p_{\text{H}_2} = 0,666 \text{ бар}$ , и кислород,  $p_{\text{O}_2} = 0,333 \text{ бар}$ . Принимая эффективные диаметры столкновений  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  соответственно равными  $0,272 \text{ нм}$  и  $0,360 \text{ нм}$ , рассчитайте:

а) число столкновений одной молекулы водорода со всеми молекулами кислорода;

б) число столкновений одной молекулы кислорода со всеми молекулами водорода;

в) число столкновений между всеми молекулами водорода и кислорода.

**25\*.** При какой температуре число двойных столкновений  $Z_{11}$  молекул азота будет равно числу столкновений молекул гелия,  $Z_{22}$ , при  $25^\circ\text{C}$ , если каждый газ находится при давлении 1 бар, эффективные диаметры молекул равны:  $d_{\text{He}} = 0,218 \text{ нм}$ ,  $d_{\text{N}_2} = 0,373 \text{ нм}$ ?

**26.** Вычислите число столкновений атомов гелия в единицу времени с единицей поверхности сосуда, находящегося при температуре  $25^\circ\text{C}$  и давлении 1 бар. Принять эффективный диаметр гелия равным  $0,218 \text{ нм}$ .

**27\*.** Найдите массу углекислого газа, молекулы которого в течение суток ударяются о линейную поверхность общей площадью  $100 \text{ см}^2$ , полагая, что  $p = 1 \text{ бар}$ ,  $T = 298 \text{ К}$  и доля  $\text{CO}_2$  в воздухе,  $x_{\text{CO}_2} = 4 \cdot 10^{-3}$ .

**28\*.** Сколько времени потребуется, чтобы 1 % поверхности металла площадью  $1 \text{ м}^2$  был покрыт молекулами кислорода, который адсорбируется после каждого столкновения с металлической поверхностью при давлении  $10^3 \text{ Па}$  и температуре  $25^\circ\text{C}$ ? Принять площадь молекулы кислорода равной  $0,098 \text{ нм}^2$ .

**29.** Рассмотрим систему, содержащую атомы гелия при  $25^\circ\text{C}$ , эффективный диаметр столкновений равен  $0,218 \text{ нм}$ . Покажите, при каком давлении число двойных столкновений о единицу поверхности будет равно числу столкновений в единице объема.

**30\*.** Рассчитайте время работы вакуумного насоса, необходимое для уменьшения давления в лабораторной установке объемом  $1 \text{ м}^3$  от 1,0 бар до 0,5 бар при температуре  $25^\circ\text{C}$  в случаях:

а) радиус трубки, соединяющей установку с насосом,  $r = 1,0 \text{ см}$ ;

б)  $r = 1,0 \text{ мм}$ .

Принять, что молярная масса воздуха равна  $29 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

**31.** Вычислите:

а) число молекул водорода, ударяющихся о стенку в единицу времени на единицу поверхности при давлении 1 бар для  $T_1 = 298 \text{ К}$  и  $T_2 = 1000 \text{ К}$ ;

б) число ударов молекул кислорода о стенку в единицу времени на единицу поверхности для тех же условий.

**32\*.** Давление воздуха в кабине космического корабля равно  $1,05 \text{ бар}$  при  $15^\circ\text{C}$ . В результате столкновения с метеоритом образовалось круглое отверстие радиусом  $5 \text{ мм}$ . Определите, каким станет давление в кабине через 3,5 мин после столкновения с метеоритом, если объем кабины равен  $4 \text{ м}^3$  и  $M = 29 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$  для воздуха.

**33.** Рассчитайте диаметр отверстия в ячейке Кнудсена, если известно, что при температуре  $50^\circ\text{C}$  давление паров воды в ячейке равно  $92,51 \text{ торр}$  и потеря массы  $\text{H}_2\text{O}$  за счет эффузии через отверстие составляет  $73,8 \text{ мг}$  за  $12,53 \text{ мин}$ .

**34.** Оцените среднюю длину свободного пробега для молекул водорода ( $d = 0,247 \text{ нм}$ ) при температуре  $25^\circ\text{C}$  в случаях:

а)  $p = 1 \text{ бар}$ ; б)  $p = 0,1 \text{ Па}$ .

**35.** Вычислите среднюю длину свободного пробега для молекул молекулярного хлора ( $d = 0,496 \text{ нм}$ ) при  $25^\circ\text{C}$  в случаях:

а)  $p = 1 \text{ бар}$ ; б)  $p = 0,1 \text{ Па}$ .

**36.** Рассчитайте среднюю длину свободного пробега для атомов гелия ( $d = 0,218 \text{ нм}$ ) при температуре  $25^\circ\text{C}$  в случаях:

а)  $p = 1 \text{ бар}$ ; б)  $p = 10 \text{ бар}$ .

**37.** Покажите, при каком давлении средняя длина свободного пробега атомов гелия будет равна его эффективному диаметру ( $d = 0,218 \text{ нм}$ ) при температуре  $25^\circ\text{C}$ ?

**38\*.** Давление в очень разреженном пространстве оценивается величиной порядка  $10^{-14} \text{ Па}$ . Полагая, что присутствуют только атомы водорода ( $d = 0,2 \text{ нм}$ ) при температуре  $1000 \text{ К}$ , вычислите:

а) среднее число молекул в единице объема ( $\text{м}^{-3}$ ;  $\text{см}^{-3}$ );

б) число столкновений одной молекулы с остальными молекулами;

в) среднее время между столкновениями молекул;

г) среднюю длину свободного пробега.

**39.** Ячейка Кнудсена, содержащая кристаллическую бензойную кислоту ( $M = 122 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$ ), тщательно взвешивается и помещается в вакуумированную камеру на 1 ч при постоянной температуре  $70^\circ\text{C}$ . Рассчитайте давление (в Па) сублимации бензойной кислоты при этой температуре, если известно, что в результате эффузии молекул через круглое отверстие диаметром 0,60 мм происходит уменьшение массы бензойной кислоты за 1 ч на 56,7 мг.

**40.** Сосуд объемом 5 мл с круглым отверстием (диаметр равен 10 мкм) наполняется водородом и помещается в вакуумированную камеру при  $0^\circ\text{C}$ . Через какое время эффузия газа приведет к тому, что 90 % молекул водорода покинет сосуд?

**41.** Вычислите уменьшение массы нафталина ( $M = 128,16 \text{ г} \times \text{моль}^{-1}$ ) за 2 ч при истечении из ячейки Кнудсена, имеющей круглое отверстие диаметром 0,5 мм, если давление пара нафталина равно 17,7 Па при температуре  $30^\circ\text{C}$ .

**42\*.** Коэффициент вязкости аргона равен 221,7 мкпуаз при  $20^\circ\text{C}$ .

А. Рассчитайте эффективный диаметр столкновений Ag и сравните полученный результат со значением  $d = 3,84 \text{ \AA}$ , найденным кристаллографически.

Б. Найдите среднюю длину свободного пробега для Ag при  $p = 1 \text{ атм}$ .

В. Вычислите число двойных столкновений атомов аргона при  $20^\circ\text{C}$  для  $p = 1 \text{ атм}$  и  $p = 0,1 \text{ атм}$ .

**43\*.** Определите эффективный диаметр столкновений, среднюю длину свободного пробега и число двойных столкновений для молекул воздуха при температуре  $25^\circ\text{C}$  и  $p = 1 \text{ атм}$ , зная что коэффициенты вязкости азота и кислорода соответственно равны 175 и 209 мкпуаз. Принять, что воздух состоит только из азота и кислорода, мольная доля  $\text{O}_2$  равна 0,2.

**44\*.** Коэффициент вязкости паров воды при температуре  $150^\circ\text{C}$  и давлении  $p = 1 \text{ атм}$  равен 144,5 мкпуаз. Вычислите:

а) среднюю, среднюю квадратичную и наиболее вероятную скорости;

б) эффективный диаметр столкновений;

в) число столкновений одной молекулы с остальными молекулами пара; число двойных столкновений между всеми молекулами;

г) среднее время между столкновениями и среднюю длину свободного пробега.

**45.** Используя результаты задачи 43, сравните значение средней длины свободного пробега в чистом азоте при температуре  $25^\circ\text{C}$  и давлении 1 атм со значением, полученным для воздуха в тех же условиях.

**46.** Вычислите среднюю длину свободного пробега и эффективный диаметр молекул кислорода, зная, что коэффициент диффузии  $\text{O}_2$  равен  $1,78 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  при  $0^\circ\text{C}$ .

**47.** Определите молярную теплоемкость криптона ( $M = 83,80 \text{ г} \times \text{моль}^{-1}$ ) при  $25^\circ\text{C}$ , зная его эффективный диаметр,  $d = 0,42 \text{ нм}$ , и коэффициент теплопроводности,  $k_T = 8,7 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

**48.** Используя значение эффективного диаметра кислорода,  $d = 0,353 \text{ нм}$  при температуре  $25^\circ\text{C}$  и давлении 1 бар, вычислите коэффициент вязкости,  $\eta$ :

а) для давления 1 бар и 10 бар;

б) для температуры 500 К и давления 1 бар.

**49.** Вязкость гелия равна  $1,88 \cdot 10^{-5} \text{ Па} \cdot \text{с}$  при  $0^\circ\text{C}$ . Рассчитайте:

а) эффективный диаметр столкновений;

б) коэффициент диффузии для давления 1 бар.

**50\*.** На основании молекулярно-кинетической теории выведите закон эффузии Грехема. Оцените молекулярную массу неизвестного газа, если известно, что заданный объем газообразного кислорода эффундирует через небольшое отверстие в вакуум за 32,5 мин, а для вытекания аналогичного объема неизвестного газа через то же отверстие при одинаковой температуре требуется 23,5 мин.

**51.** Найдите значение предэкспоненциального множителя ( $\text{л} \times \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ) в зависимости от температуры для константы скорости бимолекулярной реакции  $\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NOCl} + \text{Cl}$ , если известны значения эффективного диаметра столкновений,  $d_{12} = 0,35 \text{ нм}$ , и стерического множителя,  $P = 0,014$ .

**52.** Вычислите значение вероятностного множителя для бимолекулярной реакции  $\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}$ , если известны: значения эффективных диаметров для атома Cl ( $d = 0,20 \text{ нм}$ ) и молекулы  $\text{H}_2$  ( $d = 0,15 \text{ нм}$ ), а также опытное значение предэкспоненты в уравнении Аррениуса для интервала температур 250–450 К,  $\lg A_{\text{оп}} = 10,08$ .

**53.** Рассчитайте эффективный диаметр и сечение столкновений для бимолекулярной реакции  $\text{Vg} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HVg} + \text{CH}_3$  с помощью теории активных столкновений и следующих данных: стерический множитель  $P$  равен 0,21; опытное значение предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса выражается соотношением  $A = 1,48 \cdot 10^9 \cdot T^{1/2} \text{ (л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}\text{)}$ .

**54.** Для бимолекулярной реакции в газовой фазе  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{P}$  эффективные сечения столкновений для молекул А и В, рассчитан-

ные по вязкости, имеют соответственно значения 0,95 и 0,65 нм<sup>2</sup>. С другой стороны, значение эффективного сечения столкновений, рассчитанное из величины опытного предэкспоненциального множителя, равно  $9,2 \cdot 10^{-22}$  м<sup>2</sup>. Оцените значение стерического множителя для этой реакции.

**55\*.** Для реакции димеризации метильных радикалов при 25 °С опытное значение предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса равно  $2,4 \cdot 10^{10}$  л · моль<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup>. Вычислите:

- а) эффективное сечение столкновений;
- б) стерический множитель для этой реакции, если длина связи С—Н равна 0,154 пм.

**56\*.** Для бимолекулярной реакции разложения диметилового эфира полагают, что при температуре 777 К каждое столкновение становится эффективным, т.е. приводящим к разложению молекул эфира. Рассчитайте:

- а) константу скорости этой реакции, приняв, что эффективный радиус молекулы равен 0,25 нм;
- б) время полупревращения реакции при давлении  $p = 1$  бар и  $p = 1$  Па.

**57\*.** При стандартных условиях ( $T = 298$  К,  $p = 100$  кПа) 10 % молекул этана, занимающего объем 1 л, диссоциируют на метильные радикалы.

А. Найдите максимальное значение константы скорости в выражении  $\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} = k[\text{CH}_3]^{-2}$  для реакции рекомбинации метильных радикалов в этих условиях.

Б. Рассчитайте минимальное время, необходимое для того, чтобы 90 % от всех образовавшихся метильных радикалов участвовало в реакции рекомбинации.

**58\*.** Вычислите константу скорости бимолекулярной газовой реакции  $\text{C} + \text{D} \rightarrow \text{P}$  при 353 К на основании следующих данных: молярные массы  $M_{\text{C}} = 98$  г · моль<sup>-1</sup> и  $M_{\text{D}} = 54$  г · моль<sup>-1</sup>, эффективный диаметр столкновений равен 0,4 нм, стерический множитель  $P = 5 \cdot 10^{-4}$ , опытная энергия активации равна 33 кДж × моль<sup>-1</sup>.

**59\*.** Рассчитайте эффективный диаметр столкновений между молекулами А и В в растворе при 333 К, если известны опытные значения: константы скорости, равной  $2,75$  см<sup>3</sup> · моль<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup>, энергии активации ( $E_a = 63$  кДж · моль<sup>-1</sup>), стерический множитель  $P = 2,5 \cdot 10^{-5}$  и молярные массы реагирующих веществ,  $M_{\text{A}} = 156$  г × моль<sup>-1</sup> и  $M_{\text{B}} = 45$  г · моль<sup>-1</sup>.

**60.** Вычислите по теории активных столкновений энергию активации реакции образования этана из этилена и водорода при

514 °С, если опытная константа скорости при этой температуре равна  $1,77 \cdot 10^{-5}$  м<sup>3</sup> · моль<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup>, эффективный диаметр столкновений  $d = 0,2$  нм, а стерический множитель  $P = 5 \cdot 10^{-2}$ .

**61\*.** Рассчитайте константу скорости бимолекулярной реакции термического разложения оксида хлора (I) в газовой фазе  $2\text{Cl}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Cl}_2 + \text{O}_2$  при температуре 111 °С, используя следующие данные: эффективный диаметр столкновений  $d = 0,48$  нм; опытная энергия активации  $E_a = 92$  кДж · моль<sup>-1</sup> и стерический множитель  $P = 1$ .

**62\*.** Оцените значение стерического множителя для бимолекулярной реакции в газовой фазе  $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4$ , если известны значения опытной константы скорости при двух температурах:  $k = 1,32 \cdot 10^7$  л · моль<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup> при 277,5 К и  $k = 2,85 \cdot 10^7$  л · моль<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup> при 372,15 К. Эффективный диаметр столкновений принять равным 0,272 нм.

**63.** Бимолекулярная реакция термического разложения диоксида азота  $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$  характеризуется при 354 °С опытной константой скорости,  $k = 1,81$  л · моль<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup>. Вычислите:

- а) долю активных столкновений при этой температуре;
- б) энергию активации реакции. Принять, что эффективный диаметр столкновений равен 0,355 нм и стерический множитель  $P = 0,019$ .

**64.** Для бимолекулярной реакции  $\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}$  получены значения опытной константы скорости при двух температурах:  $k = 1,22 \cdot 10^5$  л · моль<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup> при 2500 К и  $k = 3,66 \cdot 10^5$  л · моль<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup> при 2800 К.

А. Найдите энергию активации и предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса.

Б. Вычислите значение стерического множителя с помощью теории активных столкновений, полагая, что эффективные диаметры молекул  $\text{O}_2$  и  $\text{CO}$  соответственно равны 0,35 нм и 0,36 нм.

**65.** Оцените значение стерического множителя для реакции  $\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$  при температуре 355 °С, если известны значения эффективных диаметров для молекул водорода (0,293 нм), этилена (0,383 нм) и фактора частоты в уравнении Аррениуса,  $A = 1,24 \cdot 10^6$  л · моль<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup>.

**66.** Вычислите значение вероятностного множителя для бимолекулярной реакции  $\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NOCl} + \text{Cl}$  при температуре 298 К, если известно опытное значение предэкспоненциального множителя  $A = 4,0 \cdot 10^9$  л · моль<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup>. Принять эффективные диаметры молекул равными для  $\text{NO}$  0,366 нм и для  $\text{Cl}_2$  0,544 нм.

**67\*.** Для реакции  $\text{K} + \text{Vr}_2 \rightarrow \text{KVr} + \text{Vr}$ , протекающей по гарпунному механизму, опытное значение константы скорости не зависит от температуры и равно  $1,0 \cdot 10^{12}$  л · моль<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup>. Рассчитайте с по-

мощью теории активных столкновений константу скорости при 298 К, полагая эффективный диаметр столкновений равным 0,40 нм. Сравните опытное и расчетное значения константы скорости.

**68\*.** Вычислите константу скорости бимолекулярной реакции образования хлорэтана  $\text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  при температуре 700 К, используя следующие данные: значения эффективных диаметров для молекул  $\text{HCl}$  ( $d = 0,334$  нм) и этилена ( $d = 0,357$  нм), опытной энергии активации,  $E_a = 176$  кДж·моль<sup>-1</sup> и стерического множителя  $P = 2,8 \cdot 10^{-3}$ .

**69.** Для изомеризации 3-метилциклобутена при 421,6 К получена следующая зависимость константы скорости реакции первого порядка от давления

$p$ , торр	0,012	0,017	0,023	0,029	0,045	0,068	0,091
$k \cdot 10^4$ , с <sup>-1</sup>	0,429	0,487	0,559	0,594	0,693	0,790	0,858
$p$ , торр	0,148	0,214	0,437	0,613	1,100	6,490	
$k \cdot 10^4$ , с <sup>-1</sup>	0,969	1,040	1,170	1,210	1,300	1,460	

Оцените, в какой степени эти данные согласуются с теорией Линдемана.

**70.** Для мономолекулярной реакции разложения оксида азота (I)  $\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + 1/2\text{O}_2$  при температуре 1085 К и давлении 1,17 бар опытное значение константы скорости равно  $5,7 \cdot 10^{-4}$  с<sup>-1</sup>. Рассчитайте с помощью теории активных столкновений и схемы Линдемана энергию активации данной реакции, полагая, что эффективный диаметр столкновений равен 0,33 нм и стерический множитель равен единице.

**71.** Для реакции мономолекулярного разложения диметилового эфира при температуре 777 К  $\text{CH}_3\text{OCH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{CO}$  (давление 0,73 бар) опытное значение константы скорости  $k = 5,4 \times 10^{-4}$  с<sup>-1</sup> превышает в  $4,3 \cdot 10^4$  раза константу скорости, рассчитанную по теории активных столкновений. Вычислите опытную энергию активации, полагая эффективный диаметр молекулы эфира равным 0,45 нм.

**72.** Для мономолекулярной реакции разложения этилена  $\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$  опытным путем получено выражение для константы скорости  $k = 7,94 \cdot 10^8 \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right]$ , где  $E_a$  равна 195 кДж × моль<sup>-1</sup>.

А. Рассчитайте по схеме Линдемана константу скорости данной реакции при температуре 1600 К и давлении 0,9 бар, полагая эффективный диаметр столкновений равным 0,416 нм.

Б. Оцените значение стерического множителя.

**73\*.** Для мономолекулярной реакции разложения  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CO} + \text{C}_2\text{H}_6$  опытное значение константы скорости выражается уравнением  $k = 3,1 \cdot 10^{11} e^{-\frac{E_a}{RT}}$ , где  $E_a = 216,5$  кДж·моль<sup>-1</sup>.

А. Вычислите по схеме Линдемана константу скорости этой реакции при температуре 800 К и давлении 0,67 бар, полагая, что эффективный диаметр столкновений равен 0,5 нм.

Б. Рассчитайте на основании теории Хиншельвуда число внутренних степеней свободы, которое необходимо учесть, чтобы расчетное значение константы скорости совпало с опытной величиной.

**74\*.** Для мономолекулярной реакции разложения гексана экспериментально получено следующее выражение для константы скорости  $k = 1,58 \cdot 10^{12} \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right]$ , где  $E_a = 226,0$  кДж·моль<sup>-1</sup>.

А. Рассчитайте с помощью теории активных столкновений константу скорости данной реакции при температуре 800 К и давлении 0,7 бар, зная, что эффективный диаметр столкновений равен 0,595 нм.

Б. Определите по теории Хиншельвуда число колебательных степеней свободы, которое необходимо учесть, чтобы расчетное значение константы совпало с опытной величиной.

**75\*.** Для мономолекулярной реакции пиролиза метана опытная константа скорости имеет вид  $k = 1,58 \cdot 10^{12} \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right]$ , где  $E_a = 335,0$  кДж·моль<sup>-1</sup>.

А. Рассчитайте по схеме Линдемана константу скорости данной реакции при температуре 1200 К и давлении 0,85 бар, полагая, что эффективный диаметр столкновений равен 0,376 нм.

Б. Вычислите по теории Хиншельвуда число колебательных степеней свободы, которое необходимо учесть, чтобы расчетная величина константы скорости совпала с опытным значением.

**76\*.** Для мономолекулярной реакции разложения пентана зависимость опытной константы скорости от температуры имеет вид  $k = 1,58 \cdot 10^{14} \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right]$ , где  $E_a = 264,0$  кДж·моль<sup>-1</sup>.

А. Вычислите по схеме Линдемана константу скорости этой реакции при температуре 800 К и давлении 0,8 бар, считая, что эффективный диаметр столкновений равен 0,578 нм.

Б. Найдите по теории Хиншельвуда число колебательных степеней свободы, которое необходимо учесть, чтобы расчетное значение константы скорости совпало с опытной величиной.

**77\*.** Для мономолекулярной реакции разложения этана  $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$  экспериментально получено следующее выражение



для константы скорости  $k = 5 \cdot 10^{15} \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right]$ , где  $E_a = 321,0$  кДж  $\times$  моль $^{-1}$ .

А. Рассчитайте по схеме Линдемана константу скорости данной реакции при температуре 900 К и давлении 0,8 бар, полагая, что эффективный диаметр столкновений равен 0,444 нм.

Б. Определите по теории Хиншельвуда число колебательных степеней свободы, которое необходимо учесть, чтобы опытное значение константы скорости совпало с расчетной величиной.

**78\***. Для мономолекулярной реакции разложения азометана  $\text{CH}_3\text{NNCH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + \text{C}_2\text{H}_6$  экспериментально получено выражение для константы скорости  $k = 1,1 \cdot 10^{16} \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right]$ , где  $E_a = 209,2$  кДж  $\times$  моль $^{-1}$ .

А. Вычислите по схеме Линдемана константу скорости этой реакции при температуре 600 К и давлении 0,67 бар, принимая эффективный диаметр столкновений равным 0,5 нм.

Б. Определите по теории Хиншельвуда число внутренних степеней свободы, которое необходимо учесть, чтобы расчетное значение константы скорости совпало с опытной величиной.

**79.** Получите выражение для стерического множителя в бимолекулярной реакции с участием атома и многоатомной нелинейной молекулы, протекающей через образование нелинейного активированного комплекса.

**80.** Найдите выражение для стерического множителя в реакции между двумя двухатомными молекулами с образованием линейного активированного комплекса.

**81.** Какой вид имеет выражение для стерического множителя в реакции между двумя двухатомными молекулами с образованием нелинейного активированного комплекса?

**82.** Получите выражение для стерического множителя в реакции между двухатомной и многоатомной нелинейной молекулами, протекающей через образование нелинейного активированного комплекса.

**83\***. Найдите выражение для стерического множителя в реакции между двумя многоатомными нелинейными молекулами в случае образования нелинейного активированного комплекса.

**84\***. Получите выражение для стерического множителя в реакции между двумя многоатомными нелинейными молекулами в случае образования линейного активированного комплекса.

**85.** Покажите, какой вид имеет температурная зависимость константы скорости для реакции  $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO} + \text{O}$ , протекающей с

образованием линейного активированного комплекса, при низких и высоких температурах. Оцените значение истинной энергии активации  $E_0$ , если известно, что при 550 К ее опытное значение  $E_a = 70,3$  кДж  $\cdot$  моль $^{-1}$ .

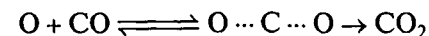
**86.** Найдите температурную зависимость константы скорости реакции  $\text{H} + \text{D}_2 \rightarrow \text{HD} + \text{D}$ , протекающей с образованием линейного активированного комплекса, при 900 К. Вычислите значение истинной энергии активации  $E_0$  на основании опытной величины  $E_a = 39,2$  кДж  $\cdot$  моль $^{-1}$ .

**87.** Для реакции  $\text{O}_2 + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{NO}$ , протекающей с образованием линейного активированного комплекса, определите температурную зависимость константы скорости реакции при температуре 4500 К. Рассчитайте значение истинной энергии активации, если опытная энергия активации равна 540 кДж  $\cdot$  моль $^{-1}$ .

**88\***. Покажите, какой вид имеет температурная зависимость константы скорости для тримолекулярной реакции  $2\text{NO} + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{NOBr}$  при 273 К (без учета степени свободы внутреннего вращения и температурной зависимости колебательных сумм состояний). Найдите значение истинной энергии активации, если известна ее опытная величина  $E_a = 5,44$  кДж  $\cdot$  моль $^{-1}$ .

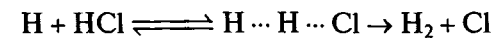
**89\***. Для тримолекулярной реакции  $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$  с учетом степени свободы внутреннего вращения найдите температурную зависимость константы скорости реакции при 298 К. Вычислите значение истинной энергии активации, если опытная величина энергии активации равна  $-4,7$  кДж  $\cdot$  моль $^{-1}$ .

**90\***. Вычислите константу скорости реакции



при температуре 1000 К на основании следующих данных. Для активированного комплекса, имеющего линейное строение, межъядерное расстояние  $r_{\text{CO}} = 1,2 \cdot 10^{-10}$  м, дважды вырожденное деформационное колебание с частотой  $\nu = 6 \cdot 10^{12}$  с $^{-1}$ ,  $g_0 = 1$ . Для молекулы  $\text{CO}$   $r_{\text{CO}} = 1,12 \cdot 10^{-10}$  м, волновое число  $\omega = 2169,8$  см $^{-1}$ ,  $g_0 = 1$ ; для атома кислорода  $g_0 = 5$ . Разность нулевых уровней энергии в активированном и исходном состояниях равна 83,68 кДж  $\times$  моль $^{-1}$ ,  $\alpha = 1$ .

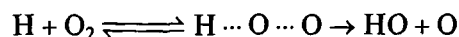
**91\***. Рассчитайте константу скорости реакции



при температуре 600 К, если известны следующие данные. Активированный комплекс имеет линейное строение  $r_{\text{H} \cdots \text{H}} = 1,3 \cdot 10^{-10}$  м,  $r_{\text{H} \cdots \text{Cl}} = 1,41 \cdot 10^{-10}$  м,  $g_0 = 1$ . Для молекулы  $\text{HCl}$   $r_{\text{HCl}} = 1,28 \cdot 10^{-10}$  м,  $g_0 = 1$ ; для атома  $\text{H}$   $g_0 = 1$ . Все частоты колебаний достаточно вели-

ки,  $Q_{i\text{кол}} = 1$ ;  $\alpha = 1$ . Разность нулевых уровней энергии в исходном и активированном состояниях равна  $18,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

92\*. Для реакции



известны следующие данные. Активированный комплекс линейного строения характеризуется межъядерными расстояниями  $r_{\text{H} \dots \text{O}} = 1,0 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ ,  $r_{\text{O} \dots \text{O}} = 1,4 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ , его частоты валентных колебаний велики, кроме дважды вырожденного деформационного колебания с  $\omega = 300 \text{ см}^{-1}$ ,  $g_0 = 1$ . Для молекулы  $\text{O}_2$   $r_{\text{O}-\text{O}} = 1,2 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ , волновое число  $\omega = 1580 \text{ см}^{-1}$ ,  $g_0 = 1$ ; для атома  $\text{H}$   $g_0 = 1$ ;  $\alpha = 1$ . Опытная энергия активации равна  $59,43 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Определите константу скорости этой реакции при температуре  $800 \text{ К}$ .

93. Вычислите константу скорости реакции мономолекулярного распада  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  и оцените время полупревращения при температуре  $350 \text{ К}$ , если опытная энергия активации  $E_a = 80 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$ ,  $\alpha = 1$ . Температурной зависимостью колебательных сумм можно пренебречь.

94. Рассчитайте константу скорости и оцените значение истинной энергии активации при  $373 \text{ К}$  реакции мономолекулярного превращения  $\text{Cl}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{Cl}_2 + \frac{7}{2}\text{O}_2$ , если известно, что  $E_a = 137 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$  и  $\alpha = 1$ . Зависимостью колебательных сумм по состояниям от температуры можно пренебречь.

95. Рассчитайте константу скорости реакции первого порядка  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HBr}$  и время полупревращения при  $700 \text{ К}$ , если частота колебаний по разрываемой связи  $\nu = 6,0 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ , опытная энергия активации  $E_a = 225,0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  и  $\alpha = 0,75$ .

96\*. Вычислите константу скорости реакции пиролиза метана при  $1200 \text{ К}$ , если известны  $E_a = 395 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ , волновое число для разрываемой связи метана  $\omega = 1,31 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$ , трансмиссионный коэффициент  $\alpha = 0,015$ . Оцените время полупревращения реакции.

97\*. Определите константу скорости реакции мономолекулярного распада  $\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$  при  $900 \text{ К}$ , используя следующие данные: опытное значение энергии активации  $E_a = 222,0 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$ , волновое число разрываемой связи  $\omega = 589 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$ , трансмиссионный коэффициент  $\alpha = 1,6 \cdot 10^{-4}$ . Оцените время полупревращения реакции.

98\*. Найдите значения истинной и опытной энергии активации для реакции мономолекулярного превращения при  $400 \text{ К}$   $(\text{COOH})_2 \rightarrow \text{HCOOH} + \text{CO}_2$ , используя следующие данные: часто-

та колебания разрываемой связи  $\nu = 9,7 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$ , трансмиссионный коэффициент  $\alpha = 0,03$  и время полупревращения реакции  $t_{1/2} = 5,13 \text{ ч}$ .

99. Рассчитайте значение предэкспоненциального множителя константы скорости с помощью теории активированного комплекса при  $500 \text{ К}$ , полагая, что энтропия активации  $\Delta S^\ddagger$  равна нулю:

- для мономолекулярной реакции;
- для бимолекулярной реакции.

100. Для реакции мономолекулярного разложения бромэтана  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HBr}$  получены следующие опытные данные: энергия активации,  $E_a = 225 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  и  $\lg A_{\text{оп}} = 13,5$ . Найдите при  $700 \text{ К}$ , используя теорию активированного комплекса:

- энтальпию активации,  $\Delta H^\ddagger$ ;
- энтропию активации,  $\Delta S^\ddagger$ ;
- стерический множитель  $P$ ;
- энергию Гиббса активации.

101. Пиролиз метана при  $1200 \text{ К}$  отвечает кинетике реакции первого порядка. Используя опытные значения энергии активации  $E_a = 335 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  и предэкспоненциального множителя  $\lg A_{\text{оп}} = 12,2$ , вычислите при этой температуре энтальпию и энтропию активации реакции. Оцените значение стерического множителя  $P$ .

102\*. Термическое превращение винилаллилэфира в аллилацетальдегид происходит в интервале температур  $150 - 200 \text{ }^\circ\text{C}$  и отвечает кинетике первого порядка. Температурная зависимость опытной константы скорости имеет вид:  $k = 5 \cdot 10^{11} e^{-\frac{15396}{T}}$ ,  $[E_a] = \text{Дж} \times \text{моль}^{-1}$ . Рассчитайте для этих условий значения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса активации реакции и оцените величину стерического множителя.

103. Изучение кинетики мономолекулярного превращения  $\text{N}_2\text{O}_5$  до  $\text{N}_2\text{O}_4$  и  $\text{O}_2$  при различных температурах позволило получить следующие данные для опытной константы скорости:  $k_1 = 1,35 \cdot 10^{-4}$  при  $T_1 = 308 \text{ К}$  и  $k_2 = 4,98 \cdot 10^{-4}$  при  $T_2 = 318 \text{ К}$ . Оцените значения опытной энергии активации, энтальпии и энтропии активации данной реакции в этих условиях.

104. Найдите разность  $\Delta S_c^\ddagger - \Delta S_p^\ddagger$  при  $500 \text{ К}$  для моно-, би- и тримолекулярных реакций и разных стандартных состояний концентрации:

- $c = 1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ;
- $c = 1 \text{ моль} \cdot \text{см}^{-3}$ .

105. Для газофазной реакции разложения муравьиной кислоты  $\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ , отвечающей кинетике первого порядка, опыт-

ное значение предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса при температуре 750 К равно  $6,3 \cdot 10^4$  (с<sup>-1</sup>). Вычислите энтропии активации  $\Delta S_c^\ddagger$  и  $\Delta S_p^\ddagger$  и оцените значение стерического множителя.

**106.** При изучении элементарной бимолекулярной реакции в газовой фазе  $\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}$  получены опытные значения энергии активации  $E_a = 23$  кДж·моль<sup>-1</sup> и предэкспоненциального множителя константы скорости  $A = 9,5 \cdot 10^{13}$  см<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>. Используя теорию активированного комплекса, рассчитайте энтальпию и энтропии активации,  $\Delta S_p^\ddagger$  и  $\Delta S_c^\ddagger$ , при температуре 300 К.

**107.** Для бимолекулярной реакции в газовой фазе  $\text{Br} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{H}$  экспериментальное значение предэкспоненциального множителя константы скорости равно  $6,9 \cdot 10^{13}$  см<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>. Вычислите при температуре 500 К энтропии активации  $\Delta S_p^\ddagger$  и  $\Delta S_c^\ddagger$  и оцените значение вероятностного множителя.

**108.** При изучении кинетики газовой бимолекулярной реакции  $\text{H} + \text{HCl} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Cl}$  для температур выше 20 °С получены экспериментальными путем значения предэкспоненциального множителя константы скорости  $A = 5 \cdot 10^{13}$  см<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> и энергии активации  $E_a = 15$  кДж·моль<sup>-1</sup>. Рассчитайте при температуре 300 К значения энтальпии активации,  $\Delta H^\ddagger$ , энтропии ( $\Delta S_p^\ddagger$  и  $\Delta S_c^\ddagger$ ) и энергии Гиббса активации. Оцените значение константы равновесия  $K^\ddagger$ .

**109.** Изучение кинетики газовой бимолекулярной реакции  $\text{H} + \text{HBr} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br}$  проводят при температуре выше 170 °С. На основании опытных значений предэкспоненциального множителя константы скорости  $A = 1,26 \cdot 10^{12}$  см<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> и энергии активации  $E_a = 9,0$  кДж·моль<sup>-1</sup> вычислите энтальпию, энтропии активации  $\Delta S_p^\ddagger$  и  $\Delta S_c^\ddagger$  при температуре 450 К. Оцените значение стерического множителя.

**110.** Бимолекулярная реакция  $\text{O}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$ , протекающая при пониженных температурах,  $T = 200$  К, характеризуется следующими опытными данными: предэкспоненциальный множитель константы скорости равен  $7,94 \cdot 10^8$  л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>, энергия активации  $E_a = 10,5$  кДж·моль<sup>-1</sup>. Оцените, используя теорию активированного комплекса, значения энтальпии, энтропии активации ( $\Delta S_p^\ddagger$  и  $\Delta S_c^\ddagger$ ) и стерического множителя.

**111.** Для бимолекулярной реакции  $\text{Br} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{HBr}$ , протекающей при невысоких температурах, опытное значение предэкспоненциального множителя константы скорости равно  $7,94 \times 10^{10}$  л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>. Рассчитайте при температуре 350 К значения энтропии активации  $\Delta S_p^\ddagger$ ,  $\Delta S_c^\ddagger$  и стерического множителя.

**112\*.** При изучении бимолекулярной реакции  $\text{NO}_2 + \text{NOCl} \rightarrow \text{NO} + \text{NO}_2\text{Cl}$  для обычных температур получено опытное урав-

нение зависимости константы скорости от температуры (л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>)  $k = 2 \cdot 10^7 \cdot e^{-\frac{5040}{T}}$ . На основании теории активированного комплекса рассчитайте при температуре 273 К значения энтальпии, энтропии активации  $\Delta S_p^\ddagger$  и  $\Delta S_c^\ddagger$ . Оцените значение стерического множителя.

**113.** Для бимолекулярной реакции  $\text{ClO}_2 + \frac{1}{2}\text{F}_2 \rightarrow \text{FClO}_2$ , протекающей при пониженных температурах, опытное значение предэкспоненциального множителя константы скорости равно  $4 \cdot 10^{10}$  (см<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>). Вычислите значения энтропии активации  $\Delta S_p^\ddagger$  и  $\Delta S_c^\ddagger$  при температуре 240 К и оцените величину стерического множителя.

**114\*.** При изучении бимолекулярной газовой реакции  $\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$  опытное уравнение зависимости константы скорости от температуры имеет вид  $k = 6,3 \cdot 10^{12} e^{-\frac{21650}{T}}$ ,  $[k] = \text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $[E_a] = \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Оцените при температуре 800 К значения энтальпии, энтропии активации  $\Delta S_p^\ddagger$  и  $\Delta S_c^\ddagger$ , а также стерического множителя.

**115\*.** Для реакции, протекающей по механизму  $\text{A}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{P}$ , в буферном растворе уксусной кислоты опытное значение предэкспоненциального множителя константы скорости равно  $2,05 \times 10^{13}$  (л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>). Рассчитайте значение энтропии активации для этой реакции при температуре 30 °С.

**116\*.** Для реакции, протекающей по механизму  $\text{A}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{P}$ , в водно-диоксидной среде, наблюдаемое на опыте значение предэкспоненциального множителя константы скорости равно  $7,78 \times 10^{14}$  (л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>). Оцените значение энтропии активации этой реакции при температуре 30 °С.

**117\*.** При изучении реакции разложения озона в газовой фазе при низких давлениях получены опытные значения предэкспоненциального множителя  $A = 4,6 \cdot 10^{12}$  л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> и энергии активации  $E_a = 10$  кДж·моль<sup>-1</sup>. Вычислите энтальпию, энтропию и энергию Гиббса активации этой реакции при температуре 298 К, а также энтропию активации  $\Delta S_c^\ddagger$  и значение стерического множителя.

**118.** Для элементарной бимолекулярной реакции  $\text{CD}_3 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CD}_3\text{H} + \text{CH}_3$  опытное значение предэкспоненциального множителя константы скорости равно  $1 \cdot 10^{11}$  (см<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>). Рассчитайте энтропию активации  $\Delta S_p^\ddagger$ ,  $\Delta S_c^\ddagger$  и значение стерического множителя.

## ЧАСТЬ II КАТАЛИЗ

### Глава 6. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ КАТАЛИЗА

#### ПРИМЕРЫ

**6.1.** Установлено, что энергия активации разложения карбида в присутствии катализатора уреазы уменьшается в четыре раза.

*Задание:* при какой температуре необходимо проводить эту же реакцию разложения, чтобы она протекала с такой же скоростью, как и каталитическая реакция при температуре 25 °С?

*Решение:* запишем для каталитической реакции (в присутствии уреазы) уравнение Аррениуса  $k_1 = A \exp\left(-\frac{E_1}{RT_1}\right)$ , где  $T_1 = 298$  К;  $E_1$  — энергия активации. В случае обычной (в отсутствие уреазы) реакции это уравнение примет вид  $k_2 = A \exp\left(-\frac{E_2}{RT_2}\right)$ , где  $E_2$  — энергия активации, отличная, как указано в условии задачи, от  $E_1$ ;  $T_2$  — температура, при которой  $k_2 = k_1$ . Приравняв левые части обоих уравнений, после логарифмирования получим:

$$-\frac{E_1}{RT_1} = -\frac{E_2}{RT_2} \Rightarrow \frac{E_1}{T_1} = \frac{E_2}{T_2} \Rightarrow T_2 = \frac{E_2}{E_1} T_1.$$

Подставляя (по условию) значение  $\frac{E_2}{E_1} = 4$ , находим:  $T_2 = 4 \cdot 298 = 1192$  К (919 °С). Строго говоря, равенство предэкспоненциальных множителей  $A$  справедливо только для однотипных элементарных реакций, что маловероятно. Таким образом, для достижения одинаковой с каталитической реакцией скорости требуется значительное повышение температуры по сравнению с 298 К, т.е. существенные затраты энергии. Обратим внимание, что для решения задачи не требуется знания численного значения  $E_1$  — энергии активации каталитической реакции.

**6.2.** Присутствие катализатора позволяет уменьшить энергию активации химического процесса, реализуемого при температуре 500 °С, от 50 до 35 кДж.

*Задание:* покажите:

а) во сколько раз увеличится скорость каталитической реакции по сравнению с некаталитической, полагая, что все другие факторы скорости реакции остаются неизменными;

б) при какой температуре каталитическая реакция протекала бы с такой же скоростью, что и некаталитическая при 500 °С; Какие преимущества дает использование катализатора;

*Решение:* а) используем уравнение Аррениуса, связывающее кинетические параметры следующим образом:  $k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$ . Полагая, что  $k_1$  и  $E_1$  относятся к некаталитической, а  $k_2$  и  $E_2$  к каталитической реакции, можно получить следующее соотношение:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_1 - E_2}{RT} = \frac{(5 - 3,5)10^4}{8,314 \cdot 773} = 2,3; \text{ откуда } \frac{k_2}{k_1} = 10,3 \text{ и } k_2 = 10,3k_1;$$

б) найдем температуру, при которой  $k_2$  будет иметь такое же значение, что и  $k_1$  при 500 °С (или 773 К). Это означает поиск температуры  $T_2$ , для которой  $k_2/k_1 = 1$  и  $\ln \frac{k_2}{k_1} = 0$ :

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_1}{RT_1} - \frac{E_2}{RT_2} = 0, \text{ откуда } \frac{E_1}{RT_1} = \frac{E_2}{RT_2} \text{ и } T_2 = T_1 \frac{E_2}{E_1}.$$

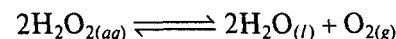
$$T_2 = 773 \frac{3,5 \cdot 10^4}{5,0 \cdot 10^4} = 541,1 \text{ К (268,1 } ^\circ\text{С)}.$$

Возможность понизить температуру, не уменьшая скорости процесса, благодаря катализу, представляет двойной интерес, так как позволяет:

получить экономию энергии (особенно это важно для промышленных процессов);

избежать, или минимизировать, появления побочных реакций, которые потребуют новых затрат для отделения ожидаемого продукта от других (нежелательных).

**6.3.** Для реакции, протекающей по суммарному уравнению



получены следующие данные:  $\Delta_r U^0 = -191,78$  кДж,  $E_a = 75,3$  кДж  $\times$  моль<sup>-1</sup> для некаталитической реакции и  $E_{a(k)} = 56,5$  кДж  $\cdot$  моль<sup>-1</sup> для каталитической реакции в присутствии ионов  $\Gamma^-$ .

*Задание:* а) рассчитайте отношение констант скоростей каталитического и некаталитического процессов для прямой реакции ( $k_{1(\text{кат})}/k_1$ ) при температуре  $T = 298$  К;

б) рассчитайте отношение констант скоростей обоих процессов для обратной реакции ( $k_{(-1)\text{кат}}/k_1$ ) при той же температуре. Какой вывод можно сделать из полученных результатов?

*Решение:* а) используя уравнение Аррениуса,  $k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$ , получим

$$\frac{k_{1(\text{кат})}}{k_1} = \frac{A \exp[-(56,5 \cdot 10^3 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}) / (8,314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1})(298 \text{ К})]}{A \exp[-(75,3 \cdot 10^3 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}) / (8,314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1})(298 \text{ К})]} = 1970;$$

б) вначале рассчитаем значения энергий активации для обратных реакций в обоих процессах

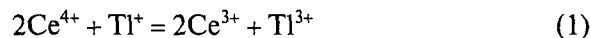
$$E_{a(-1)\text{кат}} = 56,5 - (-191,78) = 248,3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}; E_{a(-1)} = 75,3 - (-191,78) = 267,1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Используя снова уравнение Аррениуса, вычисляем

$$\frac{k_{(-1)\text{кат}}}{k_{-1}} = \frac{A \exp[-(248,3 \cdot 10^3) / (8,314 \cdot 298)]}{A \exp[-(267,1 \cdot 10^3) / (8,314 \cdot 298)]} = 1970.$$

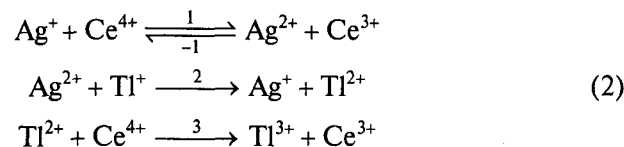
На основании полученных в п. а) и б) результатов видно, что присутствие катализатора в равной степени ускоряет прямую и обратную реакции обратимого процесса. Но катализатор не смещает положения равновесия.

**6.4.** Экспериментально показано, что реакция



протекает в растворе очень медленно, но ускоряется в присутствии ионов  $\text{Ag}^+$ , причем скорость становится пропорциональной концентрации ионов  $\text{Ag}^+$ .

*Задание:* на основании предложенного механизма для этой реакции



выведите кинетическое уравнение для образования продукта, ионов  $\text{Tl}^{3+}$ .

*Решение:* скорость образования продукта  $\text{Tl}^{3+}$  можно записать

$$\frac{d[\text{Tl}^{3+}]}{dt} = k_3[\text{Tl}^{2+}][\text{Ce}^{4+}]. \quad (3)$$

Ион  $\text{Tl}^{2+}$  образуется только по стадии 2 и вступает в реакцию лишь по стадии 3, поэтому скорости этих двух стадий выравниваются, т.е.

$$\frac{d[\text{Tl}^{3+}]}{dt} = k_2[\text{Ag}^{2+}][\text{Tl}^+]. \quad (4)$$

Концентрацию другого промежуточного соединения,  $\text{Ag}^{2+}$ , находим, используя принцип квазистационарных концентраций

$$\frac{d[\text{Ag}^{2+}]}{dt} = k_1[\text{Ag}^+][\text{Ce}^{4+}] - k_{-1}[\text{Ag}^{2+}][\text{Ce}^{3+}] - k_2[\text{Ag}^{2+}][\text{Tl}^+] = 0; \quad (5)$$

$$[\text{Ag}^{2+}] = \frac{k_1[\text{Ag}^+][\text{Ce}^{4+}]}{k_{-1}[\text{Ce}^{3+}] + k_2[\text{Tl}^+]}. \quad (6)$$

Подставляя значение  $[\text{Ag}^{2+}]$  из выражения (6) в уравнение (4), получим

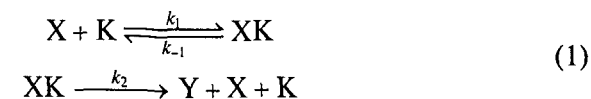
$$\frac{d[\text{Tl}^{3+}]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\text{Ag}^+][\text{Ce}^{4+}][\text{Tl}^+]}{k_{-1}[\text{Ce}^{3+}] + k_2[\text{Tl}^+]} = \frac{k_1[\text{Ag}^+][\text{Ce}^{4+}]}{\frac{k_{-1}[\text{Ce}^{3+}]}{k_2} + 1}. \quad (7)$$

Значение отношения констант  $\frac{k_{-1}}{k_2}$  в начальный период реакции таково, что в знаменателе никакой член не является доминирующим, это не позволяет провести аппроксимацию. Но на последних стадиях реакции первый член становится преобладающим, т.е. единицей можно пренебречь, и выражение для скорости аппроксимируется к виду

$$\frac{d[\text{Tl}^{3+}]}{dt} \approx \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \frac{[\text{Ag}^+][\text{Ce}^{4+}][\text{Tl}^+]}{[\text{Ce}^{3+}]}. \quad (8)$$

Полученное кинетическое уравнение подтверждает опытный факт прямо пропорциональной зависимости скорости образования продуктов от концентрации катализатора — ионов  $\text{Ag}^+$ .

**6.5.** Установлено, что суммарная реакция  $\text{X} \rightarrow \text{Y} + \text{Z}$ , ускоряемая катализатором К, протекает по следующему механизму



*Задание:* покажите, что в этом случае концентрация катализатора оказывает влияние на кинетику реакции.

*Решение:* выражение для скорости суммарной реакции можно записать так  $v = \frac{d[\text{Y}]}{dt}$ . С другой стороны, это выражение, с

использованием второй стадии предложенного механизма, примет вид

$$v = \frac{d[Y]}{dt} = k_2[XK]. \quad (2)$$

Концентрацию промежуточного соединения найдем, применяя принцип квазистационарных концентраций

$$\frac{d[XK]}{dt} = k_1[X][K] - k_{-1}[XK] - k_2[XK] = 0 \quad (3)$$

$$[XK] = \frac{k_1[X][K]}{k_{-1} + k_2}. \quad (4)$$

В итоге получим

$$v = k_2[XK] = \frac{k_1 k_2 [X][K]}{k_{-1} + k_2} = k'[X][K], \quad (5)$$

полагая, что  $\frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} = k'$ . Видно, что для предложенного механизма концентрация катализатора входит в кинетическое уравнение, т.е. скорость реакции изменяется прямо пропорционально концентрации катализатора.

**6.6\***. Рассмотрим химическое превращение  $A \rightarrow B$ , протекающее в присутствии катализатора  $C$  (в очень небольшом количестве по сравнению с  $A$ ) по схеме



*Задание:* а) получите выражения для изменения концентраций всех участвующих в реакции веществ в момент времени  $t$ :  $\frac{d[A]}{dt}$ ,  $\frac{d[C]}{dt}$ ,  $\frac{d[CA]}{dt}$  и  $\frac{d[B]}{dt}$  в зависимости от концентрации комплекса (промежуточного соединения)  $CA$ . Для удобства обозначим  $[CA] = X$ ;

б) допуская, что изменение  $\frac{dX}{dt}$  достаточно мало, чтобы его можно было приравнять к нулю, определите порядок реакции;

в) оцените порядок реакции для двух частных случаев:  $k_2 \gg k_1 \times [A] + k_{-1}$  и  $k_1[A] \gg k_1 + k_2$ .

*Решение:* а) полагая  $[CA] = X$ , получим

$$v_1 = -\frac{d[A]}{dt} = k_1[A][C] - k_{-1}[CA] = k_1[A][C] - k_{-1}X; \quad (1)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = -k_1[A][C] + k_{-1}[CA] + k_2[CA] =$$

$$= -k_1[A][C] + (k_{-1} + k_2)X; \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[CA]}{dt} = \frac{dX}{dt} &= k_1[A][C] - k_{-1}[CA] - k_2[CA] = \\ &= k_1[A][C] - (k_{-1} + k_2)X; \end{aligned} \quad (3)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_2[CA] = k_2X. \quad (4)$$

б) складывая уравнения (2) и (3), получим

$$\frac{dX}{dt} + \frac{d[C]}{dt} = 0, \quad \frac{dX}{dt} = -\frac{d[C]}{dt}. \quad (5)$$

По условию задачи  $\frac{dX}{dt} = 0$ , следовательно,

$$\frac{d[C]}{dt} = 0. \quad (6)$$

Из выражений (5) и (6) следует:

$$X = [C]_0 - [C] \Rightarrow [C] = [C]_0 - X. \quad (7)$$

Суммируя выражения (3) и (7), получим

$$\begin{aligned} \frac{dX}{dt} &= k_1[A]([C]_0 - X) - (k_{-1} + k_2)X = \\ &= k_1[A][C]_0 - (k_1[A] + k_{-1} + k_2)X = 0, \text{ откуда} \\ X &= \frac{k_1[A][C]_0}{k_1[A] + k_{-1} + k_2}. \end{aligned} \quad (8)$$

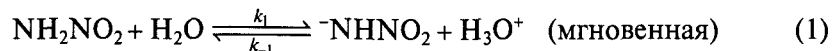
Для суммарной реакции  $A \rightarrow B$   $v = \frac{d[B]}{dt}$ , следовательно, выражения (4) и (8) дают выражение для скорости

$$v = \frac{d[B]}{dt} = k_2X = \frac{k_1 k_2 [A][C]_0}{k_1[A] + k_{-1} + k_2} = \frac{k[A]}{k_1[A] + k'}, \quad (9)$$

полагая  $k = k_1 k_2 [C]_0$ , так как  $[C]_0 = \text{const}$ , и  $k_{-1} + k_2 = k'$ . Как видно из выражения (9), порядок реакции дробный по веществу  $A$ ;

в) если  $k_2 \gg k_1[A] + k_{-1}$ , из соотношения (9) видно, что  $v \approx \frac{k[A]}{k_2} = k''[A]$ , полагая  $k'' = \frac{k}{k_2} = k_1[C]_0$ . Таким образом, реакция имеет первый порядок по веществу  $A$ . Если  $k_1[A] \gg k_{-1} + k_2$ , из соотношения (9) получим  $v = \frac{k[A]}{k_1[A]} = \text{const} = k'''$ , где  $k''' = k/k_1$ . Таким образом, реакция имеет нулевой порядок по веществу  $A$ .

6.7\*. Для суммарной реакции, протекающей в водном растворе  $\text{NH}_2\text{NO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}_{(г)}$ , предложен следующий механизм



*Задание:* а) покажите роль ионов  $\text{OH}^-$  в качестве катализатора, написав выражение для скорости суммарного процесса;

б) в буферной среде, исходя из экспериментальных данных (где  $P$  представляет общее давление, создаваемое образованием газообразного  $\text{N}_2\text{O}$ ), получите функциональную зависимость давления от времени  $t$  и константы скорости  $k$  реакции;

в) определите константу скорости  $k$ .

$t$ , мин	0	5	10	20	25	$t_\infty$
$P$ , торр	0	50	92	156	180	300

*Решение:* а) стадия (2) предложенного механизма является лимитирующей стадией всего процесса, следовательно

$$v = v_2 = k_2[\text{NHNO}_2]. \quad (4)$$

Первый этап протекает мгновенно  $k_1[\text{NH}_2\text{NO}_2] = k_{-1}[\text{NHNO}_2] \times [\text{H}_3\text{O}^+]$ . Концентрация воды не учитывается, так как, будучи растворителем,  $[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$ . Получим

$$[\text{NHNO}_2] = \frac{k_1}{k_{-1}} \frac{[\text{NH}_2\text{NO}_2]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \Rightarrow \quad (5)$$

$\Rightarrow$  из формулы (4) и выражения (5)

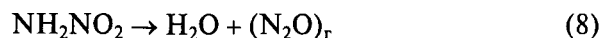
$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \frac{[\text{NH}_2\text{NO}_2]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = k \frac{[\text{NH}_2\text{NO}_2]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}, \quad (6)$$

полагая  $\frac{k_1 k_2}{k_{-1}} = k$ . Поскольку  $K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$ , подставляем в выражение (6)

$$v = \frac{k}{K_{\text{H}_2\text{O}}} [\text{NH}_2\text{NO}_2][\text{OH}^-] = k' [\text{NH}_2\text{NO}_2][\text{OH}^-], \quad (7)$$

где  $k' = k/K_{\text{H}_2\text{O}}$ . Из кинетического уравнения (7) видно, что скорость пропорциональна концентрации ионов  $\text{OH}^-$ , играющих роль катализатора реакции, что и требовалось доказать;

б) рассмотрим общую реакцию



Скорость ее будет равна

$$v = \frac{d[\text{N}_2\text{O}]}{dt} = \frac{dC}{dt}, \quad (9)$$

где  $C = [\text{N}_2\text{O}]$ .

$$C = \frac{n}{V} = \frac{P}{RT} \Rightarrow \frac{dC}{dt} = \frac{1}{RT} \frac{dP}{dt}. \quad (10)$$

С учетом формул (6), (9), (10) получим

$$v = k \frac{[\text{NH}_2\text{NO}_2]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1}{RT} \frac{dP}{dt}. \quad (11)$$

По условиям задачи среда является буферной, т. е.  $[\text{H}_3\text{O}^+] = \text{const}$ .

Полагая  $\frac{kRT}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \text{const} = k''$ , можно выражение (11) записать в следующем виде

$$\frac{dP}{dt} = k''[\text{NH}_2\text{NO}_2]. \quad (12)$$

Пусть  $a$  — начальное число моль  $\text{NH}_2\text{NO}_2$ ,  $x$  — число моль образовавшейся  $\text{N}_2\text{O}$ . Тогда:

момент	$\text{NH}_2\text{NO}_2$	$\text{N}_2\text{O}$
$t = 0$	$a$	0
$t$	$a - x$	$x$
$t = \infty$	0	$a$

Таким образом, в момент времени  $t$

$$[\text{NH}_2\text{NO}_2] = \frac{a - x}{V} \quad (\text{так как } C = \frac{n}{V}). \quad (13)$$

Ко времени  $t = \infty$   $P_\infty = 300$  торр. Поскольку давления пропорциональны числу молей и  $V = \text{const}$ :  $a \rightarrow k_1 P_\infty$ ,  $x \rightarrow k_1 P$ .

$$\Rightarrow \frac{a - x}{V} = k(P_\infty - P). \quad (14)$$

Используя соотношения (12) и (14), получим

$$\frac{dP}{P_\infty - P} = \frac{dP}{300 - P} = k'' dt, \quad (15)$$

после интегрирования:

$$\ln(300 - P) = -k''t + C. \quad (15a)$$

Для  $t = 0$ ,  $P = 0$   $C = \ln 300$ , поэтому выражение (15a) принимает конечный вид

$$\ln\left(1 - \frac{P}{300}\right) = -k''t; \quad (16)$$

в) на основании исходных данных для  $t$  и  $P$  и соотношения (16) получим и представим результаты:

$t$ , мин .....	0	5	10	20	25
$P$ , торр .....	0	50	92	155	180
$\ln(1 - P/300)$ .....	0	-0,182	-0,366	-0,727	-0,916

Строя график в координатах  $(\ln(1 - P/300), t)$ , по тангенсу угла наклона прямой находим константу скорости реакции:  $k'' \approx 3,7 \times 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$ .

## Глава 7. АВТОКАТАЛИЗ

### ПРИМЕРЫ

**7.1.** Для автокаталитической реакции  $A \xrightarrow{B} B + \dots$  скорость реакции описывается уравнением  $v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$ , при этом полагают, что  $[B]_0 \neq 0$ .

*Задание:* получите аналитическим путем уравнение, связывающее текущую концентрацию вещества  $B$  со временем.

*Решение:* обозначим через  $x$  изменение концентрации каждого компонента к моменту времени  $t$ , тогда

$$[A] = [A]_0 - x, [B] = [B]_0 + x \quad \text{и} \quad -\frac{d[A]}{dt} = \frac{-d([A]_0 - x)}{dt} = \frac{dx}{dt}.$$

Используя полученные соотношения, запишем уравнение для скорости реакции в дифференциальной форме

$$\frac{dx}{dt} = k([A]_0 - x)([B]_0 + x), \quad (1)$$

после интегрирования получим выражение:

$$\ln \frac{[A]_0([B]_0 + x)}{[B]_0([A]_0 - x)} = \ln \frac{[A]_0[B]}{[B]_0[A]} = ([A]_0 + [B]_0)kt. \quad (2)$$

Дальнейшие преобразования позволяют упростить уравнение (2)

$$\frac{[B]}{[A]} = \frac{[B]_0}{[A]_0} e^{([A]_0 + [B]_0)kt}. \quad (3)$$

Учитывая справедливость в любой момент времени равенства  $[A] + [B] = [A]_0 + [B]_0$ , выразим текущую концентрацию  $A$ :  $[A] =$

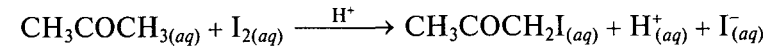
$= [A]_0 + [B]_0 - [B]$  и, подставляя это выражение в уравнение (3), получим

$$\frac{[B]}{[A]_0 + [B]_0 - [B]} = \frac{[B]_0}{[A]_0} \exp\{([A]_0 + [B]_0)kt\}. \quad (4)$$

Решая полученное соотношение относительно  $[B]$ , находим искомое уравнение

$$[B] = \frac{[A]_0 + [B]_0}{([A]_0/[B]_0) \exp\{-( [A]_0 + [B]_0)kt\} + 1}. \quad (5)$$

**7.2.** Для химической реакции, катализируемой ионами  $H^+$ ,



получены следующие данные при  $20^\circ C$  и  $[CH_3COCH_3]_0 = 0,683 \text{ M}$ , где  $x$  — концентрация образующих ионов  $H^+$  к моменту времени  $t$ :

$t$ , ч .....	24	46	65
$x \cdot 10^3$ , M .....	0,196	0,602	1,492

*Задание:* а) определите кинетические характеристики автокаталитической реакции:  $k$  и  $[H^+]_0$ ;

б) представьте графически зависимость текущей концентрации  $[H^+]$  от времени для интервала  $0 \leq t$  (ч)  $\leq 400$ ;

в) рассчитайте  $[H^+]$  для времени  $t = 200$  ч.

*Решение:* а) выражение для скорости автокаталитической реакции в данном случае имеет вид

$$v = -\frac{d[CH_3COCH_3]}{dt} = k[CH_3COCH_3][H^+]. \quad (1)$$

Далее используем уравнение (2), полученное при решении примера 7.1,

$$\ln \frac{[A]_0[B]}{[B]_0[A]} = ([A]_0 + [B]_0)kt, \quad (2)$$

решая его относительно  $[B]$ , находим

$$\ln [B] = \ln \frac{[B]_0[A]}{[A]_0} + ([A]_0 + [B]_0)kt. \quad (3)$$

Из условий реакции следует, что  $[H^+]_t \approx x = [B]$ ,  $x \gg [H^+]_0$ ;  $[A] = [CH_3COCH_3] \gg x$ , полагая, что  $[CH_3COCH_3] \approx [CH_3COCH_3]_0 = [A]_0$ .

Подставляя концентрации участников реакции в выражение (3), получим

$$\ln x = \ln [H^+]_0 + ([CH_3COCH_3]_0 + [H^+]_0)kt. \quad (4)$$

Видно, что зависимость  $\ln x$  от  $t$  имеет линейный вид, что позволяет графическим путем, как показано на рис. 7.1, определить



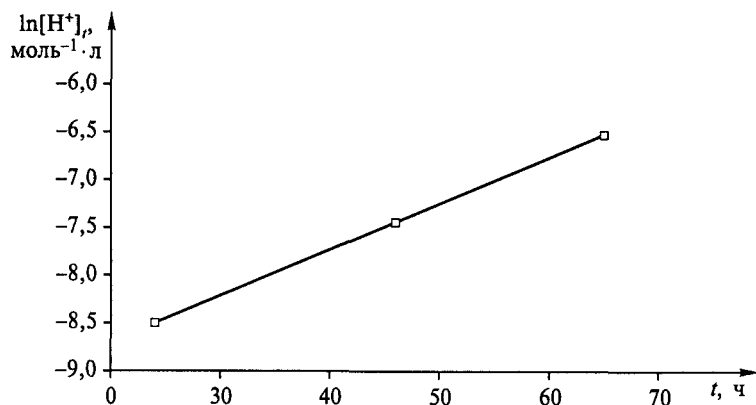


Рис. 7.1. Зависимость  $\ln x$  от  $t$  (к примеру 7.2)

искомые величины  $[H^+]_0$  и  $k$ : из величины отрезка, отсекаемого на оси ординат, находим  $\ln [H^+]_0 = -9,71$ ;  $[H^+]_0 = e^{-9,71} = 6,1 \cdot 10^{-5}$  М; из значения тангенса угла наклона прямой ( $\operatorname{tg} \alpha = 0,050, \text{ч}^{-1}$ ) находим значение константы скорости

$$k = \frac{\operatorname{tg} \alpha}{[CH_3COCH_3]_0 + [H^+]_0} = \frac{0,050}{0,683 + 6,1 \cdot 10^{-5}} = 7,3 \cdot 10^{-2} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1};$$

б) используя полученные в п. а) значения для  $[H^+]$  и  $k$ , построим график зависимости  $[H^+]$  от времени. Для этого подставим имеющиеся данные в уравнение (5) из примера 7.1:

$$[H^+] = [B] = \frac{[A]_0 + [B]_0}{\left(\frac{[A]_0}{[B]_0}\right) \exp\{-( [A]_0 + [B]_0)kt\} + 1} = \frac{0,683 + 6,1 \cdot 10^{-5}}{\frac{0,683}{6,1 \cdot 10^{-5}} \exp\{-(0,683 + 6,1 \cdot 10^{-5})7,3 \cdot 10^{-2}t\} + 1} = \frac{0,683}{11200e^{-0,050t} + 1};$$

в) пример расчета численного значения  $[H^+]$  для  $t = 200$  ч:

$$[H^+] = \frac{0,683}{11200e^{-0,05 \cdot 200} + 1} = 0,453 \text{ М}.$$

На рис. 7.2 приводится зависимость  $[H^+] = f(t)$ .

**7.3\*.** Рассмотрим реакцию  $A + B \rightarrow C + D$ . Эта реакция имеет первый порядок по веществам А и В. В фиксированный объем первоначально вводят количества А и В в равных концентрациях  $a_0 = b_0$ , пусть  $x$  — уменьшение концентрации исходных веществ, т. е. концентрация продукта С в момент времени  $t$ .

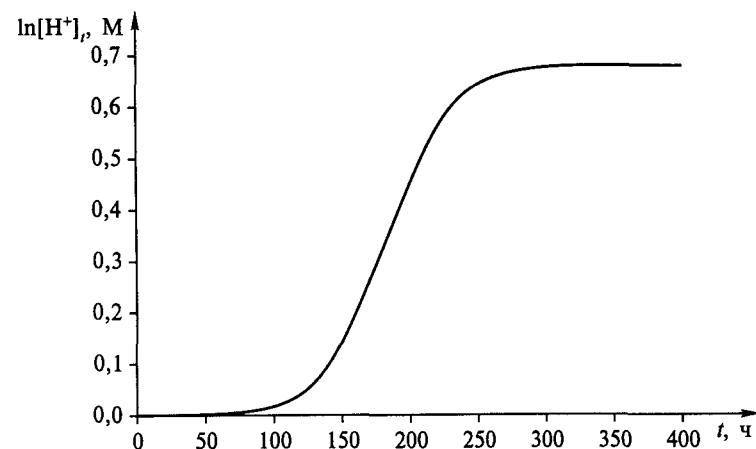


Рис. 7.2. Зависимость  $[H^+] = f(t)$  (к примеру 7.2)

*Задание:* а) найдите функциональную зависимость  $x(t)$  и представьте ее графически;

б) снова рассмотрим ту же реакцию, указанную в п. а), но автокатализируемую продуктом С. В этом случае реакция имеет первый порядок по А, В и С. Вводят в такой же фиксированный объем (как и в п. а)) исходные вещества А и В с концентрацией  $[A]_0 = [B]_0 = a_0$  (М) и незначительное количество продукта С:  $[C]_0 = \varepsilon \ll a_0$ . Обоснуйте сделанное допущение относительно  $[C]_0$ . Получите соотношение, связывающее  $x$  и  $t$  (пренебрегая  $\varepsilon$  перед  $a_0$  в тех случаях, где это возможно) и представьте его графически. Покажите, что скорость реакции проходит через максимум для значения  $x$ , которое следует определить.

*Решение:* а) запишем выражение для скорости данной реакции, согласно основному постулату химической кинетики

$$v = \frac{dx}{dt} = k[A][B] = k(a_0 - x)^2. \quad (1)$$

Интегрирование этого дифференциального уравнения дает следующие результаты:

$$\frac{1}{a_0 - x} - \frac{1}{a_0} = \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt, \quad (2)$$

откуда

$$k = \frac{1}{t} \frac{x}{(a_0 - x)a_0}; \quad (3)$$

$$[C] = x \approx \frac{a_0^2 kt}{1 + a_0 kt}. \quad (4)$$

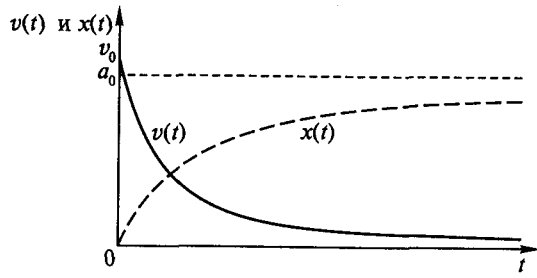


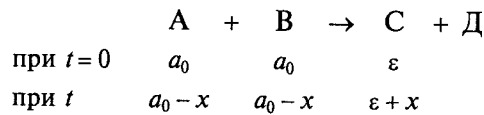
Рис. 7.3. Зависимости  $x(t)$  и  $v(t)$

На рис. 7.3 представлен график зависимости  $x(t)$  и  $v(t)$ ;  
 б) выражение для скорости записываем в следующем виде

$$v = \frac{dx}{dt} = k[A][B][C] = kx(a_0 - x)^2, \quad (5)$$

где  $x = [C]$  в момент времени  $t$ . Но если при  $t=0$   $x=0$  — реакция не может протекать. Следовательно, необходимо, чтобы продукт  $C$  присутствовал в реакционной системе хотя бы в следовых (трассовых) количествах. Поэтому полагают, что при  $t=0$   $[C]_0 = \varepsilon$ , а при  $t$   $[C] = \varepsilon + x$ .

Представим вначале схему процесса и запишем выражение для скорости реакции



$$v = \frac{dx}{dt} = k(a_0 - x)^2(\varepsilon + x) \quad (6)$$

или

$$\frac{dx}{(a_0 - x)^2(\varepsilon + x)} = kdt; \quad (6a)$$

теперь необходимо разложить дробь на элементарные в следующем виде

$$\frac{1}{(a_0 - x)^2(\varepsilon + x)} = \frac{Ax + B}{(a_0 - x)^2} + \frac{C}{\varepsilon + x}. \quad (7)$$

Определение  $C$ : умножаем оба члена в уравнении (7) на  $(\varepsilon + x)$ , затем для проверки равенства левой и правой сторон полагаем  $x = -\varepsilon$

$$\frac{1}{(a_0 - x)^2} = \frac{Ax + B}{(a_0 - x)^2}(\varepsilon + x) + C \quad \text{и} \quad C = \frac{1}{(a_0 + \varepsilon)^2}. \quad (7a)$$

Определение  $A$  и  $B$ : умножаем оба члена в уравнении (7) на  $(a_0 - x)^2$ , затем полагаем  $x = a_0$

$$\frac{1}{\varepsilon + x} = Ax + B + \frac{C(a_0 - x)^2}{\varepsilon + x}, \quad \text{откуда}$$

$$\frac{1}{a_0 + \varepsilon} = Aa_0 + B. \quad (8)$$

Теперь в уравнении (7), заменив  $x = 0$ , получаем

$$\frac{1}{a_0^2 \varepsilon} = \frac{B}{a_0^2} + \frac{C}{\varepsilon}. \quad (9)$$

Совместное решение уравнений (8) и (9) приводит к следующим результатам

$$A = -\frac{1}{a_0^2}; \quad B \approx \frac{2}{a_0} \quad \text{и} \quad C = \frac{1}{a_0^2}. \quad (10)$$

Эти значения получены при использовании разложений, ограниченных первым порядком. Дифференциальное уравнение примет вид:

$$\frac{a_0 - x + a_0}{a_0^2} \frac{dx}{(a_0 - x)^2} + \frac{1}{a_0^2} \frac{dx}{\varepsilon + x} = kdt \quad (11)$$

или в интегральной форме

$$\frac{1}{a_0^2} \int_0^x \frac{dx}{a_0 - x} + \frac{1}{a_0} \int_0^x \frac{dx}{(a_0 - x)^2} + \frac{1}{a_0^2} \int_0^x \frac{dx}{\varepsilon + x} = k \int_0^t dt, \quad (12)$$

после интегрирования получаем

$$-\frac{1}{a_0^2} \ln \frac{a_0 - x}{a_0} + \frac{1}{a_0} \left[ \frac{1}{a_0 - x} - \frac{1}{a_0} \right] + \frac{1}{a_0^2} \ln \frac{\varepsilon + x}{\varepsilon} = kt. \quad (13)$$

Это выражение достаточно сложное и нахождение  $x$  в зависимости от  $t$  можно осуществить только итерационным методом.

В автокаталитической реакции ее отличительной характеристикой служит увеличение скорости вначале и убывание ее после достижения  $x$  некоторого значения. Объясним это явление математическим путем. При  $t=0$ ,  $x = \varepsilon$ ,  $v = k\varepsilon(a_0 - x)^2 \approx 0$  и для  $t \rightarrow \infty$ ,  $v = k(a_0 - x)^2(\varepsilon + x) \rightarrow 0$ . Следовательно, скорость реакции проходит

через максимум, когда  $\frac{dv}{dt} = \frac{d^2x}{dt^2} = 0$ . Находим производную следующим образом

$$\frac{dv}{dt} = 2k(x - a_0)(\varepsilon + x) + k(a_0 - x)^2 = 0, \quad (14)$$

после преобразований получим

$$k(a_0 - x)(-2\varepsilon - 2x + a_0 - x) = 0. \quad (14a)$$

Это условие выполняется либо при  $x = a_0$  — окончание реакции; либо при  $3x = a_0 - 2\varepsilon$  или

$$x = \frac{a_0 - 2\varepsilon}{3} \approx \frac{a_0}{3}. \quad (15)$$

Подстановка значения  $x$  из уравнения (15) в формулу (6) позволяет получить выражение для максимальной скорости,  $v_{\max}$ :

$$v_{\max} = \frac{4}{27} ka_0^3. \quad (16)$$

Время, соответствующее достижению максимальной скорости и точке перегиба на кривой  $x(t)$  выражается уравнением:

$$t_{\max} = t_{\text{пер}} = \frac{1}{ka_0^2} \left[ \frac{1}{2} - \ln \frac{2}{3} + \ln \frac{\varepsilon + a_0/3}{\varepsilon} \right]. \quad (17)$$

На рис. 7.4 представлены кривые  $v(t)$  и  $x(t)$ . Следует отметить, что для  $x < \frac{a_0}{3}$  скорость возрастает из-за эффекта автокатализа, затем для  $x > \frac{a_0}{3}$  скорость убывает, поскольку влияние уменьшения концентрации исходных веществ становится преобладающим.

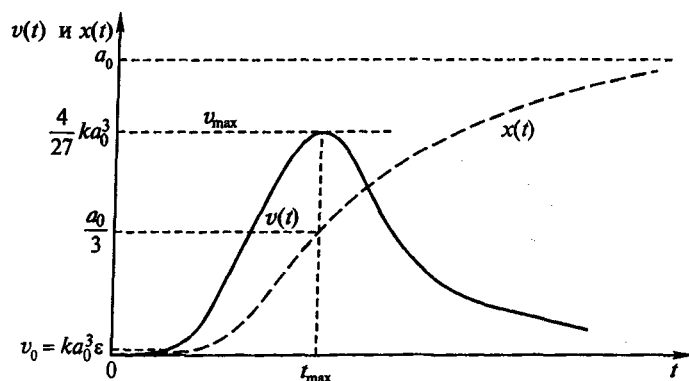


Рис. 7.4. Кривые  $v(t)$  и  $x(t)$

7.4\*. Для автокаталитической реакции типа  $A \rightarrow P$  установлено, что дифференциальное выражение для скорости реакции имеет вид:  $v = \frac{dP}{dt} = k[A]^2P$ .

**Задание:** а) получите интегральное уравнение для скорости этой реакции, учитывая значения начальных концентраций  $[A]_0$ ,  $[P]_0$  и текущих  $[A] = [A]_0 - x$ ,  $[P] = [P]_0 + x$ ;

б) получите аналитическим путем уравнение для расчета времени достижения максимальной скорости реакции.

**Решение:** а)  $v = \frac{d[P]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k([A]_0 - x)^2([P]_0 + x)$

$$\Rightarrow \int_0^x \frac{dx}{([A]_0 - x)^2([P]_0 + x)} = \int_0^t k dt. \quad (1)$$

Берем интеграл, используя известные математические приемы,

$$\frac{1}{([A]_0 - x)^2([P]_0 + x)} = \frac{\alpha}{([A]_0 - x)^2} + \frac{\beta}{[A]_0 - x} + \frac{\gamma}{[P]_0 + x} =$$

$$= \frac{\alpha([P]_0 + x) + \beta([A]_0 - x)([P]_0 + x) + \gamma([A]_0 - x)^2}{([A]_0 - x)^2([P]_0 + x)}. \quad (2)$$

$$\left. \begin{aligned} [P]_0\alpha + [A]_0[P]_0\beta + [A]_0^2\gamma &= 1; \\ \alpha + ([A]_0 - [P]_0)\beta - 2[A]_0\gamma &= 0; \\ -\beta + \gamma &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Совместное решение уравнений (3) приводит к следующим результатам

$$\alpha = \frac{1}{[A]_0 + [P]_0}, \quad \beta = \gamma = \frac{\alpha}{[A]_0 + [P]_0}. \quad (4)$$

Следовательно, подставляя полученные выражения в (1), получим

$$kt = \frac{1}{[A]_0 + [P]_0} \times$$

$$\times \int_0^x \left[ \left( \frac{1}{[A]_0 - x} \right)^2 + \left( \frac{1}{[A]_0 + [P]_0} \right) \left( \frac{1}{[A]_0 - x} + \frac{1}{[P]_0 + x} \right) \right] dx =$$

$$= \frac{1}{[A]_0 + [P]_0} \times$$

$$\times \left\{ \frac{1}{[A]_0 - x} - \frac{1}{[A]_0} + \frac{1}{[A]_0 + [P]_0} \left[ \ln \left( \frac{[A]_0}{[A]_0 - x} \right) + \ln \left( \frac{[P]_0 + x}{[P]_0} \right) \right] \right\} =$$

$$= \frac{1}{[A]_0 + [P]_0} \times$$

$$\times \left[ \left( \frac{x}{[A]_0([A]_0 - x)} \right) + \left( \frac{1}{[A]_0 + [P]_0} \right) \ln \left( \frac{[A]_0([P]_0 + x)}{([A]_0 - x)[P]_0} \right) \right]. \quad (5)$$

При  $y = \frac{x}{[A]_0}$  и  $r = \frac{[P]_0}{[A]_0}$  уравнение для скорости реакции (5) примет окончательный вид:

$$[A]_0([A]_0 + [P]_0)kt = \left[ \left( \frac{y}{1-y} \right) + \left( \frac{1}{1+r} \right) \ln \left( \frac{r+y}{r(1-y)} \right) \right]; \quad (6)$$

б) максимум скорости реакции определяется условием  $\frac{dv}{dt} = 0$ .

Для  $v = k[A]^2[P]$  запишем  $\frac{dv}{dt} = 2k \frac{d[A]}{dt} [A][P] + k[A]^2 \frac{d[P]}{dt} = 0$ , или  $-2k[A][P]v_p + k[A]^2 v_p = 0$ , минус появляется, так как  $v_A = -v_p$ . В итоге имеем

$$k[A]([A] - 2[P])v_p = 0. \quad (7)$$

Очевидно, что максимум скорости наблюдается при условии  $[A] = 2[P]$ . Подставляя начальные концентрации, получим:

$$[A] = [A]_0 - x = 2[P]_0 + 2x, \quad x = \frac{1}{3}([A]_0 - 2[P]_0). \quad (8)$$

Используя введенные в п. а) соотношения  $y = \frac{x}{[A]_0}$  и  $r = \frac{[P]_0}{[A]_0}$  с учетом уравнения (8), выразим  $y$  через  $r$ :

$$y = \frac{1}{3}(1 - 2r). \quad (9)$$

Подстановка соотношения (9) в интегральное уравнение (6) приводит к искомому результату

$$[A]_0 ([A]_0 + [P]_0)kt = \left( \frac{1}{1+r} \right) \left( \frac{1}{2}(1 - 2r) + \ln \frac{1}{2r} \right). \quad (10)$$

Уравнение (10) можно преобразовать к виду:

$$([A]_0 + [P]_0)^2 kt_{\max} = \frac{1}{2} - r - \ln 2r, \quad (11)$$

откуда получаем выражение для расчета  $t_{\max}$ :

$$t_{\max} = \frac{\frac{1}{2} - r - \ln 2r}{([A]_0 + [P]_0)^2 k}. \quad (12)$$

**7.5\*.** Для автокаталитической реакции со стехиометрией  $A \rightarrow P$  установлено, что дифференциальное выражение для скорости реакции имеет вид:  $v = \frac{dP}{dt} = k[A][P]^2$ .

*Задание:* а) выведите интегральное уравнение для скорости этой реакции, учитывая значения начальных концентраций  $A_0$ ,  $P_0$  и текущих  $[A] = A_0 - x$ ,  $[P] = P_0 + x$ ;

б) получите аналитическим путем уравнение для расчета времени достижения максимальной скорости реакции.

*Решение:* а) запишем вначале уравнение для скорости в дифференциальном виде:

$$v = \frac{dP}{dt} = \frac{dx}{dt} = k(A_0 - x)(P_0 + x)^2, \quad x = A_0 - [A] = [P] - P_0,$$

которое после разделения переменных примет вид:

$$\int_0^t k dt = \int_0^x \frac{dx}{(A_0 - x)(P_0 + x)^2}. \quad (1)$$

Интеграл берется с помощью математических приемов, подробно рассмотренных при решении примеров 7.3 и 7.4.

$$kt = \left( \frac{1}{A_0 + P_0} \right) \int_0^x \left\{ \left( \frac{1}{P_0 + x} \right)^2 + \left( \frac{1}{A_0 + P_0} \right) \left[ \frac{1}{P_0 + x} + \frac{1}{A_0 - x} \right] \right\} dx =$$

$$= \left( \frac{1}{A_0 + P_0} \right) \left\{ \left( \frac{1}{P_0} - \frac{1}{P_0 + x} \right) + \left( \frac{1}{A_0 + P_0} \right) \left[ \ln \left( \frac{P_0 + x}{P_0} \right) + \ln \left( \frac{A_0}{A_0 - x} \right) \right] \right\} =$$

$$= \left( \frac{1}{A_0 + P_0} \right) \left[ \frac{x}{P_0(P_0 + x)} \right] + \left( \frac{1}{A_0 + P_0} \right) \ln \left[ \frac{(P_0 + x)A_0}{P_0(A_0 - x)} \right]. \quad (2)$$

Полагая  $y = \frac{x}{A_0}$  и  $r = \frac{P_0}{A_0}$ , интегральное уравнение скорости реакции запишется в следующем виде:

$$A_0(A_0 + P_0)kt = \left[ \left( \frac{y}{r(y+y)} \right) + \frac{1}{1+r} \ln \frac{r+y}{r(1-y)} \right]; \quad (3)$$

б) максимум скорости реакции находится по условию  $\frac{dv}{dt} = 0$ :

$$\frac{dv_p}{dt} = 2k[A][P] \left( \frac{d[P]}{dt} \right) + k[P]^2 \left( \frac{d[A]}{dt} \right) = 2k[A][P]v_p - k[P]^2v_p =$$

$$= k[P](2[A] - [P])v_p = 0. \quad (4)$$

Производная обращается в нуль при условии

$$[A] = \frac{1}{2}[P]. \quad (5)$$

Поэтому из начальных условий и уравнения (5) получаем  $[A] = A_0 - x = \frac{1}{2}P_0 + \frac{1}{2}x$ , откуда

$$x = \frac{1}{3}(2A_0 - P_0), \quad (6)$$

$$y = \frac{1}{3A_0}(2A_0 - P_0) = \frac{1}{3}(2 - r). \quad (7)$$

Подставляя выражение (7) в интегральное уравнение (3), получим конечный результат:

$$A_0(A_0 + P_0)kt_{\max} = \left( \frac{2-r}{2r(1+r)} \right) + \frac{1}{1+r} \ln \frac{2}{r} \quad (8)$$

или

$$(A_0 + P_0)^2 kt_{\max} = \frac{2-r}{2r} + \ln \frac{2}{r}, \quad (9)$$

откуда

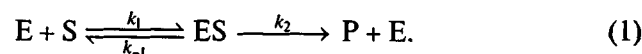
$$t_{\max} = \frac{1}{(A_0 + P_0)^2 k} \left( \frac{2-r}{2r} + \ln \frac{2}{r} \right). \quad (9a)$$

## Глава 8. ФЕРМЕНТАТИВНЫЙ КАТАЛИЗ

### ПРИМЕРЫ

**8.1. Задание:** методом квазиравновесных концентраций получите уравнение для начальной скорости ферментативной реакции ( $S \rightarrow P$ ), протекающей по предложенному Л. Михаэлисом и М. Ментенем механизму, с учетом условия  $[S]_0 \gg [E]_0$ . Каким образом определяют параметры этого уравнения?

**Решение:** для простейшей ферментативной реакции  $S \rightarrow P$  Л. Михаэлис и М. Ментен рассматривали механизм, состоящий из двух стадий (первая — обратимая и быстрая, вторая — необратимая и медленная):



Скорость этого процесса определяется лимитирующей стадией, т. е. скоростью образования продукта:

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2[ES]. \quad (2)$$

Для нахождения  $[ES]$  используем метод квазиравновесных концентраций

$$K_S = \frac{k_{-1}}{k_1} = \frac{[E][S]}{[ES]}, \quad (3)$$

где  $K_S$  — субстратная константа или константа диссоциации субстрат-ферментного комплекса.

$$[ES] = \frac{k_1}{k_{-1}} [E][S]. \quad (4)$$

Для замены текущей концентрации  $E$  используем уравнение материального баланса по ферменту

$$[E]_0 = [E] + [ES] \quad (5)$$

или

$$[E] = [E]_0 - [ES]. \quad (5a)$$

Подставляя значение  $[E]$  из формулы (5a) в уравнение (4) и решая его относительно  $[ES]$ , получим следующее выражение:

$$[ES] = \frac{[E]_0[S]}{\frac{k_{-1}}{k_1} + [S]}. \quad (6)$$

При подстановке выражения (6) в формулу (2) получаем уравнение для общей скорости реакции:

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2[ES] = \frac{k_2[E]_0[S]}{\frac{k_{-1}}{k_1} + [S]} = \frac{v_{\max}[S]}{K_M + [S]}, \quad (7)$$

где  $v_{\max} = k_2[E]_0$  — предельная скорость реакции;  $K_M = \frac{k_{-1}}{k_1} = K_S$  — субстратная константа, получившая название константы Михаэлиса. Уравнение материального баланса по субстрату записывается следующим образом:

$$[S]_0 = [S] + [ES] + [P]. \quad (8)$$

Однако в начальный момент времени, при  $t \rightarrow 0$  с учетом условия  $[S]_0 \gg [E]_0$ , поскольку  $[P] \rightarrow 0$ ,  $[ES] \rightarrow 0$ , уравнение (8) примет вид

$$[S]_0 \approx [S], \quad (8a)$$

где  $[S]_0$  — начальная концентрация;  $[S]$  — текущая концентрация субстрата. Уравнение (7) для скорости образования продукта с учетом (8a) в начальный период времени запишется в следующем виде:

$$v_0 = \frac{v_{\max} [S]_0}{K_M + [S]_0}. \quad (9)$$

Это выражение называется уравнением Михаэлиса–Ментен. Для определения параметров полученного кинетического уравнения  $K_M$  и  $v_{\max}$ , используют несколько способов его линеаризации, подробно рассмотренных в примере 8.2.

**8.2.** Гидролиз *N*-глутарил-*L*-фенилаланин-*p*-нитроанилида (GPNA), обозначим субстрат через *S*, в присутствии фермента  $\alpha$ -химотрипсина (ХТ) приводит к образованию двух продуктов: *p*-нитроанилина и *N*-глутарил-*L*-фенилаланина.

**Задание:** на основании опытных данных и полагая, что процесс описывается уравнением Михаэлиса–Ментен, определите кинетические характеристики  $K_M$ ,  $v_{\max}$  и  $k_2$  тремя способами:

- в координатах Лайнуивера–Берка;
- в координатах Ханеса–Вульфа;
- в координатах Эди–Хофсти.

$$[E]_0 = [ХТ] = 4,0 \cdot 10^{-6} \text{ М},$$

$[S]_0 \cdot 10^4, \text{ М}$ .....	2,5	5,0	10,0	15,0
$v_0 \cdot 10^8, \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .....	3,7	6,3	9,8	11,8

**Решение:** а) способ Лайнуивера–Берка заключается в построении графика в координатах «двойных обратных величин», на основании полученного из уравнения Михаэлиса–Ментен соотношения (рис. 8.1):

$$\frac{1}{v_0} = \frac{1}{v_{\max}} + \frac{K_M}{v_{\max}} \frac{1}{[S]_0}.$$

Отрезок  $l$ , отсекаемый прямой на оси ординат, равен  $\frac{1}{v_{\max}}$ :  
 $v_{\max} = \frac{1}{l} = \frac{1}{0,469 \cdot 10^7} = 2,13 \cdot 10^{-7} \text{ (моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}\text{)}$ . Тангенс угла наклона прямой равен отношению  $\frac{K_M}{v_{\max}}$ :  $K_M = v_{\max} \operatorname{tg} \alpha = 2,13 \cdot 10^{-7} \cdot 5,58 \cdot 10^3 = 1,19 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ . Используя соотношение  $v_{\max} = k_2[E]_0$ , находим:

$$k_2 = \frac{2,13 \cdot 10^{-7} \text{ (моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}\text{)}}{4,0 \cdot 10^{-6} \text{ (моль} \cdot \text{л}^{-1}\text{)}} = 0,053 \text{ (с}^{-1}\text{)};$$

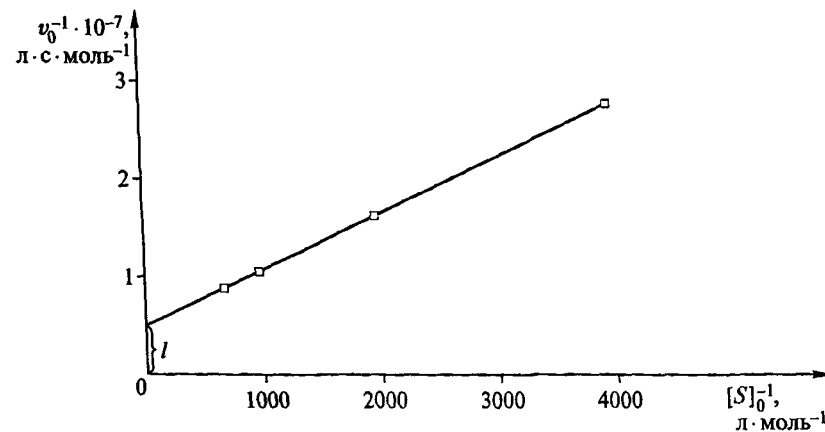


Рис. 8.1. График в координатах двойных обратных величин

б) способ Ханеса–Вульфа заключается в построении графика (рис. 8.2) в координатах  $\left(\frac{[S]_0}{v_0}, [S]_0\right)$  на основании полученного из уравнения Михаэлиса–Ментен соотношения:

$$\frac{[S]_0}{v_0} = \frac{K_M}{v_{\max}} + \frac{1}{v_{\max}} [S]_0.$$

Тангенс угла наклона прямой равен  $\frac{1}{v_{\max}}$ :  $v_{\max} = \frac{1}{\operatorname{tg} \alpha} = \frac{1}{4,76 \cdot 10^6} = 2,11 \cdot 10^{-7} \text{ (моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}\text{)}$ .

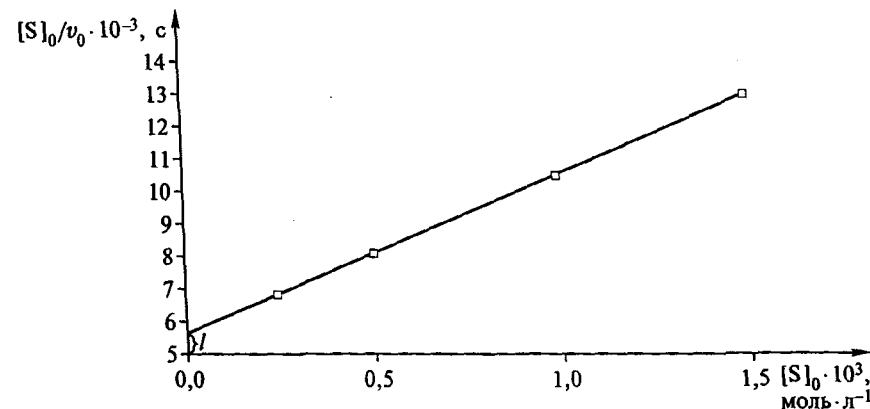


Рис. 8.2. Зависимость  $[S]_0/v_0$  от  $[S]_0$

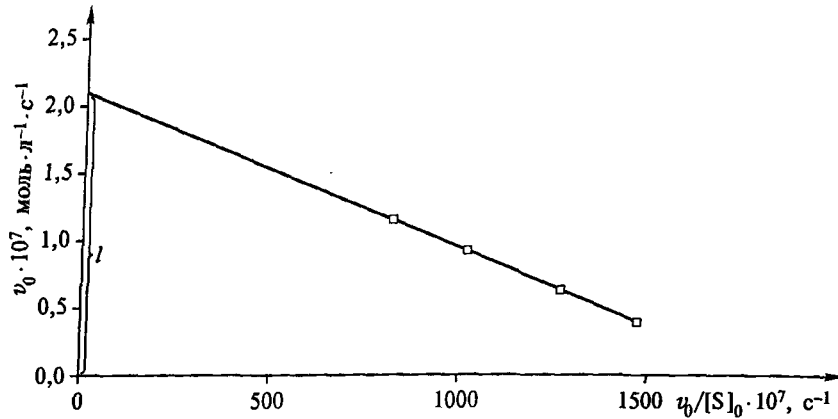


Рис. 8.3. Зависимость  $v_0$  от  $v_0/[S]_0$

Отрезок  $l$ , отсекаемый прямой на оси ординат, равен  $\frac{K_M}{v_{\max}}$ :  $K_M = v_{\max} l = 2,11 \cdot 10^{-7} \cdot 5,55 \cdot 10^3 = 1,17 \cdot 10^{-3}$  (М).  $k_2 = \frac{v_{\max}}{[E]_0} = \frac{2,11 \cdot 10^{-7}}{4,0 \cdot 10^{-6}} = 0,053$  (с<sup>-1</sup>);

в) способ Эди–Хофсти заключается в построении графика (рис. 8.3) в координатах  $(v_0, v_0/[S]_0)$  на основании полученного этими учеными из уравнения Михаэлиса–Ментен соотношения:

$$v_0 = v_{\max} - K_M \frac{v_0}{[S]_0}.$$

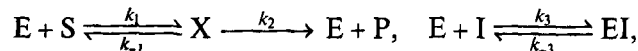
Отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат,  $l = v_{\max} = 2,12 \times 10^{-7}$  моль · л<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup>.

Тангенс угла наклона прямой равен  $-K_M$ :  $K_M = -(\operatorname{tg} \alpha) = -(-1,18 \times 10^{-3}) = 1,18 \cdot 10^{-3}$  М.

$$k_2 = \frac{v_{\max}}{[E]_0} = \frac{2,12 \cdot 10^{-7}}{4,0 \cdot 10^{-6}} = 0,053 \text{ с}^{-1}.$$

Как видим, обработка опытных кинетических данных различными способами приводит к вполне удовлетворительным результатам.

**8.3.** Для ферментативной реакции с участием ингибитора I предложен механизм



который описывает конкурентное ингибирование. В этом случае субстрат и ингибитор конкурируют между собой за право всту-

пить в реакцию с ферментом, ингибирование характеризуется константой  $K_I = \frac{[E][I]}{[EI]}$ .

*Задание:* а) получите кинетическое уравнение для этого процесса в начальный момент времени, используя принцип квазистационарных концентраций, с учетом следующих соотношений:  $[S]_0 \gg [E]_0$  и  $[I]_0 \gg [E]_0$ ;

б) проанализируйте полученный результат в координатах Лайнуивера–Берка.

*Решение:* а) запишем следующие три уравнения: для скорости образования продукта

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2[X], \quad (1)$$

для материального баланса по ферменту

$$[E]_0 = [E] + [X] + [EI], \quad (2)$$

для скорости образования промежуточного соединения X

$$\frac{d[X]}{dt} = k_1[E][S] - k_{-1}[X] - k_2[X] = 0. \quad (3)$$

Заменим  $[EI]$  через  $\frac{[E][I]}{K_I}$  и подставим в уравнение (2), которое примет вид

$$[E]_0 = [X] + [E] \left( 1 + \frac{[I]_0}{K_I} \right). \quad (4)$$

Затем произведем замену  $[E]$ , используя (3):

$$[X] = \frac{k_1[E][S]_0}{k_{-1} + k_2} = \frac{[E][S]_0}{K_M} \quad \text{и} \quad [E] = \frac{[X]K_M}{[S]_0}, \quad (5)$$

где  $K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$ , константа Михаэлиса. Полученное выражение для  $[E]$  подставляем в (4), которое решаем относительно концентрации X:

$$\begin{aligned} [E]_0 &= [X] + \frac{[X]K_M}{[S]_0} \left( 1 + \frac{[I]_0}{K_I} \right) \Rightarrow [E]_0[S]_0 = [X] \left[ [S]_0 + K_M \left( 1 + \frac{[I]_0}{K_I} \right) \right] \Rightarrow \\ &\Rightarrow [X] = \frac{[E]_0[S]_0}{K_M \left( 1 + \frac{[I]_0}{K_I} \right) + [S]_0}. \end{aligned} \quad (6)$$

Знание  $[X]$  позволяет получить на основании (1) искомое кинетическое уравнение в начальный период реакции:

$$v_{0I} = \frac{d[P]}{dt} = k_2[X] = \frac{k_2[E]_0[S]_0}{K_M \left(1 + \frac{[I]_0}{K_I}\right) + [S]_0} = \frac{v_{\max}[S]_0}{K_{M,\text{эф}} + [S]_0}, \quad (7)$$

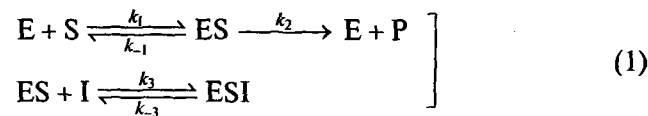
где  $v_{\max} = k_2[E]_0$  и  $K_{M,\text{эф}} = K_M \left(1 + \frac{[I]_0}{K_I}\right)$ ;

б) запись полученного уравнения (7) в обратных величинах, т. е. его преобразование по способу Лайнуивера – Берка, приводит к уравнению:

$$v_0^{-1} = v_{\max}^{-1} + \frac{K_{M,\text{эф}}}{v_{\max}} [S]_0^{-1}. \quad (8)$$

Зависимость  $v_0^{-1}$  от  $[S]_0^{-1}$ , как и в отсутствие ингибирования, представляет прямую линию, причем отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, также равен  $\frac{1}{v_{\max}}$ , но тангенс угла наклона прямой равен  $\frac{K_{M,\text{эф}}}{v_{\max}}$ , т. е. больше, чем при отсутствии ингибирования.

**8.4.** При бесконкурентном ингибировании механизм реакции имеет вид:



В этом случае образуется один неактивный комплекс ESI (комплекс EI не образуется) за счет присоединения ингибитора к промежуточному соединению ES с константой равновесия

$$K_I = \frac{k_{-3}}{k_3} = \frac{[ES][I]}{[ESI]}. \quad (2)$$

**Задание:** а) выведите уравнение для начальной скорости реакции, ускоряемой ферментом в присутствии ингибитора, учитывая следующие соотношения между начальными концентрациями субстрата, ингибитора и фермента:  $[S]_0 \gg [E]_0$ ;  $[I]_0 \gg [E]_0$ ;

б) каким образом можно определить параметры этого кинетического уравнения?

**Решение:** а) скорость реакции равна скорости образования продукта, P:

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2[ES]. \quad (3)$$

В присутствии ингибитора уравнение материального баланса для фермента примет вид

$$[E]_0 = [E] + [ES] + [ESI]. \quad (4)$$

Заменяя  $[ESI]$  через  $K_I$  из выражения (2),  $[ESI] = \frac{[ES][I]}{K_I}$  и подставляя в формулу (4), получим

$$[E]_0 = [E] + [ES] \left(1 + \frac{[I]}{K_I}\right). \quad (5)$$

Для нахождения концентрации ES используем принцип квазистационарных концентраций

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] - (k_{-1} + k_2)[ES] + k_{-3}[ESI] - k_3[ES][I] = 0. \quad (6)$$

Соотношение (6) с учетом выражения (2) упрощается до вида

$$k_1[E][S] - (k_{-1} + k_2)[ES] = 0, \quad (7)$$

откуда находим

$$[ES] = \frac{k_1[E][S]}{k_{-1} + k_2} = \frac{[E][S]}{K_M}. \quad (8)$$

Выразив текущую концентрацию фермента E из соотношения (8)

$$[E] = \frac{[ES]K_M}{[S]}, \quad (8a)$$

подставляем полученное выражение в уравнение (5), которое решаем относительно  $[ES]$ :

$$[ES] = \frac{[E]_0[S]}{K_M + \left(1 + \frac{[I]}{K_I}\right)[S]}. \quad (9)$$

Знание концентрации ES позволяет получить путем подстановки выражения (9) в формулу (3) искомое выражение для начальной скорости ферментативной реакции с учетом заданных условий при бесконкурентном ингибировании

$$\begin{aligned} v_{0I} &= \frac{k_2[E]_0[S]_0}{K_M + \left(1 + \frac{[I]_0}{K_I}\right)[S]_0} = \frac{k_2[E]_0[S]_0}{\left(1 + \frac{[I]_0}{K_I}\right) \left[ \frac{K_M}{\left(1 + \frac{[I]_0}{K_I}\right)} + [S]_0 \right]} = \\ &= \frac{v_{\max,\text{эф}}[S]_0}{K_{M,\text{эф}} + [S]_0}, \end{aligned} \quad (10)$$



где

$$v_{\max.\text{эф}} = \frac{v_{\max}}{1 + \frac{[I]_0}{K_I}}; \quad (11a)$$

$$K_{M.\text{эф}} = \frac{K_M}{1 + \frac{[I]_0}{K_I}}. \quad (11б)$$

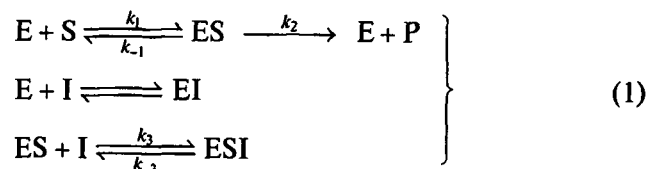
Из соотношений (11a) и (11б) видно, что параметры уравнения Михаэлиса–Ментен,  $v_{\max}$  и  $K_M$ , уменьшаются в случае бесконкурентного ингибирования в одинаковое число раз,  $\left(1 + \frac{[I]_0}{K_I}\right)$ ;

б) параметры полученного кинетического уравнения для бесконкурентного ингибирования удобно определять одним из известных графических способов, например, способом Лайнуивера–Берка, представив уравнение (10) в виде обратных величин

$$\frac{1}{v_{0I}} = \frac{1}{v_{\max.\text{эф}}} + \frac{K_{M.\text{эф}}}{v_{\max.\text{эф}}} \frac{1}{[S]_0}. \quad (12)$$

Строя график в координатах  $\left(\frac{1}{v_{0I}}, \frac{1}{[S]_0}\right)$ , по отрезку  $l$ , отсекаемому прямой на оси ординат, находят величину  $v_{\max.\text{эф}} = 1/l$ ; по тангенсу угла наклона прямой — величину  $K_{M.\text{эф}}$ :  $K_{M.\text{эф}} = v_{\max.\text{эф}} \times \text{tg } \alpha = \frac{\text{tg } \alpha}{l}$ . Эффективную константу  $K_{M.\text{эф}}$  можно определить также по отрезку, отсекаемому прямой на оси абсцисс:  $-\frac{1}{K_{M.\text{эф}}} = \frac{1}{[S]_0}$ .

**8.5.** При смешанном ингибировании механизм реакции имеет вид



Отличительной чертой этого типа ингибирования является неравенство констант диссоциации комплексов EI и ESI между собой  $K_I \neq K_{II}$

$$K_I = \frac{[E][I]}{[EI]}, \quad (2)$$

$$K_{II} = \frac{k_{-3}}{k_3} = \frac{[ES][I]}{[ESI]}. \quad (3)$$

**Задание:** а) выведите уравнение для начальной скорости ферментативной реакции при смешанном ингибировании, учитывая следующие соотношения между начальными концентрациями субстрата, ингибитора и фермента:  $[S]_0 \gg [E]_0$ ;  $[I]_0 \gg [E]_0$ ;

б) каким образом можно определить параметры этого кинетического уравнения?

**Решение:** а) выразим скорость реакции через скорость образования продукта, P

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2[ES]. \quad (4)$$

В присутствии ингибитора уравнение материального баланса для фермента запишется в виде:

$$[E]_0 = [E] + [ES] + [EI] + [ESI]. \quad (5)$$

Заменяя [EI] через  $K_I$  из формулы (2), [ESI] через  $K_{II}$  из формулы (3) и подставляя в уравнение (5), получим

$$\begin{aligned} [E]_0 &= [E] + [ES] + \frac{[E][I]}{K_I} + \frac{[ES][I]}{K_{II}} = \\ &= [E] \left(1 + \frac{[I]}{K_I}\right) + [ES] \left(1 + \frac{[I]}{K_{II}}\right). \end{aligned} \quad (6)$$

Найдем теперь [E], используя принцип стационарных концентраций для [ES] и (3):

$$\begin{aligned} \frac{d[ES]}{dt} &= k_1[E][S] - (k_{-1} + k_2)[ES] - \underbrace{k_3[ES][I] + k_{-3}[ESI]}_{\text{равно } 0} = \\ &= k_1[E][S] - (k_{-1} + k_2)[ES] = 0. \end{aligned} \quad (7)$$

Следовательно,

$$[E] = \frac{K_M[ES]}{[S]}, \quad (8)$$

где  $K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$ . После подстановки [E] из (8) в (6) и несложных преобразований получаем выражение для стационарной концентрации промежуточного соединения ES

$$[ES] = \frac{[E]_0[S]}{K_M \left(1 + \frac{[I]}{K_I}\right) + [S] \left(1 + \frac{[I]}{K_{II}}\right)} =$$

$$= \frac{[E]_0[S]}{\left(1 + \frac{[I]}{K_{II}}\right) \left( K_M \left( \frac{1 + \frac{[I]}{K_I}}{1 + \frac{[I]}{K_{II}}} \right) + [S] \right)} \quad (9)$$

Знание [ES] позволяет получить путем подстановки в уравнение (4) выражение для начальной скорости ферментативной реакции при смешанном ингибировании (с учетом начальных условий)

$$v_{0I} = \frac{v_{эф}[S]_0}{K_{эф} + [S]_0}, \quad (10)$$

где

$$v_{эф} = \frac{k_2[E]_0}{\left(1 + \frac{[I]_0}{K_{II}}\right)} \quad (11)$$

и

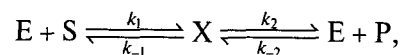
$$K_{эф} = K_M \frac{1 + \frac{[I]_0}{K_I}}{1 + \frac{[I]_0}{K_{II}}} \quad (12)$$

Как видно из формулы (11), эффективная скорость всегда меньше предельной при  $[I]_0 > 0$ :  $v_{эф} < v_{max}$ . Соотношение констант  $K_{эф}$  и  $K_M$  зависит от соотношения  $K_I$  и  $K_{II}$ : если  $K_I > K_{II}$ ,  $K_{эф} < K_M$ ; если  $K_I < K_{II}$ , тогда  $K_{эф} > K_M$ ;

б) параметры полученного кинетического уравнения удобно находить графически, используя, например, способ Лайнуивера – Берка, как показано в решении примеров 8.2–8.4.

**8.6\***. Гидролиз fumarat-иона с образованием L-малат-иона ускоряется ферментом fumarазой.  $^-OOC-CH \equiv CH-COO^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow ^-OOC-CHON-CH_2-COO^-_{(aq)}$ .

Предложен следующий механизм ферментативной реакции



где E — фермент; S — субстрат; X — фермент-субстратный комплекс и P — продукт реакции.

**Задание:** а) получите кинетическое уравнение для этого процесса, полагая, что  $\frac{d[X]}{dt} = 0$ ;

б) проанализируйте кинетику процесса в начальный момент времени для случаев  $[S]_0 \ll K_S$  и  $[S]_0 \gg K_S$ .

**Решение:** а)  $\frac{d[X]}{dt} = 0 = k_1[E][S] - k_{-1}[X] - k_2[X] + k_{-2}[E][P]; \quad (1)$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[X] - k_{-2}[E][P]; \quad (2)$$

где

$$[E]_0 = [E] + [X]. \quad (3)$$

Заменяя [X] и [E] в уравнении (2) с помощью уравнений (1) и (3), получаем

$$v = \frac{d[P]}{dt} = \frac{(v_S/K_S)[S] - (v_P/K_P)[P]}{1 + ([S]/K_S) + ([P]/K_P)}, \quad (4)$$

где  $v_S = k_2[E]_0$ ;  $v_P = k_{-1}[E]_0$ ;  $K_S = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$ ;  $K_P = \frac{k_{-1} + k_2}{k_{-2}}$ ;

б) если измерение скоростей реакции проводят в начальный момент времени, т.е.  $[S] \approx [S]_0$ ,  $[P] \rightarrow 0$ , то уравнение (4) упрощается, превращаясь в уравнение Михаэлиса – Ментен:

$$v_0 = \frac{d[P]}{dt} = \frac{(v_S/K_S)[S]_0}{1 + [S]_0/K_S} = \frac{v_S[S]_0}{K_S + [S]_0} = \frac{v_{max}[S]_0}{K_M + [S]_0}. \quad (5)$$

Если  $[S]_0 \ll K_S$ ,  $v_0 = v_S[S]_0/K_S$ , реакция имеет псевдопервый порядок по отношению к субстрату. Если же  $[S]_0 \gg K_S$ , то  $v_0 = v_S$ , реакция имеет псевдонулевой порядок по отношению к субстрату. В обоих случаях реакция зависит от  $v_S$ , причем максимальная скорость  $v_S$  имеет первый порядок по отношению к  $[E]_0 \approx [E]$ .

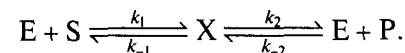
**8.7\***. Для реакции, кинетика которой описана в примере 8.6\*, получены следующие экспериментальные данные: начальная концентрация фермента fumarазы  $[E]_0$  равна  $5,0 \cdot 10^{-10}$  М при pH 6 и температуре  $25^\circ\text{C}$  для ионной силы раствора  $I = 10^{-2}$  М;

$v_0$ (моль · л <sup>-1</sup> · с <sup>-1</sup> )	.....	$1,09 \cdot 10^{-7}$	$4,65 \cdot 10^{-7}$
$C_0$ (fumarat-иона) (М)	.....	$1,00 \cdot 10^{-6}$	$1,00 \cdot 10^{-5}$
$v_0$ (моль · л <sup>-1</sup> · с <sup>-1</sup> )	.....	$2,32 \cdot 10^{-8}$	$8,90 \cdot 10^{-8}$
$C_0$ (малат-иона) (М)	.....	$1,00 \cdot 10^{-6}$	$1,00 \cdot 10^{-5}$

**Задание:** а) определите значения  $k_1$ ,  $k_{-1}$ ,  $k_2$  и  $k_{-2}$  для этой реакции;

б) рассчитайте значение константы равновесия суммарной реакции  $\left( K = \frac{v_S/K_S}{v_P/K_P} \right)$ .

**Решение:** а) механизм процесса выразим уравнением



Как было показано в решении предыдущей задачи, в начальный момент времени кинетика реакции описывается уравнением Михаэлиса – Ментен:

$$v_0 = \frac{v_{\max}[S]_0}{K_M + [S]_0} \quad (1)$$

Подставляя опытные данные для фумарат-иона в соотношение (1), получим два уравнения:

$$1,09 \cdot 10^{-7} = \frac{v_S \cdot 1,00 \cdot 10^{-6}}{K_S + 1,00 \cdot 10^{-6}}; \quad (2)$$

$$4,65 \cdot 10^{-7} = \frac{v_S \cdot 1,00 \cdot 10^{-5}}{K_S + 1,00 \cdot 10^{-5}}. \quad (3)$$

Совместное их решение позволяет легко найти значения  $K_S = 5,7 \cdot 10^{-6}$  М и  $v_S = 7,3 \cdot 10^{-7}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$   $\cdot$  с $^{-1}$ . Используем опытные данные для малат-иона в целях определения  $v_P$  и  $K_P$

$$2,32 \cdot 10^{-8} = \frac{v_P(1,00 \cdot 10^{-6})}{K_P + 1,00 \cdot 10^{-6}}; \quad (4)$$

$$8,90 \cdot 10^{-8} = \frac{v_P(1,00 \cdot 10^{-5})}{K_P + 1,00 \cdot 10^{-5}}, \quad (5)$$

откуда находим  $K_P = 4,6 \cdot 10^{-6}$  М и  $v_P = 1,3 \cdot 10^{-7}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$   $\cdot$  с $^{-1}$ . Далее из соотношений  $v_S = k_2[E]_0$  и  $v_P = k_{-1}[E]_0$  находим  $k_2$  и  $k_{-1}$

$$k_2 = \frac{v_S}{[E]_0} = \frac{7,3 \cdot 10^{-7}}{5,0 \cdot 10^{-10}} = 1500 \text{ с}^{-1}; \quad k_{-1} = \frac{v_P}{[E]_0} = \frac{1,3 \cdot 10^{-7}}{5,0 \cdot 10^{-10}} = 260 \text{ с}^{-1}.$$

Из соотношений  $K_S = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$  и  $K_P = \frac{k_{-1} + k_2}{k_{-2}}$  находим  $k_1$  и  $k_{-2}$ :

$$k_1 = \frac{k_{-1} + k_2}{K_S} = \frac{260 + 1500}{5,7 \cdot 10^{-6}} = 2,6 \cdot 10^8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1};$$

$$k_{-2} = \frac{k_{-1} + k_2}{K_P} = \frac{260 + 1500}{4,6 \cdot 10^{-6}} = 3,3 \cdot 10^8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1};$$

б) константа равновесия для изучаемой реакции имеет вид:

$$K = \frac{v_S K_P}{v_P K_S} = \frac{7,3 \cdot 10^{-7} \cdot 4,6 \cdot 10^{-6}}{1,3 \cdot 10^{-7} \cdot 5,7 \cdot 10^{-6}} = 4,5,$$

или

$$K = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} k_{-2}} = \frac{2,6 \cdot 10^8 \cdot 1500}{260 \cdot 3,3 \cdot 10^8} = 4,5.$$

**8.81\*. Превращение АТФ в АДФ.** Превращение аденозинтрифосфата (АТФ) в аденозиндифосфат (АДФ) протекает по реакции:  $\text{АТФ} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{АДФ} + \text{HPO}_4^{2-}$ . Эта реакция может катализироваться кислотой или ферментом — аденозинтрифосфатазой (Е). В последнем случае наиболее простая схема реакции имеет вид



где АТФЕ — промежуточный комплекс.

*Задание:* а) выразите скорость образования продукта  $v$  в зависимости от  $[\text{АТФ}]$ , начальной концентрации фермента  $[\text{Е}]_0$  и  $K_M$  — константы Михаэлиса;

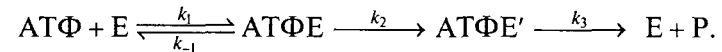
б) покажите, что  $K_M$  представляет собой константу диссоциации промежуточного комплекса;

в) для интервала времени, когда применим принцип стационарных концентраций, фиксируя начальную концентрацию фермента  $[\text{Е}]_0$  и выбирая начальную концентрацию  $[\text{АТФ}] \gg K_M$ , получите выражение для скорости в начальный момент времени. Определите, какой вид будет иметь выражение для скорости в конце указанного интервала времени;

г) выразите  $v$  в зависимости от  $v_{\max}$  в общем случае. Представьте в соответствующей форме уравнение, позволяющее графически определять значения  $v_{\max}$  и  $K_M$ . На основании опытных данных рассчитайте численные значения  $v_{\max}$  и  $K_M$ :

$v$ , моль $\cdot$ л $^{-1}$ $\cdot$ с $^{-1}$ .....	9,1	28,6	44,5	59,9	66,7
$[\text{АТФ}] \cdot 10^3$ , (М) .....	0,100	0,400	0,800	1,500	2,000

д) экспериментальные данные, приведенные в п. г), находятся в согласии с кинетическим уравнением, полученным в п. а). Означает ли это, что предложенная схема реакции является точной? Рассмотрим вторую схему



Покажите, что и в этом случае скорость выражается уравнением, аналогичным найденному в п. а). Какие выводы можно сделать? Проанализируйте два предельных случая;

е) для сравнения энергий активации ферментативного и кислотного катализа одной и той же реакции гидролиза АТФ получены следующие данные:

$T$ , К	Кислотный катализ $k$ , с $^{-1}$	$T$ , К	Ферментативный катализ, $v_{\max}$ , моль $\cdot$ л $^{-1}$ $\cdot$ с $^{-1}$
312,9	$4,67 \cdot 10^6$	303,2	6,95
316,8	$7,22 \cdot 10^6$	308,2	9,22

Измерения  $v_{\max}$  проводили при  $[\text{Е}]_0 = 10^{-7}$  М. Вычислите энергию активации для обеих реакций. Какой вывод можно сделать из сравнения порядков величин констант скорости этих процессов?

Решение: а) для предложенной схемы реакции



выражение для скорости имеет вид

$$v = \frac{d[\text{P}]}{dt} = k_2[\text{AT}\Phi\text{E}]. \quad (1)$$

Применим принцип квазистационарных концентраций к ATΦE

$$\frac{d[\text{AT}\Phi\text{E}]}{dt} = k_1[\text{AT}\Phi][\text{E}] - k_{-1}[\text{AT}\Phi\text{E}] - k_2[\text{AT}\Phi\text{E}] = 0. \quad (2)$$

Заменяя [E] на [E]<sub>0</sub> из соотношения баланса [E]<sub>0</sub> = [E] + [ATΦE], получим

$$0 = k_1[\text{AT}\Phi]([E]_0 - [\text{AT}\Phi\text{E}]) - k_{-1}[\text{AT}\Phi\text{E}] - k_2[\text{AT}\Phi\text{E}], \quad (3)$$

откуда

$$[\text{AT}\Phi\text{E}] = \frac{k_1[\text{AT}\Phi][E]_0}{k_1[\text{AT}\Phi] + k_{-1} + k_2}. \quad (4)$$

Подставляя (4) в (1), находим

$$v = \frac{k_1 k_2 [\text{AT}\Phi][E]_0}{k_1[\text{AT}\Phi] + k_{-1} + k_2} = \frac{k_2[E]_0[\text{AT}\Phi]}{[\text{AT}\Phi] + K_M}, \quad (5)$$

где  $\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} = K_M$ ;

б) применяя принцип квазистационарных концентраций к ATΦE, полагают, что его концентрация постоянна во времени, следовательно это соединение находится в равновесии с его продуктами разложения на исходные вещества. Из (2) находим

$$k_1[\text{AT}\Phi][\text{E}] = (k_{-1} + k_2)[\text{AT}\Phi\text{E}]$$

или  $\frac{[\text{AT}\Phi][\text{E}]}{[\text{AT}\Phi\text{E}]} = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} = K_M. \quad (6)$

Таким образом,  $K_M$  оказывается константой диссоциации промежуточного комплекса;

в) если  $[\text{AT}\Phi] \gg K_M$ , используя уравнение уравнения (5), находим

$$v = \frac{k_2[E]_0[\text{AT}\Phi]}{[\text{AT}\Phi] + K_M} \approx k_2[E]_0 = v_{\max}. \quad (7)$$

Выражение для скорости будет иметь вид:

$$v = \frac{v_{\max}[\text{AT}\Phi]}{[\text{AT}\Phi] + K_M}; \quad (8)$$

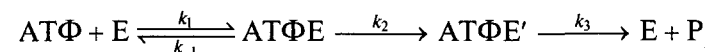
г) наиболее удобной формой для обработки кинетических опытных данных по уравнению Михаэлиса – Ментен является способ Лайнуивера – Берка:

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{\max}} + \frac{K_M}{v_{\max}} \frac{1}{[\text{AT}\Phi]}. \quad (9)$$

В координатах  $\left(\frac{1}{v}, \frac{1}{[\text{AT}\Phi]}\right)$  график представляет собой прямую линию: отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен  $\frac{1}{v_{\max}}$ , а тангенс угла наклона прямой равен  $\frac{K_M}{v_{\max}}$ .

Обработка экспериментальных данных методом линейной регрессии дает следующие результаты:  $K_M/v_{\max} = 10^{-5}$ ;  $1/v_{\max} = 10^{-2}$ ; коэффициент корреляции  $r=1$ ; следовательно,  $v_{\max} = 10^2$  моль · л<sup>-1</sup> × с<sup>-1</sup>,  $K_M = 10^{-3}$  М;

д) как показано в п. г), опытные данные удобно интерпретировать с помощью уравнения (5), полученного ранее. Это позволяет заключить, что предложенная схема реакции является корректной и не содержит неточных стадий, однако она не позволяет определять значения констант скорости различных стадий. Рассмотрим вторую схему реакции



$$v = \frac{d[\text{P}]}{dt} = k_3[\text{AT}\Phi\text{E}'], \quad (10)$$

ATΦE' и ATΦ — промежуточные соединения, к которым можно применить принцип квазистационарных концентраций

$$\frac{d[\text{AT}\Phi\text{E}']}{dt} = 0 = k_2[\text{AT}\Phi\text{E}] - k_3[\text{AT}\Phi\text{E}'] \Rightarrow$$

$$\Rightarrow [\text{AT}\Phi\text{E}'] = \frac{k_2}{k_3}[\text{AT}\Phi\text{E}]; \quad (11)$$

$$\frac{d[\text{AT}\Phi\text{E}]}{dt} = 0 = k_1[\text{AT}\Phi][\text{E}] - (k_{-1} + k_2)[\text{AT}\Phi\text{E}]. \quad (12)$$

Учитываем уравнение баланса:  $[E]_0 = [E] + [\text{AT}\Phi\text{E}] + [\text{AT}\Phi\text{E}'] =$   
 $= [E] + [\text{AT}\Phi\text{E}]\left(1 + \frac{k_2}{k_3}\right)$ , откуда

$$[E] = [E]_0 - [\text{AT}\Phi\text{E}]\left(1 + \frac{k_2}{k_3}\right). \quad (13)$$

Подставляя уравнение (13) в уравнение (12), получим:

$$k_1[\text{AT}\Phi] \left\{ [\text{E}]_0 - [\text{AT}\Phi\text{E}] \left( 1 + \frac{k_2}{k_3} \right) \right\} - (k_{-1} + k_2)[\text{AT}\Phi\text{E}] = 0,$$

откуда путем простых преобразований находим

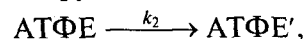
$$[\text{AT}\Phi\text{E}] = \frac{[\text{AT}\Phi][\text{E}]_0}{[\text{AT}\Phi] \left( 1 + \frac{k_2}{k_3} \right) + K_M}, \quad (14)$$

подставляя выражение (14) в уравнение (10), получаем выражение для скорости второго процесса:

$$v = k_3 [\text{AT}\Phi\text{E}'] = k_2[\text{AT}\Phi\text{E}] = \frac{k_2[\text{AT}\Phi][\text{E}]_0}{[\text{AT}\Phi] \left( 1 + \frac{k_2}{k_3} \right) + K_M}. \quad (15)$$

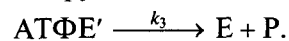
Видно, что полученное уравнение по форме аналогично выражению (5). Рассмотрим два предельных случая.

\*Кинетически лимитирующей стадией является превращение



тогда  $k_2 \ll k_3$ ,  $k_2/k_3 \ll 1$  и уравнение (15) переходит в выражение (5), когда в реакционной схеме присутствует только один промежуточный комплекс,  $\text{AT}\Phi\text{E}$ , который распадается очень медленно.

\*\*Кинетически лимитирующей стадией является стадия



В этом случае  $k_3 \ll k_2$ ,  $k_2/k_3 \gg 1$  и

$$v \approx \frac{k_3[\text{AT}\Phi][\text{E}]_0}{k_2[\text{AT}\Phi] + k_3 K_M}. \quad (16)$$

е) для расчета энергии активации в каждом процессе используем уравнение Аррениуса в интегральной форме:

$$E_a = \frac{RT_1 T_2 \ln(k_2/k_1)}{T_2 - T_1}, \quad (17)$$

где  $k_i$  обозначает константу скорости элементарной стадии  $i$ .

\*Кислотный катализ:

$$E_a = \frac{8,314 \cdot 312,9 \cdot 316,8 \ln(7,22/4,67)}{316,8 - 312,9} = 92,1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

\*\*Ферментативный катализ:  $v_{\max} = k_2[\text{E}]_0$ ,  $k_2 = v_{\max}/[\text{E}]_0$ . Для  $T = 303,2 \text{ К}$   $k_2 = 6,95 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ ; для  $T = 308,2 \text{ К}$   $k_2 = 9,22 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ . Подстановка значений  $k_1$  и  $k_2$  и соответствующих температур в выраже-

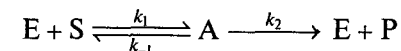
ние (17) дает значение  $E_a = 43,9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Очевидно преимущество ферментативного катализа перед кислотным. Дальнейший расчет показывает, что при одинаковой температуре (303,2 К) для кислотного катализа константа скорости  $k$  равна  $1,5 \cdot 10^6$ , т.е. в 46 раз меньше, чем для ферментативной реакции.

**Изучение кинетики нескольких механизмов реакций в ферментативном катализе.** При изучении кинетики превращения субстрата S в продукт P, катализируемого ферментом E, установлено, что этот тип реакций обычно протекает очень быстро, поэтому часто вынуждены прибегать к релаксационным методам, чтобы определить константы скорости. В дальнейшем будут использованы следующие обозначения, представленные в табл. 8.1.

Таблица 8.1

Вещество	Концентрация		
	начальная	к моменту $t$	в состоянии равновесия
Субстрат S	$\sigma_0$	$\sigma$	$\bar{\sigma}$
Продукт P	0	$p$	$\bar{p}$
Фермент E	$e_0$	$e$	$\bar{e}$

**8.9\*. Необратимое превращение с одним промежуточным веществом.** Рассмотрим следующий механизм процесса:



Промежуточное соединение A представляет собой фермент-субстратный комплекс с концентрацией  $a$ .

**Задание:** а) применяя к соединению A принцип квазистационарных концентраций, получите кинетическое уравнение для скорости  $v$  образования продукта P;

б) используя начальную концентрацию фермента  $e_0$  и условие  $e_0 = e + a$ , покажите, что полученное в п. а) выражение можно представить в виде  $v = \frac{v_{\max}}{1 + \frac{K_M}{\delta}}$ . В чем кинетический смысл  $v_{\max}$ ?

в) для начальной концентрации фермента,  $e_0 = 10^{-4} \text{ М}$  были получены следующие результаты:

$\sigma, \text{ М}$ .....	$10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$10^{-1}$
$\frac{1}{v} \cdot 10^{-3}, \text{ с} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{л}$ .....	16,7	11,7	8,7	7,7

Найдите численные значения  $K_M$  и  $v_{\max}$ . Покажите, что результаты только этого эксперимента не позволяют рассчитать все три константы скорости. Можно ли оценить предельное значение  $k_1$ ?

г) дополнительное соотношение между константами может быть получено при изучении переходного периода, который предшествует установлению стационарного состояния. На основании пред-

ложенного механизма получите дифференциальное уравнение  $\frac{d^2P}{dt^2} + \lambda \frac{dP}{dt} = \mu$ , в котором  $\lambda$  и  $\mu$  являются только функцией  $\sigma$ . Уточните выражение для  $\lambda$  и  $\mu$ . В случае избытка субстрата ( $\sigma_0 \gg e_0$ ) его концентрация в начальный период изменяется очень мало. Для этого условия проинтегрируйте полученное ранее выражение и покажите, что для достаточно больших значений  $\lambda t$  концентрация  $P$  может быть выражена соотношением  $P = \frac{\mu t}{\lambda} - \frac{\mu}{\lambda^2}$ . Укажите простой графический способ определения  $\lambda$ . При изучении реакции, рассмотренной в п. в), для  $e_0 = 10^{-4}$  М и  $\sigma_0 = 10^{-2}$  М были получены следующие результаты:

$t \cdot 10^2, c$ .....	25	30	35	40
$P \cdot 10^6, M$ .....	10,2	13,2	16,2	19,2

Определите  $\lambda$  и  $\mu$ , затем рассчитайте  $k_1, k_{-1}$  и  $k_2$ .

Решение: а) механизм реакции  $E + S \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} A \xrightarrow{k_2} E + P$ .

Скорость образования продукта  $P$

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2[A] = k_2a, \quad (1)$$

где  $A$  — промежуточное соединение с концентрацией  $a$ , к которому можно применить принцип квазистационарных концентраций

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{da}{dt} = k_1[E][S] - (k_{-1} + k_2)[A] = 0, \quad (2)$$

$$\text{откуда } [A] = \frac{k_1[E][S]}{k_{-1} + k_2}. \quad (3)$$

Подставляя  $[A]$  в выражение (1), получаем выражение для скорости образования продукта

$$v = \frac{k_1 k_2 [E][S]}{k_{-1} + k_2}. \quad (4)$$

С учетом приведенных в условиях задачи обозначений, соотношения (3) и (4) примут вид

$$a = \frac{k_1 e \sigma}{k_{-1} + k_2} \quad (5) \quad \text{и} \quad v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} e \sigma; \quad (6)$$

б)  $[E]_0 = [E] + [A]$  или с учетом (5)

$$e_0 = e + a = e \left( 1 + \frac{k_1 \sigma}{k_{-1} + k_2} \right). \quad (7)$$

Подставляя значение  $e$  из выражения (7) в формулу (6), получим

$$v = \frac{k_1 k_2 \sigma}{k_{-1} + k_2} \frac{e_0}{\left( 1 + \frac{k_1 \sigma}{k_{-1} + k_2} \right)} = \frac{k_2 e_0}{1 + \frac{k_{-1} + k_2}{k_1 \sigma}} = \frac{v_{\max}}{1 + \frac{K_M}{\sigma}}, \quad (8)$$

где  $v_{\max} = k_2 e_0$  и  $K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$  — константа Михаэлиса. Предельная скорость реакции  $v_{\max}$  соответствует такому значению концентрации субстрата  $\sigma$ , когда дробь  $\frac{K_M}{\sigma} \ll 1$  или  $\frac{K_M}{\sigma} \rightarrow 0$ . Когда  $v \rightarrow v_{\max}$ , т. е.  $k_2 a \approx k_2 e_0$  или  $a \approx e_0$ , весь фермент насыщен, так как находится в виде фермент-субстратного комплекса;

в) из уравнения (8) получим выражение для  $\frac{1}{v}$

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{\max}} + \frac{K_M}{v_{\max}} \frac{1}{\sigma}. \quad (9)$$

Графическая обработка экспериментальных данных в координатах  $\left( \frac{1}{v}, \frac{1}{\sigma} \right)$ , аналогичная примеру 8.2, приводит к следующим

результатам:  $\frac{1}{v_{\max}} = 6700$ ,  $\frac{K_M}{v_{\max}} = 100$ , коэффициент регрессии  $r = 1$ , откуда  $v_{\max} = 1,49 \cdot 10^{-4}$  моль  $\cdot$  л $^{-1} \cdot$  с $^{-1}$ ,  $K_M = 1,49 \cdot 10^{-2}$  М.

Из соотношения  $v_{\max} = k_2 e_0$  находим  $k_2 = 1,49 \text{ с}^{-1} \sim 1,5 \text{ с}^{-1}$ . Нельзя определить численное значение  $k_1$  и  $k_{-1}$  из этого (единственного) опыта, так как  $k_1$  и  $k_{-1}$  связаны только с  $K_M$ . Однако можно использовать соотношение  $k_1 = \frac{k_{-1}}{K_M} + \frac{k_2}{K_M}$ , поскольку  $k_{-1} > 0$ , можно считать, что  $K_M > \frac{k_2}{k_1}$ , следовательно  $k_1 > \frac{k_2}{K_M}$  или  $k_1 > 100 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ;

г) до установления стационарного состояния для  $A$  можно написать соотношения:

$$v = \frac{d[P]}{dt} = \frac{dP}{dt} = k_2 a \quad (10)$$

$$\text{или } \frac{d^2 P}{dt^2} = k_2 \frac{da}{dt} \quad (11)$$

$$\text{и } \frac{da}{dt} = k_1 e \sigma - k_{-1} a - k_2 a. \quad (12)$$

Подстановка (12) в (11) с учетом уравнения материального баланса

$$e_0 = a + e \quad (13)$$

и несложных преобразований позволяет получить искомое дифференциальное уравнение:

$$\frac{d^2 P}{dt^2} = k_2(k_1 e \sigma - k_{-1} a - k_2 a) = k_1 k_2 \sigma e_0 - k_2 a(k_1 \sigma + k_{-1} + k_2). \quad (14)$$

С учетом соотношения (10)  $\rightarrow \frac{d^2 P}{dt^2} = k_1 k_2 \sigma e_0 - (k_1 \sigma + k_{-1} + k_2) \frac{dP}{dt}$

или

$$\frac{d^2 P}{dt^2} + (k_1 \sigma + k_{-1} + k_2) \frac{dP}{dt} = k_1 k_2 \sigma e_0. \quad (15)$$

Представим (15) в виде

$$\frac{d^2 P}{dt^2} + \lambda \frac{dP}{dt} = \mu, \quad (16)$$

где  $\lambda = k_1 \sigma + k_{-1} + k_2 = k_1(\sigma + K_M)$  и  $\mu = k_1 k_2 \sigma e_0$ .

В присутствии избытка субстрата  $\sigma_0 \gg e_0$  практически количество субстрата остается постоянным:  $\sigma = \sigma_0$ , поэтому  $\lambda$  и  $\mu$  — константы.  $\lambda = k_1 \sigma_0 + k_{-1} + k_2$  и  $\mu = k_1 k_2 \sigma_0 e_0$ .

Полагая  $\frac{dP}{dt} = X$ , дифференциальное уравнение (16) сводится к линейному дифференциальному уравнению первой степени:

$$\frac{dX}{dt} + \lambda X = \mu. \quad (17)$$

Его решение имеет вид

$$\frac{dP}{dt} = X = A e^{-\lambda t} + \frac{\mu}{\lambda}. \quad (18)$$

При  $t = 0$   $[P] = 0$ ,  $\frac{dP}{dt} = k_2 a = 0$ , следовательно,

$$A = -\frac{\mu}{\lambda}. \quad (19)$$

Уравнение (18) с учетом (19) запишется в виде

$$\frac{dP}{dt} = \frac{\mu}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t}) \quad (20)$$

и после интегрирования дает выражение для  $P$ :

$$P = \frac{\mu}{\lambda} t + \frac{\mu}{\lambda^2} (e^{-\lambda t} - 1). \quad (21)$$

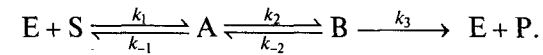
В случае, если  $\lambda t \gg 1$ ,  $e^{-\lambda t} \ll 1$ , уравнение (21) упрощается до искомого результата:

$$P = \frac{\mu}{\lambda} t - \frac{\mu}{\lambda^2}. \quad (22)$$

На основании (22) видно, что  $P = f(t)$ , т. е. наблюдается на графике линейная зависимость: отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен  $-\frac{\mu}{\lambda^2}$ , а тангенс угла наклона равен  $\mu/\lambda$ . Из этих двух величин легко определить  $\lambda$  и  $\mu$ .

Обработка экспериментальных данных методом линейной регрессии позволяет определить:  $\mu/\lambda = 6 \cdot 10^{-5}$ ,  $-\mu/\lambda^2 = -4,8 \cdot 10^{-6}$ ,  $r = 1$ , откуда находим  $\mu = k_1 k_2 e_0 \sigma$  ( $\sigma \approx \sigma_0 = 10^{-2}$  М,  $k_2 = 1,5$  с<sup>-1</sup>), следовательно  $k_1 = 500$  моль<sup>-1</sup> л · с<sup>-1</sup>. Зная  $\lambda = k_1 \sigma + k_{-1} + k_2$ , вычисляем  $k_{-1} = 6$  с<sup>-1</sup>.

**8.10\*. Необратимое превращение с двумя промежуточными веществами.** Промежуточное вещество А изомеризуется обратимо в комплекс В (типа EP), необратимый распад которого приводит к конечному продукту. Полный механизм процесса представляют следующим образом



Константа скорости  $k_3$  существенно меньше остальных четырех констант, концентрацию В обозначим через  $b$ .

*Задание:* а) покажите, что скорость образования продукта (P) можно представить в виде

$$v = \frac{v'_{\max}}{1 + \frac{K'_M}{\sigma}}. \text{ Выразите } v'_{\max} \text{ и } K'_M \text{ в зависимости от } e_0 \text{ и констант}$$

скорости;

б) константы скорости могут быть определены методом релаксации. Напомним сущность метода: на систему, находящуюся в состоянии равновесия, в котором концентрация каждого вещества X равна  $\bar{x}$ , оказывают небольшое воздействие. Концентрация каждого вещества становится равной  $\bar{x} + \Delta x$ , скорость реакции возвращения системы в равновесие подчиняется кинетике первого порядка и позволяет определить время релаксации  $\tau$ :  $-\frac{d}{dt}(\Delta x) = \frac{\Delta x}{\tau}$ .

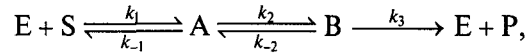
Рассматривая вначале только первое равновесие между E, S и A, выразите время релаксации  $\tau_1$  через  $\bar{e}$  и  $\bar{\sigma}$ . Полагают, что первое равновесие устанавливается значительно быстрее, чем второе; с другой стороны, часто распад В на E и P протекает слишком медленно, чтобы существенно изменить концентрации. Рассматривая в этом случае суммарный механизм, покажите, что можно опре-

делить два времени релаксации  $\tau_1$  и  $\tau_2$ . Получите выражение для  $\tau$  в зависимости от констант скорости и концентраций в равновесии. Из опытных данных найдите численные значения констант  $k_1$ ,  $k_{-1}$ ,  $k_2$  и  $k_{-2}$ .

$(\bar{e} + \bar{\sigma}) \cdot 10^4, \text{ M}$ .....	1	2	4	6	10
$\tau_1^{-1} \cdot 10^{-3}, \text{ c}^{-1}$ .....	15	20	30	40	60
$\tau_2^{-1} \cdot 10^{-3}, \text{ c}^{-1}$ .....	1,67	2,00	2,33	2,50	2,67

Зная, что для указанной реакции  $e_0 = 10^{-4} \text{ M}$ ,  $v'_{\text{max}} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ , рассчитайте  $k_3$ .

*Решение:* представим механизм реакции:



для которой лимитирующей стадией является необратимый распад В на Е и Р.

$$v = \frac{d[\text{P}]}{dt} = \frac{d\text{P}}{dt} = k_3[\text{B}] = k_3b. \quad (1)$$

Применим принцип квазистационарных концентраций к промежуточным соединениям А и В

$$\frac{da}{dt} = k_1e\sigma - k_1a - k_2a + k_{-2}b = 0; \quad (2)$$

$$\frac{db}{dt} = k_2a - k_{-2}b - k_3b = 0. \quad (3)$$

Из уравнений (2) и (3) находим выражения для  $a$  и  $b$

$$b = \frac{k_2a}{k_{-2} + k_3}; \quad (4)$$

$$a = \frac{k_1e\sigma}{k_{-1} + k_2 - \frac{k_2k_{-2}}{k_{-2} + k_3}}. \quad (5)$$

При соблюдении условия  $k_3 \ll k_{-2}$  полученные выражения упрощаются:

$$b = \frac{k_2a}{k_{-2}}, \quad (6)$$

$$a = \frac{k_1e\sigma}{k_{-1}} \quad (7)$$

или

$$b = \frac{k_1k_2e\sigma}{k_{-1}k_{-2}}. \quad (8)$$

Учитывая уравнение материального баланса для фермента

$$e_0 = e + a + b \quad (9)$$

и соотношения (6), (7), (8), можно записать выражение для скорости реакции

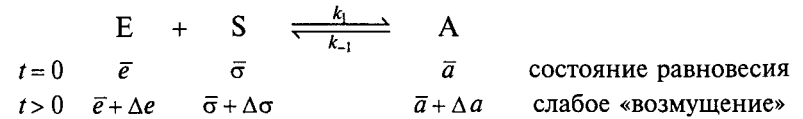
$$v = k_3b = \frac{\frac{k_2k_3e_0}{k_2 + k_{-2}}}{1 + \frac{k_{-1}k_{-2}}{k_1(k_2 + k_{-2})\sigma}} = \frac{v'_{\text{max}}}{1 + \frac{K'_M}{\sigma}}, \quad (10)$$

полагая, что

$$v'_{\text{max}} = \frac{k_2k_3e_0}{k_2 + k_{-2}}; \quad (11)$$

$$K'_M = \frac{k_{-1}k_{-2}}{k_1(k_2 + k_{-2})}; \quad (12)$$

б) рассмотрим первое равновесие с учетом материального баланса



$$v = \frac{d[\text{A}]}{dt} = \frac{d[\Delta a]}{dt} = k_1(\bar{e} + \Delta e)(\bar{\sigma} + \Delta \sigma) - k_{-1}(\bar{a} + \Delta a) =$$

$$= \underbrace{k_1\bar{e}\bar{\sigma} - k_{-1}\bar{a}}_{\text{равно 0 (равновесии)}} + k_1\bar{e}\Delta\sigma + k_1\bar{\sigma}\Delta e - k_{-1}\Delta a + k_1\Delta e\Delta\sigma. \quad (1)$$

С учетом стехиометрии реакции

$$\Delta e = \Delta \sigma = -\Delta a, \quad (2)$$

$$\frac{d[\Delta a]}{dt} = [-k_{-1}(\bar{\sigma} + \bar{e}) - k_{-1}]\Delta a = -\frac{\Delta a}{\tau_1}, \quad (3)$$

$$\text{где } \tau_1 = \frac{1}{k_1(\bar{\sigma} + \bar{e}) + k_{-1}}. \quad (4)$$

Уравнение (3) получено в пренебрежении бесконечно малой величиной второго порядка ( $\Delta e\Delta\sigma$ ).

Рассмотрим реакцию с учетом второго равновесия. Как и ранее,  $\Delta e = \Delta \sigma$  и  $e_0 = e + a + b$  или

$$\Delta e + \Delta a + \Delta b = 0. \quad (1)$$

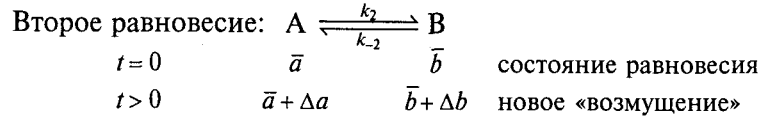
После установления первого равновесия

$$k_1\bar{e}\bar{\sigma} = k_{-1}\bar{a}. \quad (2)$$



Запишем выражение с учетом «возмущения»:

$$k_1(\bar{e} + \bar{\sigma})\Delta\sigma = k_{-1}\Delta a. \quad (3)$$



с последующим возвращением к положению равновесия.

$$-\frac{d[\Delta b]}{dt} = k_{-2}(\bar{b} + \Delta b) - k_2(\bar{a} + \Delta a) = \underbrace{k_{-2}\bar{b} - k_2\bar{a}}_{\text{равно 0 (равновесии)}} + k_{-2}\Delta b - k_2\Delta a. \quad (4)$$

Уравнение (1) с учетом выражения (3) примет вид

$$\Delta b + \Delta a + k_{-1} \frac{\Delta a}{k_1(\bar{e} + \bar{\sigma})} = 0,$$

откуда

$$\Delta a = -\frac{k_1(\bar{\sigma} + \bar{e})\Delta b}{k_{-1} + k_1(\bar{e} + \bar{\sigma})}. \quad (5)$$

Подставляя значение  $\Delta a$  из уравнения (5) в выражение (4), получим при равновесии соотношение:

$$-\frac{d[\Delta b]}{dt} = \Delta b \left[ k_{-2} + \frac{k_1(\bar{\sigma} + \bar{e})k_2}{k_{-1} + k_1(\bar{e} + \bar{\sigma})} \right] = \frac{\Delta b}{\tau_2}, \quad (6)$$

где  $\tau_2$  — второе время релаксации

$$\tau_2 = \left[ k_{-2} + \frac{k_1(\bar{\sigma} + \bar{e})k_2}{k_{-1} + k_1(\bar{e} + \bar{\sigma})} \right]^{-1} = [k_{-2} + k_1k_2\tau_1(\bar{\sigma} + \bar{e})]^{-1}. \quad (7)$$

Численный расчет по опытным данным.  $1/\tau_1$  — линейная функция от  $(\bar{\sigma} + \bar{e})$ , отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен  $k_{-1}$ , тангенс угла наклона прямой равен  $k_1$ . Анализ линейной регрессии дает  $k_1 = 5 \cdot 10^7 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$  и  $k_{-1} = 10^4 \text{ с}^{-1}$ . Отношение  $1/\tau_2$  является также линейной функцией  $(\bar{\sigma} + \bar{e})$ , при этом отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен  $k_{-2}$ , а тангенс угла наклона прямой равен  $k_1k_2\tau_1$ : анализ линейной регрессии дает значения констант  $k_{-2} = 10^3 \text{ с}^{-1}$  и  $k_2 = 2 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ .

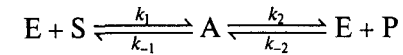
Используем выражение для  $v'_{\max}$ , полученное в п. а):

$$v'_{\max} = \frac{k_2k_3e_0}{k_2 + k_{-2}}; \Rightarrow k_3 = \frac{(k_2 + k_{-2})v'_{\max}}{k_2e_0} = 22,5 \text{ с}^{-1}.$$

Численные значения подтверждают, что первое равновесие устанавливается быстро, затем происходит установление второго

равновесия, кинетически лимитирующей стадией всего процесса является превращение  $B \rightarrow P + E$  с константой  $k_3$ .

**8.11\*. Обратимое превращение с одним промежуточным веществом.** Схема реакции в этом случае имеет вид



Константа равновесия для всего процесса определяется соотношением  $\bar{K} = \frac{\bar{p}}{\bar{\sigma}}$ .

*Задание:* а) выразите константу равновесия  $\bar{K}$  через константы скорости;

б) полагая, что первое равновесие (между E, S и A) устанавливается существенно быстрее второго, покажите, что можно определить два времени релаксации  $\tau_1$  и  $\tau_2$ . Получите эти выражения в зависимости от констант скорости и концентраций при равновесии;

в) в случае, если  $\sigma_0 \gg e_0$ , концентрации субстрата и продукта в равновесии значительно больше  $\bar{e}$ . Покажите, что в этих условиях  $\tau_2$  является линейной функцией от  $\sigma_0$  для  $e_0 = \text{const}$ . Для упрощения записи полагают, что  $K_1 = \frac{k_{-1}}{k_1}$ ,  $K_2 = \frac{k_2}{k_{-2}}$  и  $\bar{K} = \frac{K_2}{K_1}$ . Получите новое аналитическое выражение для времени релаксации  $\tau_1$  с учетом условия задачи. Какую информацию можно получить на основании знания двух времен релаксации?

*Решение:* а) общая схема реакции  $E + S \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} A \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} E + P$ .

Для системы, находящейся в равновесии, получим соотношения

$$k_1\bar{e}\bar{\sigma} = k_{-1}\bar{a}; \quad (1a)$$

$$k_2\bar{a} = k_{-2}\bar{e}\bar{p}, \quad (16)$$

следовательно,

$$\bar{K} = \frac{\bar{p}}{\bar{\sigma}} = \frac{k_2\bar{a}}{k_{-2}\bar{e}} \frac{k_1\bar{e}}{k_{-1}\bar{a}} = \frac{k_1k_2}{k_{-1}k_{-2}}; \quad (2)$$

б) для первого равновесия, которое устанавливается быстрее второго, можно определить первое время релаксации

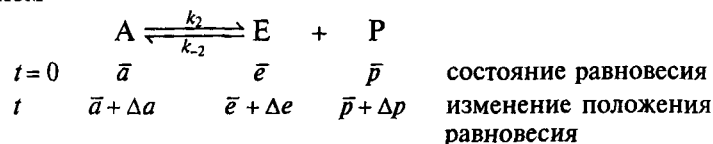
$$\tau_1 = \frac{1}{k_{-1} + k_1(\bar{e} + \bar{\sigma})} \quad (3)$$

или

$$\tau^{-1} = k_{-1} + k_1(\bar{\sigma} + \bar{e}) \quad (3a)$$

(см. подробное решение примера 8.10, задание б).

Теперь рассмотрим второе равновесие с небольшим возмущением



Возвращение к новому состоянию равновесия означает:

$$\begin{aligned}
 v &= \frac{d(\Delta p)}{dt} = k_2(\bar{a} + \Delta a) - k_{-2}(\bar{e} + \Delta e)(\bar{p} + \Delta p) = \\
 &= \underbrace{k_2\bar{a} - k_{-2}\bar{e}\bar{p}}_{\text{равно 0 (равновесие)}} + k_2 \Delta a - k_{-2}\bar{p}\Delta\bar{e} - k_{-2}\bar{e}\Delta p - \underbrace{k_{-2}\Delta e\Delta p}_{\text{равно 0 (очень малая величина)}}
 \end{aligned} \quad (4)$$

Запишем уравнения материального баланса. Для субстрата  $\bar{\sigma} + \bar{a} + \bar{p} = \sigma_0$ , следовательно,

$$\Delta\sigma + \Delta a + \Delta p = 0 \quad (5)$$

для фермента  $\bar{e} + \bar{a} = e_0$ , откуда следует, что

$$\Delta e + \Delta a = 0. \quad (6)$$

Используя соотношение (1а), после дифференцирования получим:

$$k_1\bar{e}\Delta\sigma + k_1\bar{\sigma}\Delta e = k_{-1}\Delta a. \quad (7)$$

Комбинируя соотношения (5)–(7), учитывая, что  $\Delta a = -\Delta e$ , получим

$$\Delta e = \frac{k_1\bar{e}}{k_{-1} + k_1(\bar{\sigma} + \bar{e})} \Delta p. \quad (8)$$

Подставляя значение  $\Delta e$  из выражения (8) в (4), после изменения знака и несложных преобразований получим

$$-\frac{d(\Delta p)}{dt} = \frac{[k_{-1}k_{-2} + k_1k_2 + k_1k_{-2}(\bar{e} + \bar{\sigma} + \bar{p})]\bar{e}}{k_{-1} + k_1(\bar{\sigma} + \bar{e})} \Delta p = \frac{\Delta p}{\tau_2}, \quad (9)$$

откуда

$$\tau_2^{-1} = \frac{1}{\tau_2} = \frac{[k_{-1}k_{-2} + k_1k_2 + k_1k_{-2}(\bar{e} + \bar{\sigma} + \bar{p})]\bar{e}}{k_{-1} + k_1(\bar{\sigma} + \bar{e})}; \quad (10)$$

в) с учетом условия задачи  $\sigma_0 \gg e_0$ ,  $\bar{\sigma}$  и  $\bar{p} \gg \bar{e}$ , следовательно,  $\bar{a}$  пренебрежимо мало по сравнению с  $\bar{\sigma}$  и  $\bar{p}$ . В этом случае уравнения материального баланса имеют вид:

для субстрата

$$\sigma_0 \approx \bar{\sigma} + \bar{p} = \bar{\sigma}(1 + \bar{K}) \quad (11)$$

и для фермента

$$e_0 = \bar{e} + \bar{a} = \bar{e} + \frac{k_1}{k_{-1}} \bar{e}\bar{\sigma} = \bar{e} \left( 1 + \frac{\bar{\sigma}}{K_1} \right). \quad (12)$$

Вводя константы  $\bar{K}$ ,  $K_1$  и  $K_2$  в выражение для  $\tau_2$ , выражение (10) можно записать так

$$\tau_2 = \frac{k_1(\bar{\sigma} + K_1)}{\bar{e}k_{-1}k_{-2} \left( 1 + \bar{K} + \frac{\sigma_0}{K_1} \right)} = \frac{\bar{\sigma} + K_1}{\bar{e}k_{-2}(K_1 + K_2 + \sigma_0)}. \quad (13)$$

Далее путем преобразований и замены  $\bar{\sigma}$  на  $\sigma_0$  и  $\bar{e}$  на  $e_0$  приходим к уравнению

$$\tau_2 = \frac{K_1 + K_2 + \sigma_0}{(1 + \bar{K})^2 e_0 K_1 k_{-2}} = \frac{1}{k_{-2} e_0 (1 + \bar{K})} + \frac{\sigma_0}{K_1 k_{-2} (1 + \bar{K})^2 e_0}. \quad (14)$$

Очевидно, что  $\tau_2$  является линейной функцией  $\sigma_0$  при  $e_0 = \text{const}$ . Учитывая условия задачи в п. в), получим новое выражение для времени релаксации  $\tau_1$  с учетом замены  $\bar{e}$  на  $e_0$  и  $\bar{\sigma}$  на  $\sigma_0$ :

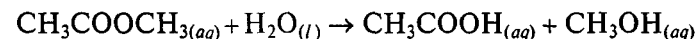
$$\begin{aligned}
 \tau_1^{-1} &= \frac{1}{\tau_1} = k_{-1} + k_1(\bar{e} + \bar{\sigma}) = k_{-1} + k_1 \left( \frac{e_0 K_1}{\sigma_0 + K_1} + \frac{\sigma_0}{1 + \bar{K}} \right) = \\
 &= k_{-1} + k_1 \left[ \frac{e_0 K_1 (1 + \bar{K})}{\sigma_0 + K_1 (1 + \bar{K})} + \frac{\sigma_0}{1 + \bar{K}} \right].
 \end{aligned} \quad (15)$$

Нахождение двух времен релаксации позволяет также определить четыре константы скорости и затем константы равновесия.

## Глава 9. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЙ КАТАЛИЗ

### ПРИМЕРЫ

#### 9.1. Химическая реакция



катализируется ионами  $\text{H}^+$ . Полагают, что наблюдаемая константа скорости  $k'$  связана с константой скорости некаталитической реакции  $k$  соотношением  $k' = k[\text{C}]^n$ , где  $[\text{C}]$  — концентрация катализатора  $[\text{H}^+]$ .

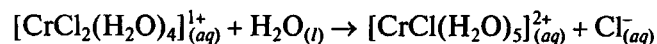
**Задание:** на основании опытных данных определить значения  $k$  и  $n$ .

$k' \cdot 10^4, \text{c}^{-1}$ .....	0,108	0,585	1,000	2,682	3,469
$[\text{HCl}], \text{M}$ .....	0,1005	0,5024	0,8275	1,8000	2,4290

**Решение:** после логарифмирования обеих частей уравнения  $k' = k[\text{C}]^n$ , получаем  $\lg k' = \lg k + n[\text{H}^+]$ . Это соотношение представляет линейную функцию  $\lg k'$  от  $[\text{H}^+]$  и удобно для графического нахождения  $k$  и  $n$ . Отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен  $\lg k$ , и тангенс угла наклона прямой равен  $n$ . Численные значения, полу-

ченные на основе экспериментальных данных, равны:  $n = 1,1 \approx 1$  и  $k = 1,32 \cdot 10^{-4} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

### 9.2. Химическая реакция



замедляется при увеличении концентрации ионов  $\text{H}^+$  в среде. Наблюдаемая при этом константа скорости  $k'$  связана с константой скорости  $k$  в отсутствие  $[\text{H}^+]$  соотношением  $k' = k + k_{\text{H}} + [\text{H}^+]^{-1}$ .

**Задание:** используя экспериментальные результаты, рассчитайте значения  $k$  и  $k_{\text{H}}$ .

$[\text{HCl}] \cdot 10^3, \text{ М}$ .....	0,200	0,861	1,005	4,196	8,000	9,953
$k' \cdot 10^3, \text{ с}^{-1}$ .....	1,100	0,341	0,307	0,170	0,078	0,070

**Решение:** график зависимости  $k'$  от  $[\text{H}^+]^{-1}$  имеет линейный характер. Отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен  $k$ , численное значение  $k = 6,9 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ . Тангенс угла наклона прямой равен  $k_{\text{H}}$ , т.е.  $k_{\text{H}} = 2,09 \cdot 10^{-7} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

**9.3. Скорость, с которой фенолфталеин изменяет цвет в растворе КОН (0,31М), изучалась в зависимости от концентрации хлорида натрия. Установлено, что наблюдаемая константа скорости  $k'$  связана с константой скорости  $k$  соотношением  $k' = k + k'' [\text{NaCl}]$ , где  $k''$  — новая константа.**

**Задание:** на основании полученных данных определите значения  $k$  и  $k''$ :

$[\text{NaCl}], \text{ М}$ .....	0,050	0,116	0,194
$k' \cdot 10^3, \text{ с}^{-1}$ .....	1,746	2,006	2,176

**Решение:** график, построенный в координатах ( $k'$ ,  $[\text{NaCl}]$ ), имеет линейный характер. Отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен  $k$ :  $k = 1,747 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ . Тангенс угла наклона прямой равен  $k''$ :  $k'' = 2,22 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Данный пример иллюстрирует влияние первичного солевого эффекта на скорость реакции.

**9.4. Получены данные по зависимости начальной скорости некоторой реакции от рН среды:**

рН .....	6,0	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0
$v$ .....	11	74	129	147	108	53

**Задание:** рассчитайте значения параметров  $v'$ ,  $K_a$  и  $K_b$  в предложенном после обработки результатов кинетическом уравнении:

$$v = \frac{v'}{1 + [\text{H}^+]/K_a + K_b/[\text{H}^+]}, \quad (1)$$

где

$$K_a = [\text{H}^+]_a + [\text{H}^+]_b - 4\sqrt{[\text{H}^+]_a[\text{H}^+]_b}, \quad (2)$$

$$K_b = \frac{[\text{H}^+]_a[\text{H}^+]_b}{K_a}. \quad (3)$$

**Указание:** вначале постройте зависимость в координатах ( $v$ , рН), затем по графику определите концентрации ионов гидроксония для средней точки участка кривой в кислой среде (это дает значение  $[\text{H}^+]_a$ ) и для участка кривой в основной среде ( $[\text{H}^+]_b$ ).

**Решение:**

$$[\text{H}^+]_a = 10^{-7,3} = 9,3 \cdot 10^{-8}; \quad [\text{H}^+]_b = 10^{-8,76} = 1,76 \cdot 10^{-9};$$

$$K_a = [\text{H}^+]_a + [\text{H}^+]_b - 4\sqrt{[\text{H}^+]_a[\text{H}^+]_b} = 9,3 \cdot 10^{-8} + 1,76 \cdot 10^{-9} - 4\sqrt{9,3 \cdot 10^{-8} \cdot 1,74 \cdot 10^{-9}} = 4,41 \cdot 10^{-8} \text{ М}, \quad pK_a = 7,36;$$

$$K_b = \frac{[\text{H}^+]_a[\text{H}^+]_b}{K_a} = \frac{9,3 \cdot 10^{-8} \cdot 1,74 \cdot 10^{-9}}{4,41 \cdot 10^{-8}} = 3,67 \cdot 10^{-9} \text{ М}, \quad pK_b = 8,45.$$

Из (1) получаем:

$$v' = v(1 + [\text{H}^+]/K_a + K_b/[\text{H}^+]) =$$

$$= 147[1 + 10^{-8}/(4,41 \cdot 10^{-8}) + 0,367 \cdot 10^{-8}/10^{-8}] = 234.$$

**9.5. Установлено, что реакция мутаротации глюкозы катализируется в присутствии кислот (А) и оснований (В). Общее выражение для константы скорости этой реакции имеет вид**

$$k = k_0 + k_{\text{H}}[\text{H}^+] + k_{\text{A}}[\text{A}] + k_{\text{B}}[\text{B}], \quad (1)$$

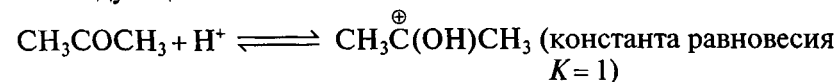
где  $k_0$  — константа скорости реакции первого порядка в отсутствие кислот и оснований, т.е. в присутствии только воды. При изучении данной реакции в среде, содержащей ацетат натрия ( $2 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ ) и различные концентрации уксусной кислоты, Я.Бренстедом и Э.Гуггенгеймом получены следующие данные ( $T = 291 \text{ К}$ ):

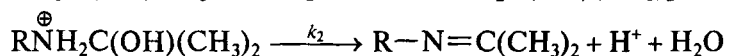
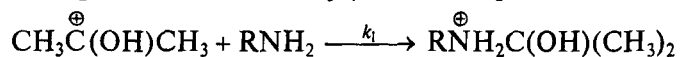
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}, \text{ М}$ .....	0,020	0,105	0,199
$k \cdot 10^4, \text{ мин}^{-1}$ .....	1,36	1,40	1,46

**Задание:** рассчитайте значения  $k_0$  и  $k_{\text{A}}$ , считая в данных условиях вклад в уравнение членов, содержащих другие константы, несущественным.

**Решение:** строя график в координатах ( $k$ ,  $[\text{A}]$ ), получаем линейную зависимость. Отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен  $k_0 = 1,35 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1} = 2,25 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ . Тангенс угла наклона прямой равен  $k_{\text{A}}$ :  $\text{tg } \alpha = \frac{(1,46 - 1,35) \cdot 10^{-4}}{0,2} = 5,5 \cdot 10^{-5} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1} = k_{\text{A}}$ .

**9.6\*.** Кислотный катализ реакции между амином  $\text{RNH}_2$  и ацетоном  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  (в интервале  $0 < \text{pH} < 7$ ) изучают в водной среде по следующей схеме:





Предполагают, что кинетически определяющей реакцией, т.е. лимитирующей стадией является реакция соединения между амином и сопряженной кислотой карбонильного соединения ( $k_1 \ll k_2$ ). Концентрация исходных реактивов равна 1 М.

*Задание:* а) покажите, что это предположение обосновывает прохождение через максимум начальной скорости реакции в зависимости от рН. Определите, чему равно значение рН для максимальной скорости;

б) найдите соотношение между скоростями реакции при следующих значениях рН: рН, отвечающий максимальной скорости; рН = 0; рН = 7.

*Решение:* а) для упрощения обозначим  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  через А,  $\text{CH}_3\overset{\oplus}{\text{C}}(\text{OH})\text{CH}_3$  через  $\text{HA}^+$ ,  $\text{RNH}_2$  через В и  $\text{RNH}_3^+$  через  $\text{HB}^+$ ; следовательно  $\text{RNH}_2\overset{\oplus}{\text{C}}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$  будет  $\text{HAB}^+$ .

С этими обозначениями скорость образования конечного продукта имеет вид

$$v = \frac{dP}{dt} = \frac{d[\text{R}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]}{dt} = k_2[\text{HAB}^+], \text{ где } \text{HAB}^+ \text{ является ма-}$$

лоустойчивым промежуточным соединением ( $k_2 \gg k_1$ ), поэтому к нему можно применить принцип квазистационарных концентра-

ций:  $\frac{d[\text{HAB}^+]}{dt} = k_1[\text{HA}^+][\text{B}] - k_2[\text{HAB}^+] = 0$ , откуда  $v = k_2[\text{HAB}^+] =$

$= k_1[\text{HA}^+][\text{B}]$ . Чтобы оценить  $[\text{HA}^+]$  и  $[\text{B}]$ , рассмотрим следующие

соотношения:  $K = \frac{[\text{HA}^+]}{[\text{A}][\text{H}^+]} = 1$  и  $K' = \frac{[\text{HB}^+]}{[\text{B}][\text{H}^+]}$ . С другой стороны,

используем тот факт, что начальные концентрации равны 1 М. Запишем два уравнения баланса

$$[\text{A}]_0 = 1 = [\text{A}] + [\text{HA}^+] + [\text{HAB}^+] \text{ и } [\text{B}]_0 = 1 = [\text{B}] + [\text{HB}^+] + [\text{HAB}^+].$$

Количество промежуточного соединения  $\text{HAB}^+$  незначительно по сравнению с другими веществами, поэтому, комбинируя четыре уравнения, получаем

$$[\text{HA}^+] = \frac{K[\text{H}^+]}{1 + K[\text{H}^+]}, \quad [\text{B}] = \frac{1}{1 + K'[\text{H}^+]};$$

$$v = k_1[\text{HA}^+][\text{B}] = \frac{k_1 K [\text{H}^+]}{(1 + K[\text{H}^+])(1 + K'[\text{H}^+])}.$$

Для нахождения экстремума скорости найдем производную  $\frac{dv}{d[\text{H}^+]} = 0$ , которая обращается в нуль при значении  $[\text{H}^+] = \frac{1}{\sqrt{KK'}} = 10^{-2}$  или рН = 2;

$$\text{б) для рН} = 2 \quad v = \frac{k_1 \cdot 10^{-2} \cdot 1}{(1 + 10^{-2})(1 + 10^4 \cdot 10^{-2})} = 10^{-4} k_1.$$

$$\text{Для рН} = 0 \quad [\text{H}^+] = 1 \text{ М, } v = \frac{k_1 \cdot 1 \cdot 1}{(1 + 1)(1 + 10^4 \cdot 1)} = 0,5 \cdot 10^{-4} k_1.$$

$$\text{Для рН} = 7 \quad [\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ М, } v = \frac{k_1 \cdot 1 \cdot 10^{-7}}{(1 + 1 \cdot 10^{-7})(1 + 10^4 \cdot 10^{-7})} = 10^{-7} k_1.$$

Таким образом, соотношение скоростей реакции при различных рН будет следующим:  $v(\text{рН} = 2) = 2v(\text{рН} = 0) = 10^3 v(\text{рН} = 7)$ .

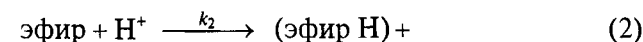
**9.7\*.** Установлено, что гидролиз очень разбавленного раствора эфира при 25 °С протекает по кислотно-основному катализу, при этом обратная реакция (этерификации) практически не происходит, эфир растворим в воде и в отсутствие катализатора константа скорости реакции практически равна нулю. Процесс протекает по следующей схеме

основной катализ:



быстрая стадия

кислотный катализ:



быстрая стадия

Экспериментально показано, что скорость гидролиза эфира практически одинакова для значений рН = 1 и рН = 9.

*Задание:* а) получите выражение для опытной (эффективной) константы скорости реакции и ответьте на вопрос, зависит ли эта константа от рН раствора;

б) определите, чему равно значение рН при минимальном значении опытной константы скорости реакции. Какой катализ (ионами  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$ ) более эффективен в этом случае?

*Решение:* а) на основании предложенной схемы лимитирующими стадиями являются реакции (1) и (2), поэтому выражение для скорости реакции имеет вид:

$$v = -\frac{d[\text{эфир}]}{dt} = (k_1[\text{OH}^-] + k_2[\text{H}^+])[\text{эфир}] = k[\text{эфир}], \quad (3)$$

откуда опытная константа скорости реакции  $k$  равна

$$k = k_1[\text{OH}^-] + k_2[\text{H}^+] = k_1 \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]} + k_2[\text{H}^+], \quad (4)$$

где  $K_{\text{H}_2\text{O}}$  (константа диссоциации воды, при 298 К  $K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14}$ ).

Соотношение (4) показывает, что кинетическая константа скорости реакции  $k$  зависит от рН раствора, причем  $k$  должна проходить через минимум при условии  $\frac{dk}{d[\text{H}^+]} = 0$ :

$$[\text{H}^+]_{\min} = \left( \frac{k_1 K_{\text{H}_2\text{O}}}{k_2} \right)^{1/2} \quad (5)$$

или

$$\text{pH}_{\min} = 7 + \frac{1}{2} \left( \lg \frac{k_2}{k_1} \right); \quad (6)$$

б) используя опытные данные (см. условия), можно из формулы (4) получить отношение  $\frac{k_2}{k_1}$

$$\frac{10^{-14}}{10^{-1}} k_1 + 10^{-1} k_2 = \frac{10^{-14}}{10^{-9}} k_1 + 10^{-9} k_2,$$

откуда

$$\frac{k_2}{k_1} = 10^{-4} \quad (7)$$

или

$$\frac{k_1}{k_2} = 10^4. \quad (7a)$$

Подставляя численное значение отношения  $\frac{k_1}{k_2}$  в выражении (6), легко вычисляем значение рН раствора в точке минимума константы скорости

$$\text{pH}_{\min} = 7 + \frac{1}{2} \lg 10^{-4} = 5. \quad (8)$$

Полученный результат объясняет, почему эфиры хранят, например, в парфюмерии при рН = 5.

**9.8\*.** Изучение кинетики омыления моноэфира щелочью при температуре 20 °С проводят путем отбора проб (по 10 см<sup>3</sup> раствора) через определенные промежутки времени и определения в них количества оставшейся щелочи добавлением для нейтрализации соляной кислоты с концентрацией 5 · 10<sup>-3</sup> М. Для начальных

концентраций эфира и щелочи  $C_0 = 10^{-2}$  М были получены следующие результаты:

$t$ , мин .....	3	4	5	6
Объем кислоты, см <sup>3</sup> .....	14,80	13,66	12,68	11,78

**Задание:** а) покажите, что общий порядок этой реакции равен 2. Определите константу скорости этой реакции при температуре 20 °С. Определите время полупревращения эфира;

б) гидролиз того же эфира в кислой среде катализируется ионами  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Допускают, что кислота, образующаяся в результате реакции гидролиза, полностью диссоциирована и скорость реакции имеет вид  $v = k_1[\text{эфир}][\text{H}_3\text{O}^+]$ . Обозначим через  $C_0$  снова начальную концентрацию эфира и через  $b$  начальную концентрацию ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$ , благодаря добавлению в начале опыта небольшого количества кислоты. Покажите, что скорость реакции  $v$  может проходить через максимум. При каком соотношении между  $C_0$  и  $b$  этот максимум может быть действительно наблюдаем? Считать, что вклад обратной реакции незначителен по причине большого избытка используемой воды;

в) обозначим через  $x$  количество гидролизованного эфира к моменту времени  $t$ . Получите выражения для начальной скорости  $v_0$  и максимальной скорости  $v_{\max}$  в зависимости от  $C_0$ ,  $b$ , и  $k_1$ . Выведите соотношение для  $x$ , используя  $C_0$ ,  $b$ ,  $k_1$  и  $t$ . Вычислите время  $t_0$ , соответствующее максимальной скорости  $v_{\max}$ . Постройте качественную кривую зависимости скорости  $v$  от времени.

**Решение:** а) обозначим через  $V_a$  объем кислоты, добавляемой в пробу для определения количества присутствующей в ней щелочи.  $V_a C_a = V_{\text{ст}}[\text{OH}^-]$ , где  $C_a = 5 \cdot 10^{-3}$  М и  $V_{\text{ст}} = 10$  см<sup>3</sup>,  $[\text{OH}^-] = 5 \cdot 10^{-4} V_a$ , если  $V_a$  выражен в см<sup>3</sup>. Для реакции второго порядка можно записать

$$v = -\frac{d[\text{эфир}]}{dt} = k[\text{эфир}][\text{OH}^-]. \quad (1)$$

Поскольку начальные концентрации веществ равны,  $v = -\frac{dC}{dt} = kC^2$ , после интегрирования получим:  $\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + kt$  или

$$k = \frac{1}{t} \left( \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right). \quad (2)$$

Проверяем это выражение на основании опытных данных:

$t$ , мин .....	3	4	5	6
$V_a$ , см <sup>3</sup> .....	14,80	13,66	12,68	11,78
$C \cdot 10^3$ , М .....	7,40	6,83	6,34	5,89
$k$ , л · моль <sup>-1</sup> · мин <sup>-1</sup> .....	11,7	11,6	11,5	11,6

Как видно из результатов расчета по выражению (2), реакция действительно имеет второй порядок,  $k = 11,6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1} = 0,19 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Время полупревращения равно  $t_{1/2} = \frac{1}{kC_0} = 517 \text{ с}$ ;

$$6) v = - \frac{d[\text{эфир}]}{dt} = k_1[\text{эфир}][\text{H}_3\text{O}^+]. \quad (3)$$

	эфир, $\text{RCO}_2\text{R}'$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{RCO}_2^-$	$\text{H}^+$	$\text{R}'\text{OH}$
$t = 0$	$C_0$	избыток	0	$b$	0
$t$	$C_0 - x$	избыток	$x$	$b + x$	$x$

Скорость реакции записывается так:

$$v = k_1(C_0 - x)(b + x) \quad (4)$$

и проходит через максимум, где  $x$  — количество гидролизованного эфира при условии

$$\frac{dv}{dx} = 0 = k_1(C_0 - x) - k_1(b + x), \quad (5)$$

которое выполняется для  $x_m = \frac{C_0 - b}{2}$ . Для того, чтобы наблюдать этот максимум скорости, необходимо выполнение условия  $x_m > 0$  или  $C_0 > b$ . Теперь можно записать

$$\frac{dv}{dx} = 2(x_m - x). \quad (6)$$

Убеждаемся, что для  $x < x_m$   $\frac{dv}{dx} > 0$ . Экстремум соответствует максимуму;

$$в) \text{ для } x = 0, v_0 = k_1 C_0 b. \quad (7)$$

$$\text{Для } x = x_m, v = v_m = k_1(C_0 - x_m)(b + x_m) = k_1 \frac{(C_0 - b)^2}{4}. \quad (8)$$

Интегрирование этого уравнения в пределах от  $t = 0$  до  $t$  дает следующий результат:

$$\ln \frac{b+x}{C_0-x} = \ln \frac{b}{C_0} + (C_0 + b)kt; \quad (9)$$

$$x = C_0 \frac{b(e^{(C_0+b)kt} - 1)}{C_0 + be^{(C_0+b)kt}}. \quad (10)$$

Для  $x = x_m$ ,  $\ln \frac{b+x_m}{C_0-x_m} = \ln \frac{b}{C_0} + (C_0 + b)kt_0 = 0$ , следовательно,

$$t_0 = \frac{\ln \frac{C_0}{b}}{(C_0 + b)k_1}. \quad (11)$$

Используя численные данные условий задачи, можно построить кривую  $v(t)$ , которая будет иметь вид, аналогичный кривой, представленной на рис. 7.4.

**9.9\***. Дегидратация кислоты НА изучалась в водном растворе с использованием средств, позволяющих блокировать образующуюся альдегидную форму и помешать ее обратимой гидратации в НА.

Скорость реакции описывается уравнением  $v = - \frac{d[\text{HA}^+]_T}{dt} = k_{\text{набл}} \times [\text{HA}]_T$ , где общая концентрация кислоты  $[\text{HA}]_T$  представлена в форме НА и аниона  $\text{A}^-$ :  $pK_a[\text{HA}/\text{A}^-] = 3,30$ . При  $25^\circ\text{C}$  получены следующие результаты (рН раствора фиксируется добавлением сильной кислоты):

$k_{\text{набл}} \cdot 10^3, (\text{с}^{-1})$ ....	49,00	32,50	27,10	24,60	22,60	18,50	13,10	8,75	5,88	5,54
рН .....	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	5,0	6,0

*Задание:* дайте объяснение экспериментальных данных, полагая, что дегидратация НА и  $\text{A}^-$  протекает самопроизвольно, а также катализируется ионами  $\text{H}^+$ . Определите константы соответствующих скоростей.

*Решение:* в случае реакции, катализируемой ионами  $\text{H}^+$ , константа скорости может быть записана следующим образом

$$k = k_0 + k_{\text{H}}[\text{H}^+], \quad (1)$$

где  $k_0$  — константа скорости самопроизвольной реакции;  $k_{\text{H}}$  — константа скорости реакции, катализируемой ионами  $\text{H}^+$ . НА в растворе существует в форме кислоты НА и депротонированного иона  $\text{A}^-$ , и суммарная константа скорости является функцией концентраций обеих форм и относящихся к ним констант скорости. Общее выражение для скорости примет вид

$$v = (k_0^{\text{HA}} + k_{\text{H}}^{\text{HA}}[\text{H}^+])[\text{HA}] + (k_0^{\text{A}^-} + k_{\text{H}}^{\text{A}^-}[\text{H}^+])[\text{A}^-]. \quad (2)$$

Из условия материального баланса

$$[\text{HA}]_T = [\text{HA}] + [\text{A}^-] = [\text{HA}] + K_a \frac{[\text{HA}]}{[\text{H}^+]} \quad (3)$$

следует, что

$$[\text{HA}] = \frac{[\text{HA}]_T[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a} \quad \text{и} \quad [\text{A}^-] = \frac{K_a[\text{HA}]_T}{K_a + [\text{H}^+]}. \quad (3a)$$

Выражение для скорости (2) можно упростить, отмечая, что последний член  $k_{\text{H}}^{\text{A}^-}[\text{H}^+][\text{A}^-] = k_{\text{H}}^{\text{A}^-} K_a[\text{HA}]$ . С кинетической точки зрения нельзя отличить последнее выражение от самопроизвольной дегидратации НА, поэтому в выражении (2) перегруппируем два члена и положим  $k_0 = k_0^{\text{HA}} + k_{\text{H}}^{\text{A}^-} K_a$ . С учетом последних преобразований из уравнения (2) получим

$$v = k_0[\text{HA}] + k_{\text{H}^{\text{HA}}}^{\text{HA}}[\text{H}^+][\text{HA}] + k_0^{\text{A}^-}[\text{A}^-]. \quad (4)$$

Окончательное выражение для скорости процесса с учетом условия задачи, т.е. ее зависимости от  $[\text{HA}]_T$ , имеет вид

$$v = \left\{ \frac{k_0}{1 + \frac{K_a}{[\text{H}^+]}} + \frac{k_{\text{H}^{\text{HA}}}^{\text{HA}}[\text{H}^+]}{1 + \frac{K_a}{[\text{H}^+]}} + \frac{k_0^{\text{A}^-}}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a}} \right\} [\text{HA}]_T = k_{\text{набл}} [\text{HA}]_T. \quad (5)$$

Это уравнение содержит три неизвестные величины:  $k_0$ ,  $k_{\text{H}^{\text{HA}}}^{\text{HA}}$  и  $k_0^{\text{A}^-}$ , которые можно найти, решая систему из трех уравнений с этими неизвестными, фиксируя три значения рН и  $k_{\text{набл}}$ . Для значений рН между 5 и 6  $k_{\text{набл}}$  остается практически постоянной:  $\frac{[\text{H}^+]}{K_a} = \frac{10^{-6}}{10^{-3,3}} = 2 \cdot 10^{-3} \ll 1$  и только константа  $k_0^{\text{A}^-}$  вносит основной вклад в  $k_{\text{набл}}$ . Для рН = 6  $k_{\text{набл}} \approx k_0^{\text{A}^-} = 5,54 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ . Напротив, для значений рН < 2 последний член вносит существенно меньший вклад в  $k_{\text{набл}}$ , чем первые два: для рН = 2,  $1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a} = 20,9$ , следовательно,  $\frac{k_0^{\text{A}^-}}{20,9} = 2,65 \cdot 10^{-4} \ll 2,46 \cdot 10^{-2} = k_{\text{набл}}$ . Соответственно, для рН < 2,

$$k_{\text{набл}} \approx \frac{k_0}{1 + \frac{K_a}{[\text{H}^+]}} + \frac{k_{\text{H}^{\text{HA}}}^{\text{HA}}[\text{H}^+]}{1 + \frac{K_a}{[\text{H}^+]}}$$

или

$$k_{\text{набл}} \left( 1 + \frac{K_a}{[\text{H}^+]} \right) \approx k_0 + k_{\text{H}^{\text{HA}}}^{\text{HA}}[\text{H}^+]. \quad (6)$$

Видно, что левая часть уравнения (6) линейно зависит от  $[\text{H}^+]$ , это позволяет графически в координатах  $\left\{ k_{\text{набл}} \left( 1 + \frac{K_a}{[\text{H}^+]} \right), [\text{H}^+] \right\}$ , по тангенсу угла наклона прямой найти  $k_{\text{H}^{\text{HA}}}^{\text{HA}}$  и по отрезку, отсекаемому на оси ординат,  $k_0$ .

$k_{\text{набл}}$ , (с <sup>-1</sup> ) .....	0,0490	0,0325	0,0271	0,0246
$[\text{H}^+]$ , (М) .....	0,3160	0,1000	0,0316	0,0100
$k_{\text{набл}} \left( 1 + \frac{K_a}{[\text{H}^+]} \right)$ .....	0,0491	0,0327	0,0275	0,0258

Численные значения констант равны  $k_{\text{H}^{\text{HA}}}^{\text{HA}} = 7,61 \cdot 10^{-2} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \times \text{с}^{-1}$ ,  $k_0 = 2,51 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ .

Проверим полученные результаты для рН = 4 путем подстановки рассчитанных значений  $k_0$ ,  $k_{\text{H}^{\text{HA}}}^{\text{HA}}$  и  $k_0^{\text{A}^-}$  в уравнение (5)

$$k_{\text{набл(расч)}} = \frac{2,51 \cdot 10^{-2}}{1 + \frac{10^{-3,3}}{10^{-4}}} + \frac{7,61 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-4}}{1 + \frac{10^{-3,3}}{10^{-4}}} + \frac{5,54 \cdot 10^{-3}}{1 + \frac{10^{-4}}{10^{-3,3}}} = 8,79 \cdot 10^{-3}.$$

Видно, что рассчитанное значение  $k_{\text{набл}}$ , находится в хорошем соответствии с опытным:  $8,75 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ .

### 9.10\*. Кислотно-основной катализ процесса гидратации 2-метилпропаналя.

Реакция  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CHO} + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} (\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}(\text{OH})_2$  схематически может быть представлена в виде  $\text{A} + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{B}$ .

Кинетику этой реакции изучали методом спектрофотометрии в ультрафиолетовой области, когда только альдегид (А) поглощает свет по закону Ламберта—Бера:  $D = \varepsilon l C$ , где  $D$  — оптическая плотность раствора;  $l$  — длина кюветы;  $C$  — концентрация альдегида в смеси. Концентрацию воды (из-за большого избытка) не учитывали в выражении для скорости. Обозначим концентрацию альдегида (А) через  $a$  (моль  $\cdot$  л<sup>-1</sup>) при  $t = 0$ ,  $x$  в момент времени  $t$  и  $x_\infty$  при равновесии; концентрация В равна 0 при  $t = 0$ .

**Задание:** а) выразите скорость расщедования А как функцию  $x$ . Покажите, что можно перейти к простой кинетической схеме первого порядка:  $\text{A} \xrightarrow{k} \text{равновесие}$ , где  $k = k_1 + k_{-1}$ . Получите выражение для  $x$  в зависимости от  $t$ ,  $a$ ,  $x_\infty$  и константы  $k$ ;

б) выведите соотношение между  $D(t)$ ,  $D_0$ ,  $D_\infty$  (соответственно, оптические плотности в момент времени  $t$ , начальный момент и в состоянии равновесия) и временем  $t$ ;

в) получены следующие результаты при температуре  $T$ :

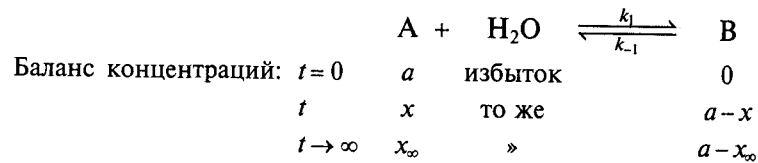
$t$ , с .....	1	5	10	15	20	25	равновесие
$D$ .....	1,08	1,05	1,02	0,98	0,95	0,92	0,44

Покажите, что эти результаты согласуются с рассматриваемой кинетической моделью. Получите численное значение  $k$ . Найдите также значения  $k_1$  и  $k_{-1}$ ;

г) опыт показывает, что в буферной среде константа  $k$  является функцией рН раствора, которая имеет вид  $k = 7,07 \cdot 10^{-3} + 1,44 \times 10^3 [\text{H}_3\text{O}^+] + 3,16 \cdot 10^4 [\text{OH}^-]$ .

Покажите, что для правильно выбранных интервалов рН линейная зависимость  $\lg k = f(\text{pH})$  выполняется только на отрезках прямой. Можно пренебречь в расчетах одним членом уравнения по сравнению с другим, если их отношение будет меньше 0,1. Представьте графически зависимость  $\lg k = f(\text{pH})$ . Определите значение рН, для которого каталитическая активность минимальна.

**Решение:** а) для предложенного механизма



Скорость расщепления А:  $-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B]$ ;

$$v = -\frac{dx}{dt} = k_1x - k_{-1}(a-x) = (k_1 + k_{-1})x - k_{-1}a. \quad (1)$$

Когда  $t \rightarrow \infty$ , наступает состояние равновесия  $v \rightarrow 0$  и  $x \rightarrow x_\infty$ , т. е.

$$x_\infty = \frac{k_{-1}a}{k_1 + k_{-1}}. \quad (2)$$

Из выражений (1) и (2) легко получим выражение для скорости

$$v = -\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_{-1}) \left[ x - \frac{k_{-1}a}{k_1 + k_{-1}} \right] = (k_1 + k_{-1})(x - x_\infty) \quad (3)$$

или

$$v = -\frac{dx}{dt} = k(x - x_\infty), \quad (4)$$

где  $k = k_1 + k_{-1}$ . Таким образом, получено уравнение (4), соответствующее кинетической схеме реакции первого порядка  $A \xrightarrow{k} P$ . После интегрирования соотношения (4)

$$\int_a^x \frac{dx}{x - x_\infty} = -k \int_0^t dt \Rightarrow \ln \left| \frac{x - x_\infty}{a - x_\infty} \right| = -kt \text{ получаем:}$$

$$x = x_\infty + (a - x_\infty)e^{-kt}, \quad (5)$$

б) используем закон Ламберта — Бера  $D = \epsilon l C$ . Полагая, что при  $t=0$   $D_0 = \epsilon l a$ ; в момент времени  $t$   $D = \epsilon l x$  и при равновесии  $D_\infty = \epsilon l x_\infty$  получим  $a = \frac{D_0}{\epsilon l}$ ;  $x = \frac{D}{\epsilon l}$  и  $x_\infty = \frac{D_\infty}{\epsilon l}$ . Подставляя полученные для  $a$ ,  $x$  и  $x_\infty$  выражения в уравнение (5), получаем  $\ln \left| \frac{D - D_\infty}{D_0 - D_\infty} \right| = -kt$  или

$$D = D_\infty + (D_0 - D_\infty)e^{-kt}, \quad (6)$$

в) записав уравнение (6) в виде

$$\ln(D - D_\infty) = \ln(D_0 - D_\infty) - kt, \quad (7)$$

отметим, что  $\ln(D - D_\infty)$  является линейной функцией от времени. Для построения графика в координатах  $(\ln(D - D_\infty), t)$  рассчитаем значения  $\ln(D - D_\infty)$  для различных  $t$ :

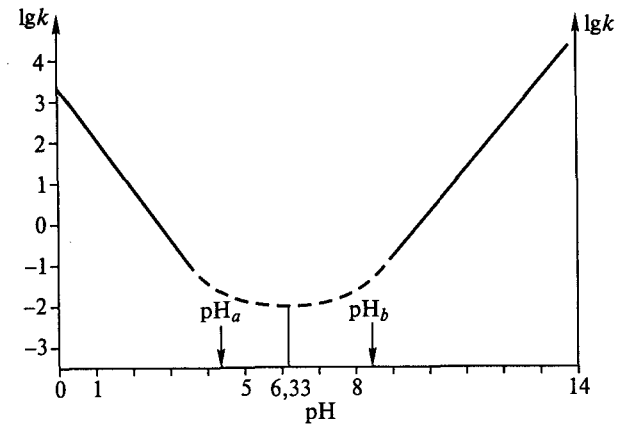


Рис. 9.1. Зависимость  $\lg k$  от  $pH$

$t, c$ .....	1	5	10	15	20	25
$\ln(D - D_\infty)$ .....	-0,4463	-0,4943	-0,5447	-0,6162	-0,6733	-0,7340

Графически или методом линейной регрессии получаем:  $k = 1,205 \cdot 10^{-2} c^{-1}$ ;  $\ln(D - D_\infty) = -0,4322$ ; коэффициент корреляции  $r = -0,9993$ . Как видим, предложенная кинетическая модель удовлетворительно объясняет экспериментальные результаты;

$$k_1 + k_{-1} = k = 1,205 \cdot 10^{-2},$$

по определению при достижении равновесия

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{a - x_\infty}{x_\infty} = \frac{D_0 - D_\infty}{D_\infty} = \frac{\exp(-0,4322)}{0,44} = 1,475.$$

Решая совместно два уравнения, находим  $k_1 = 7,18 \cdot 10^{-3} c^{-1}$ ,  $k_{-1} = 4,87 \cdot 10^{-3} c^{-1}$ .

$$r) k = 7,07 \cdot 10^{-3} + 1,44 \cdot 10^3 [H_3O^+] + 3,16 \cdot 10^4 [OH^-]. \quad (8)$$

Можно записать уравнение в более удобной для анализа форме

$$k = k_0 + \underbrace{k_1[H_3O^+]}_{\text{преимущественно в кислой среде**}} + \underbrace{k_2[OH^-]}_{\text{преимущественно в щелочной среде*}} \quad (8a)$$

\* в щелочной среде:  $k_2[OH^-] = k_2 \frac{K_{H_2O}}{[H_3O^+]} > 10k_0$ ;  $[H_3O^+] < \frac{k_2 K_{H_2O}}{[H_3O^+]}$  или  $pH_b > -\lg \frac{k_2 K_{H_2O}}{10k_0} = 8,35$ .

\*\* в кислой среде:  $k_1[H_3O^+] > 10k_0$ ,  $[H_3O^+] > \frac{10k_0}{k_1}$ ,  $pH_a < -\lg \frac{10k_0}{k_1} = 4,31$ .



Линейный характер зависимости  $\lg k = f(\text{pH})$  выполняется для следующих интервалов pH:  $0 < \text{pH} < 4,31$   $\lg k = 3,16 - \text{pH}$ ;  $8,35 < \text{pH} < 14$   $\lg k \sim \text{pH} - 9,5$ .

На рис. 9.1 жирной чертой обозначены прямолинейные участки для конкретных интервалов pH, указанных в п. в). Пунктирной линией показана нелинейная зависимость  $\lg k$  от pH в области минимального значения константы  $k$ . Эта кривая имеет минимум, когда  $\frac{dk}{d[\text{H}_3\text{O}^+]} = 0$ .

Найдем численное значение pH раствора, для которого каталитическая активность минимальна, из уравнения (8):  $\frac{dk}{d[\text{H}_3\text{O}^+]} = 1440 - \frac{3,16 \cdot 10^{-10}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} = 0$  или  $\text{pH} = 6,33$ .

Если обозначим через  $k_{\min}$  константу скорости, соответствующую минимуму каталитической активности, получим отношения для  $\text{pH} = 2$   $\frac{k}{k_{\min}} = 1710$  и для  $\text{pH} = 10$   $\frac{k}{k_{\min}} = 376$ .

## Глава 10. ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

### ПРИМЕРЫ

**10.1.** Адсорбция некоторого газа на поверхности твердого тела описывается изотермой Лэнгмюра и при  $25^\circ\text{C}$  характеризуется константой адсорбционного равновесия  $K = 0,85 \text{ кПа}^{-1}$ .

*Задание:* рассчитайте давление газа в изучаемой системе при разных степенях заполнения поверхности газом:

- $\Theta = 0,15$ ;
- $\Theta = 0,95$ .

*Решение:* уравнение изотермы Лэнгмюра:  $\Theta = \frac{Kp}{1 + Kp}$ , решая его

относительно  $p$ , получим:  $p = \frac{\Theta}{1 - \Theta} \frac{1}{K}$ . Соответственно вычисляем давление газа при разных степенях заполнения поверхности:

- $p = \frac{0,15}{0,85} \frac{1}{0,85} = 0,21 \text{ кПа}$ ;
- $p = \frac{0,95}{0,05} \frac{1}{0,85} = 22,4 \text{ кПа}$ .

**10.2.** При изучении адсорбции монооксида углерода на твердом сорбенте получены следующие данные для  $300 \text{ K}$ : при давлении газа  $p = 26,0 \text{ кПа}$  адсорбируется  $0,44 \text{ мг CO}$ , при  $p = 3,0 \text{ кПа}$  масса поглощенного CO равна  $0,19 \text{ мг}$ .

*Задание:* найдите степени заполнения адсорбента при каждом значении давления, считая, что при описании адсорбции выполняется изотерма Лэнгмюра.

*Решение:* согласно уравнению изотермы Лэнгмюра, запишем:

$$\Theta = \frac{Kp}{1 + Kp},$$

следовательно,

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\Theta_1}{\Theta_2} = \frac{Kp_1(1 + Kp_2)}{(1 + Kp_1)Kp_2} = \frac{p_1}{p_2} \frac{1 + Kp_2}{1 + Kp_1}.$$

Решая полученное уравнение относительно  $K$ , находим

$$K = \frac{\frac{m_1 p_2}{m_2 p_1} - 1}{p_2 - \left(\frac{m_1 p_2}{m_2}\right)} = \frac{\frac{m_1}{m_2} \frac{p_2}{p_1} - 1}{1 - \left(\frac{m_1}{m_2}\right)} \frac{1}{p_2} = \frac{0,44}{1 - 0,19} \frac{3,0}{26,0} \frac{1}{3,0} = 0,19 \text{ (кПа}^{-1}\text{)}.$$

Зная  $K$ , легко найти степень заполнения при каждом давлении

$$\Theta_1 = \frac{Kp_1}{1 + Kp_1} = \frac{0,19 \cdot 26}{1 + 0,19 \cdot 26} = 0,83; \quad \Theta_2 = \frac{0,19 \cdot 3,0}{1 + 0,19 \cdot 3,0} = 0,36.$$

**10.3.** Полагают, что адсорбция озона на некоторой поверхности подчиняется уравнению Лэнгмюра.

*Задание:* в каком виде следует использовать зависимость степени заполнения поверхности от давления, чтобы различить адсорбцию озона, протекающую:

- без диссоциации;
- с диссоциацией на  $\text{O}$  и  $\text{O}_2$ ;
- с диссоциацией на  $\text{O} + \text{O} + \text{O}$ ?

*Решение:* а) в случае адсорбции без диссоциации применим уравнение Лэнгмюра  $\Theta = \frac{Kp}{1 + Kp}$ , которое запишем в обратных величинах

$$\frac{1}{\Theta} = 1 + \frac{1}{Kp}. \quad (1)$$

Строя график в координатах  $\left(\frac{1}{\Theta}, \frac{1}{p}\right)$ , получаем прямую линию,

по ее наклону находим  $\text{tg } \alpha = \frac{1}{K}$ ,  $K = \frac{1}{\text{tg } \alpha}$ ;

б) в случае адсорбции с диссоциацией на две частицы скорость адсорбции пропорциональна давлению и квадрату числа свободных центров  $v_a = k_a p [N(1 - \Theta)]^2$ . Скорость десорбции пропорциональна частоте столкновений атомов на поверхности, т.е. числу занятых обеими частицами центров  $v_d = k_d (N\Theta)^2$ . При дости-

жении равновесия  $v_a = v_d$  получим  $k_a p [N(1 - \Theta)]^2 = k_d (N\Theta)^2$ . Уравнение для изотермы адсорбции, т.е. выраженное относительно  $\Theta$ , имеет вид  $\Theta = \frac{(Kp)^{1/2}}{1 + (Kp)^{1/2}}$ ; в обратных величинах:

$$\frac{1}{\Theta} = 1 + \frac{1}{(Kp)^{1/2}} \quad (2)$$

Строя график в координатах  $\left(\frac{1}{\Theta}, \frac{1}{p^{1/2}}\right)$ , получаем прямую линию, по наклону которой находим  $\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{K^{1/2}}$ , следовательно  $K = \frac{1}{(\operatorname{tg}^2 \alpha)^2}$ ;

в) в случае адсорбции с полной диссоциацией озона по аналогии с п. б) получим выражение

$$\Theta = \frac{(Kp)^{1/3}}{1 + (Kp)^{1/3}}$$

в обратных величинах

$$\frac{1}{\Theta} = 1 + \frac{1}{(Kp)^{1/3}} \quad (3)$$

Строя график в координатах  $\left(\frac{1}{\Theta}, \frac{1}{p^{1/3}}\right)$ , получаем снова прямую линию, по наклону ее находим  $\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{K^{1/3}}$  и  $K = (\operatorname{tg} \alpha)^{-3}$ .

**10.4. Задание:** выведите интегральное уравнение скорости для частного случая, когда вещество А адсорбируется очень слабо. Покажите, что опытные данные для диссоциации  $N_2O$  на Au при  $900^\circ C$  удовлетворяют этому уравнению:

$t, c$ .....	0	1800	4800	7200
$p_{N_2O}, \text{ торр}$ .....	200	136	70	44

*Решение:*  $v = -\frac{d}{dt} p_{N_2O} = k'\Theta = \frac{k'bp_{N_2O}}{1 + bp_{N_2O}}$ , где  $b$  — адсорбционный коэффициент Ленгмюра.

Полагая  $1 \gg bp_{N_2O}$  (по условию), получим  $-\frac{d}{dt} p_{N_2O} = k'bp_{N_2O} = kp_{N_2O}$ , где  $k = k'b$ ; т.е. это реакция первого порядка. Интегрирование в установленных пределах приводит к простому соотношению  $\ln \frac{p_{N_2O}}{p_{N_2O(0)}} = -kt$ . Значение  $k$  можно определить из графика, строя

его в координатах  $\left(\ln \frac{p_{N_2O(t)}}{p_{N_2O(0)}}, t\right)$ , но в этом случае проще рассчитать три значения  $k$  из опытных данных и взять среднее:  $k_1 = -\frac{\ln(136/200)}{1800} = 2,14 \cdot 10^{-4} c^{-1}$ ;  $k_2 = 2,19 \cdot 10^{-4} c^{-1}$ ;  $k_3 = 2,10 \cdot 10^{-4} c^{-1}$ ;  $k_{cp} = 2,14 \cdot 10^{-4} c^{-1}$ .

**10.5. Задание:** выведите интегральное уравнение скорости в общем случае для умеренной адсорбции вещества и покажите, что приводимые ниже данные по разложению  $SbH_3$  на Sb при температуре  $25^\circ C$ , отвечают этому уравнению.

$t, \text{ мин}$ .....	0	5	10	15	20	25
$p_{SbH_3}, \text{ атм}$ .....	1,000	0,731	0,509	0,327	0,189	0,093

*Решение:*  $v = k'\Theta$ ,  $\Theta = \frac{bp}{1 + bp}$ , следовательно,

$$v = -\frac{d}{dt} p_{SbH_3} = \frac{k'bp_{SbH_3}}{1 + bp_{SbH_3}} = \frac{kp_{SbH_3}}{1 + bp_{SbH_3}}, \quad (1)$$

где  $k = k'b$ . После разделения переменных, имеем

$$[p_{SbH_3}^{-1} + b]dp_{SbH_3} = -kdt. \quad (2)$$

Интегрирование приводит к результату

$$\ln \frac{p_0}{p} + b(p_0 - p) = kt. \quad (3)$$

Численные значения  $b$  и  $k$  могут быть найдены путем подстановки экспериментальных данных в уравнение (3) и совместного решения пяти уравнений по числу опытов, что позволяет получить средние значения:  $b = 1,848 \text{ атм}^{-1}$  и  $k = 0,160 \text{ мин}^{-1}$ . В случае если расчеты являются достаточно сложными, иногда используют уравнение Фрейндлиха.

**10.6\*.** В опытах С. Хиншельвуда и Д. Берка по изучению диссоциации аммиака на платине при температуре  $1138^\circ C$  получены следующие данные ( $p_{NH_3} = 100 \text{ торр}$ ):

$-\Delta p_{NH_3}/\Delta t, \text{ торр} \cdot c^{-1}$ .....	0,275	0,133	0,083
$p_{H_2}, \text{ торр}$ .....	50	100	150

Покажите, что эти результаты указывают на сильную адсорбцию  $H_2$  после его образования.

*Решение:* запишем выражение для скорости диссоциации  $NH_3$ :

$$v = -\frac{d}{dt} p_{NH_3} = k'(1 - \Theta_{NH_3} - \Theta_{H_2} - \Theta_{N_2})p_{NH_3} \approx k'(1 - \Theta_{H_2})p_{NH_3}, \quad (1)$$

полагая, что  $\Theta_{\text{H}_2} \gg \Theta_{\text{NH}_3}, \Theta_{\text{N}_2}$ . Используя это допущение, запишем выражение для степени заполнения поверхности в случае адсорбции смеси газов следующим образом:

$$\Theta_{\text{H}_2} = \frac{b_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2}}{1 + b_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2} + b_{\text{NH}_3} p_{\text{NH}_3} + b_{\text{N}_2} p_{\text{N}_2}} \approx \frac{b_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2}}{1 + b_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2}}, \quad (2)$$

$$1 - \Theta_{\text{H}_2} = \frac{1}{1 + b_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2}} = \frac{1}{b_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2}}, \quad (3)$$

принимая  $b_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2} \gg 1$ . Подставляя выражение (3) в уравнение (1), получим выражение скорости

$$v = -\frac{d}{dt} p_{\text{NH}_3} = \frac{k' p_{\text{NH}_3}}{b_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2}} = k \frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{H}_2}}, \quad (4)$$

где  $k = \frac{k'}{b_{\text{H}_2}}$ . Рассчитанные на основании опытных данных, значения константы  $\left[ k = \left( -\frac{\Delta p_{\text{NH}_3}}{\Delta t} \right) \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{NH}_3}} \right]$ : 0,138; 0,133 и 0,125 (торр · с<sup>-1</sup>) указывают на применимость предложенного уравнения для расчета  $k$  и подтверждают высказанное в условии задачи положение о сильной адсорбции образующегося  $\text{H}_2$ .

**10.7\*.** При изучении адсорбции азота на древесном угле установлено, что при  $T = 190$  К и  $p = 490$  кПа адсорбируется  $0,921 \text{ см}^3 \text{ N}_2 \cdot \text{г}^{-1}$ . При  $T = 250$  К такое же количество адсорбата достигается только при увеличении давления до  $p = 3,2$  МПа.

Покажите, чему равна молярная энтальпия адсорбции азота на древесном угле.

*Решение:*  $\Theta = \frac{Kp}{1 + Kp}$  и  $\Theta' = \frac{Kp'}{1 + Kp'}$ , так как  $\Theta = \Theta'$ , то

$$\frac{Kp}{1 + Kp} = \frac{Kp'}{1 + Kp'}. \quad (1)$$

Последнее соотношение справедливо, если  $Kp = K'p'$  или  $\frac{K'}{K} = \frac{p}{p'}$ .

Используем интегральное уравнение изобары Вант-Гоффа:

$$\ln \frac{K'}{K} = \frac{\Delta_{\text{адс}} H^0}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right). \quad (2)$$

решая его относительно  $\Delta_{\text{адс}} H^0$ , получим

$$\Delta_{\text{адс}} H^0 = \frac{RTT' \ln \frac{K'}{K}}{T' - T} = \frac{RTT' \ln \frac{p}{p'}}{\Delta T} = \frac{8,314 \cdot 190 \cdot 250 \cdot \ln \left( \frac{4,9}{32} \right)}{60} = -12,35 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

**10.8\*.** При изучении адсорбции кислорода на вольфраме установлено, что равные объемы кислорода десорбируются за 27 мин при 1856 К, за 2 мин при 1978 К и за 0,3 мин при 2070 К.

*Задание:* определите значение энергии активации для процесса десорбции,  $E_d$ . За какой промежуток времени десорбируется такой же объем кислорода при температуре:

- 298 К;
- 3000 К?

*Решение:*  $k_d = Ae^{-\frac{E_d}{RT}}$ ; (1)

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_d} = \frac{\ln 2}{A} e^{\frac{E_d}{RT}} = t_0 e^{\frac{E_d}{RT}}, \quad (2)$$

где  $t_0 = \frac{\ln 2}{A}$ . Легко можно получить

$$E_d = \frac{R \ln \frac{t_{1/2}}{t'_{1/2}}}{\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}} = \frac{R \ln \frac{t}{t'}}{\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}}. \quad (3)$$

Для интервала температур 1856–1978 К:

$$E_d = \frac{8,314}{\frac{1}{1856} - \frac{1}{1978}} \ln \frac{27}{2} = 650 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Для интервала 1978–2070 К

$$E_d = \frac{8,314}{\frac{1}{1978} - \frac{1}{2070}} \ln \frac{2}{0,3} = 700 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Подставляя значение  $E_d = 700 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  (точнее использовать  $E_{d(\text{ср})} = \frac{E_{d(1)} + E_{d(2)}}{2}$ ) в уравнение (2), получим  $t = t_0 \exp \frac{700 \cdot 10^3}{8,314 \cdot 1856} = t_0 5,03 \cdot 10^{19}$ . Для  $t = 27$  мин  $t_0 = 5,4 \cdot 10^{-19}$  мин.

а) при  $T = 298$  К десорбция протекает, как видно из расчета, очень медленно:

$$t = 5,4 \cdot 10^{-19} \exp \frac{700 \cdot 10^3}{8,314 \cdot 298} = 3 \cdot 10^{104} \text{ (мин)},$$

т.е. десорбция при этой температуре продлится более 100 лет;

б) при  $T = 3000$  К десорбция протекает очень быстро:

$$t = 5,4 \cdot 10^{-19} \exp \frac{700 \cdot 10^3}{8,314 \cdot 3000} = 8 \cdot 10^{-7} \text{ (мин)},$$

что соответствует  $\approx 50$  мкс.

**10.9\*.** Кинетика и термодинамика адсорбции. Напомним, что адсорбция газовой молекулы ( $\Gamma$ ) на поверхности твердого тела происходит на адсорбционных центрах (обозначим их через  $\sigma$ ). Десорбция адсорбированной молекулы освобождает такой центр. Суммарный процесс, называемый сорбцией, можно представить следующим образом:  $\Gamma + \sigma \rightleftharpoons \Gamma - \sigma$ , где  $\sigma$  относится к свободным центрам поверхности адсорбента,  $\Gamma - \sigma$  — это адсорбированная молекула (частица) или «заполненный» центр адсорбции. Будем далее рассматривать адсорбцию только в мономолекулярном слое, т. е. адсорбцию Лэнгмюра. Обозначим через  $k'$  и  $k''$  константы скорости процессов адсорбции и десорбции, полагая, что адсорбция имеет первый порядок по отношению к газу  $\Gamma$  и к свободным центрам адсорбента  $\sigma$ ; так же как и десорбция протекает реакция первого порядка по отношению к адсорбированной молекуле ( $\Gamma - \sigma$ ).

*Задание:* а) в начальный момент времени  $t=0$  приводят в контакт газ и адсорбент, поддерживая температуру постоянной. Обозначим через  $n$  — число молекул газа, адсорбированных на единице поверхности к моменту времени  $t$ ;  $s_0$  — начальная поверхностная концентрация адсорбционных центров, равная максимальному числу молекул, которое может адсорбировать эта поверхность. Определите концентрацию свободных центров  $s$  к моменту времени  $t$ . Выразите скорости адсорбции  $v_a$  и десорбции  $v_d$  в зависимости от  $k'$ ,  $k''$ ,  $p$ ,  $s_0$  и  $n$ . Получите выражение для скорости общего процесса сорбции  $v = \frac{dn}{dt}$ ;

б) проинтегрируйте уравнение, полученное в п. а), и укажите форму кривой  $n = f(t)$ . Рассчитайте наклон касательной в начале координат, предельное значение  $n(n_\infty)$  для  $t \rightarrow \infty$  и время полусорбции  $t_{1/2}$ , т. е. время, по истечению которого  $n = \frac{n_\infty}{2}$ ;

в) значение  $n_\infty$  представляет число молекул, адсорбированных единицей поверхности при достижении равновесия. Зависимость  $n_\infty = f(p)$  при постоянной температуре представляет собой изотерму сорбции. Полагая  $K = \frac{k'}{k''}$ , убедитесь в том, что эта изотерма имеет вид:  $n_\infty = s_0 \frac{Kp}{1 + Kp}$ . Постройте кривую  $n_\infty = f(p)$ . Покажите, какой вид будет иметь уравнение изотермы для  $p \rightarrow \infty$  и  $p \rightarrow 0$ . Дайте определение степени заполнения поверхности  $\Theta$ . Покажите, каким уравнением выражается зависимость  $\Theta$  от  $p$  при равновесии;

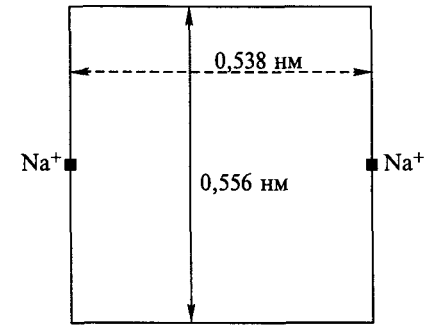


Рис 10.1. Распределение ионов при адсорбции на прямоугольной грани кристалла

г) кристаллический нитрит натрия  $\text{NaNO}_2$  способен адсорбировать  $\text{NO}_2$  по рассмотренному выше механизму. Будем рассматривать адсорбцию только на прямоугольной грани кристалла, полагая, что адсорбционные центры состоят из поверхностных ионов  $\text{Na}^+$ , распределенных на этой грани так, как показано на рис. 10.1.

Рассчитайте начальную поверхностную концентрацию  $s_0$ , центров  $\times \text{м}^{-2}$ . При температуре  $22^\circ\text{C}$  и давлении  $2,4 \cdot 10^4$  Па количество адсорбированного при равновесии  $\text{NO}_2$  равно  $2,5 \cdot 10^{-4}$  г  $\cdot \text{м}^{-2}$ . Чему в этом случае равна степень заполнения поверхности  $\Theta$ ? Вычислите значение константы сорбции  $K$ . Укажите ее размерность. При тех же условиях, как указано выше, в начальный момент времени  $t=0$  приводят в контакт газ  $\text{NO}_2$  и адсорбент  $\text{NaNO}_2$ . Полагают, что объем реактора достаточно большой, чтобы давление  $p$  газа оставалось постоянным в течение времени. Время полусорбции равно 15 мин. Рассчитайте  $k'$  и  $k''$ , указав размерность этих констант.

*Решение:* а) рассмотрим равновесие сорбции:  $\Gamma + \sigma \rightleftharpoons \frac{k'}{k''} \Gamma - \sigma$ .

Число свободных центров на поверхности будет равно  $s = s_0 - n$  (в расчете на единицу поверхности). Скорость адсорбции  $v_a = k'p(s_0 - n)$ , скорость десорбции  $v_d = k''n$ .

Скорость суммарного процесса сорбции равна разности скоростей адсорбции и десорбции

$$v = \frac{dn}{dt} = v_a - v_d = k'p(s_0 - n) - k''n; \quad (1)$$

б) интегрируем дифференциальное уравнение (1)

$$\frac{dn}{k'ps_0 - (k'p + k'')n} = dt,$$

полагая

$$n_\infty = \frac{k'ps_0}{k'p + k''}. \quad (2)$$

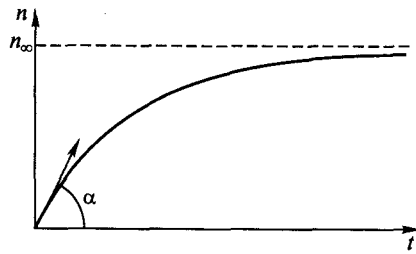


Рис. 10.2. Кривая  $n=f(t)$

Получим соотношение типа

$$\frac{dn}{n_{\infty} - n} = (k'p + k'')dt. \quad (2a)$$

Интегрируем соотношение (2a) в пределах от  $n=0$  при  $t=0$  до  $n$  в момент времени  $t$

$$\ln \frac{n_{\infty} - n}{n_{\infty}} = -(k'p + k'')t, \text{ или } n = n_{\infty}(1 - e^{-(k'p + k'')t}). \quad (3)$$

Определение наклона кривой  $n=f(t)$  в точке начала координат показано на рис. 10.2.

Определяем наклон касательной в точке начала координат: при  $t \rightarrow 0$   $n \rightarrow 0$ ;  $\left[\frac{dn}{dt}\right]_{t=0} = \text{tg } \alpha = k'ps_0$  — из уравнения (1). При  $t \rightarrow \infty$   $n \rightarrow n_{\infty} = \frac{k'ps_0}{k'p + k''}$ .

Время полупревращения: подставляя  $n = \frac{n_{\infty}}{2}$  в уравнение (3), получим

$$n = \frac{n_{\infty}}{2} = n_{\infty}(1 - \exp[-(k'p + k'')t_{1/2}])$$

$$\Rightarrow \exp[-(k'p + k'')t_{1/2}] = \frac{1}{2} \Rightarrow (k'p + k'')t_{1/2} = \ln 2, \text{ откуда}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k'p + k''}. \quad (4)$$

в) изотерма сорбции (см. формулу (2)):

$$n_{\infty} = \frac{k'ps_0}{k'p + k''}.$$

Вводя в уравнение изотермы константу равновесия сорбции

$$K = \frac{k'}{k''}, \text{ получим}$$

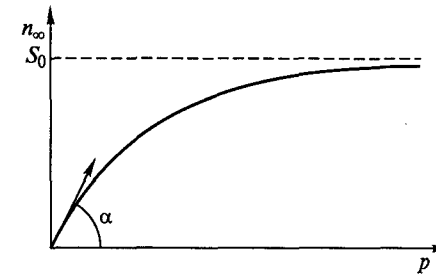


Рис. 10.3. График зависимости  $n_{\infty} = S_0 \frac{Kp}{1 + Kp}$

$$n_{\infty} = \frac{(k'/k'')ps_0}{(k'/k'')p + 1}$$

или

$$n_{\infty} = S_0 \frac{Kp}{1 + Kp}. \quad (5)$$

Графически эта зависимость приведена на рис. 10.3.

Для  $p \rightarrow \infty$   $n_{\infty} \rightarrow s_0$ ; для  $p \rightarrow 0$   $\left(\frac{dn_{\infty}}{dp}\right) = \text{tg } \alpha = Ks_0$ ;  $n_{\infty} \approx Ks_0p$ .

По определению  $\Theta$  (степень заполнения) — доля поверхности адсорбента, покрытая мономолекулярным слоем адсорбата. При равновесии

$$\Theta = \frac{n_{\infty}}{s_0} = \frac{Kp}{1 + Kp}; \quad (6)$$

г) как показано на рис. 10.4, каждый ион  $\text{Na}^+$  принадлежит только наполовину каждому прямоугольнику.

Четыре прямоугольника содержат собственно четыре иона  $\text{Na}^+$ . Начальная поверхностная концентрация  $s_0$  будет равна числу элементарных прямоугольников, расположенных на  $1 \text{ м}^2$  поверхности

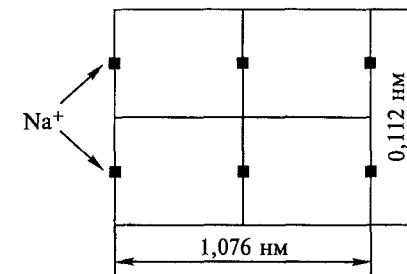


Рис. 10.4. Заполнение поверхности адсорбента

$$s_0 = \frac{1}{0,538 \cdot 0,556 \cdot 10^{-18}} = 3,34 \cdot 10^{18} \text{ центр} \cdot \text{м}^{-2}.$$

Число молекул NO<sub>2</sub>, адсорбированных 1 м<sup>2</sup> поверхности, n<sub>∞</sub>:

$$n_{\infty} = \frac{m(\text{NO}_2)}{M(\text{NO}_2)} N_A = \frac{2,5 \cdot 10^{-4}}{46} 6,022 \cdot 10^{23} = 3,27 \cdot 10^{18} \text{ молекул} \cdot \text{м}^{-2}.$$

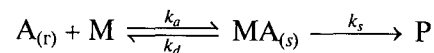
$$\Theta = \frac{n_{\infty}}{s_0} = \frac{3,27 \cdot 10^{18}}{3,34 \cdot 10^{18}} = 0,98, \text{ т.е. } 98\% \text{ адсорбционных центров заняты адсорбированными молекулами.}$$

Из уравнения (6) получаем

$$K = \frac{\Theta}{p(1-\Theta)} = \frac{0,98}{2,4 \cdot 10^4 \cdot 0,02} = 2,04 \cdot 10^{-3} \text{ Па}^{-1}.$$

Для нахождения k' и k'' используем выражение для константы равновесия сорбции  $K = \frac{k'}{k''}$  и соотношение (4). Решение системы из двух уравнений  $K = \frac{k'}{k''} = 2,04 \cdot 10^{-3}$  (из п. в) и  $k'p + k'' = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$  для значений  $p = 2,4 \cdot 10^4 \text{ Па}$  и  $t_{1/2} = 15 \text{ мин}$  позволяет найти  $k' = 1,89 \times 10^{-6} \text{ мин}^{-1} \cdot \text{Па}^{-1}$  и  $k'' = 9,25 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$ .

**10.10\*. Реакция на поверхности катализатора, десорбция продуктов. Изучение мономолекулярной реакции.** В гетерогенном катализе химическая реакция происходит на поверхности (s) катализатора между хемосорбированными соединениями, например:



*Задание:* а) считая применимой в этом случае изотерму Ленгмюра, выразите скорость образования продуктов в виде  $v = k_s \Theta$ ;

б) упростите предыдущее соотношение, считая, что  $k_s \ll k_d$  в двух следующих случаях: большое давление А в газовой фазе, определите порядок реакции по отношению к веществу А; низкое

Таблица 10.1

T, К	p, кПа			
	1,30	2,00	2,66	3,99
338	0,64	0,54	0,47	0,37
348	0,79	0,71	0,65	0,55
358	0,88	0,83	0,78	0,70

давление А в газовой фазе, определите, каким станет порядок реакции по отношению к веществу А;

в) начальные скорости реакции изомеризации Z → E были измерены на алюмосиликатном катализаторе в зависимости от давления p вещества Z. Кажущийся порядок реакции n определялся на основании зависимости  $v_0 = f(p^n)$  для различных значений p и T. Полученные значения n приведены в табл. 10.1:

Экстраполированные значения начальных скоростей реакции для больших давлений представлены ниже:

$v_0 \cdot 10^8$ , моль · м <sup>-2</sup> · с <sup>-1</sup> .....	0,17	0,42	1,00
T, К .....	338	348	358

Обоснуйте полученные значения n. Используя их, определите: Δ<sub>r</sub>H<sup>0</sup> адсорбции вещества Z на поверхности; энергию активации мономолекулярной реакции; кажущуюся энергию активации при низких давлениях.

*Решение:* а) MA<sub>(s)</sub> — соединение, адсорбированное на поверхности катализатора, и после достижения достаточной энергии оно либо изомеризуется, либо диссоциирует на продукты.

Скорость образования MA<sub>(s)</sub> в результате адсорбции:  $\frac{d[MA]}{dt} = k_a p(1 - \Theta)$ .

Скорость разложения MA<sub>(s)</sub> в процессе десорбции:  $\frac{d[MA]}{dt} = -k_d \Theta$ .

Скорость разложения MA<sub>(s)</sub> в результате химической реакции:  $\frac{d[MA]}{dt} = -k_s \Theta$ .

Применяя принцип квазистационарных концентраций к соединению MA<sub>(s)</sub>, получим для процесса в целом  $\frac{d[MA]}{dt} = 0$ , следовательно,  $k_a p(1 - \Theta) - k_d \Theta - k_s \Theta = 0$  и  $k_a p(1 - \Theta) = (k_d + k_s)\Theta$ . Выразим Θ:

$$\Theta = \frac{k_a p}{k_s + k_d + k_a p} \quad \text{и} \quad v = k_s \Theta = \frac{k_s k_a p}{k_s + k_d + k_a p}. \quad (1)$$

Отметим, что в данном случае активность катализатора возрастает с увеличением числа адсорбционных центров, занятых хемосорбированными молекулами;

б) по условию  $k_s \ll k_d$ ,

$$v = \frac{k_s k_a p}{k_d + k_a p}. \quad (2)$$

Если  $k_a p \gg k_d$ , что справедливо для больших давлений,  $v \sim k_s$ : скорость реакции не зависит от давления А в газовой фазе, т.е. реакция имеет нулевой порядок по веществу А.

По условию  $k_s \ll k_d$ , в этом случае можно принять, что  $k_a p \ll \ll k_d$ , и выражение для скорости примет вид

$$v \approx \frac{k_s k_a p}{k_d} \approx k_s K p, \quad (3)$$

где  $K = \frac{k_a}{k_d}$  — константа адсорбционного равновесия. Видно, что скорость реакции имеет первый порядок по веществу А;

в) экспериментальные данные показывают, что скорость реакции изомеризации  $Z \rightarrow E$  не подчиняется предельным соотношениям, полученным в п. б), поэтому запишем выражение для скорости из уравнения (2) с учетом, что  $K = \frac{k_a}{k_d}$ :

$$v = \frac{k_s k_a p}{k_d + k_a p} = \frac{k_s K p}{1 + K p}. \quad (4)$$

В этом случае скорость пропорциональна  $P^n$  ( $n < 1$ ) и можно записать:

$$v = k' p^n, \quad (5)$$

где  $k'$  — постоянный коэффициент пропорциональности. Приравняем выражения (4) и (5):  $k' p^n = \frac{k_s K p}{1 + K p}$ , затем, последовательно логарифмируя обе части и дифференцируя по  $p$ , получим

$$\ln k' + n \ln p = \ln(k_s K) + \ln p - \ln(1 + K p) \quad \text{и} \quad n \frac{dp}{p} = \frac{dp}{p} - \frac{K dp}{1 + K p},$$

откуда

$$K = \frac{1 - n}{np}. \quad (6)$$

Для каждой температуры значение  $K = \frac{1 - n}{np}$  должно быть постоянным, это убедительно доказывается ниже:

T = 338 K	{	n .....	0,64	0,54	0,47	0,37
		K (кПа <sup>-1</sup> ) .....	0,433	0,426	0,424	0,427
T = 348 K	{	n .....	0,79	0,71	0,65	0,55
		K (кПа <sup>-1</sup> ) .....	0,205	0,204	0,203	0,205
T = 358 K	{	n .....	0,88	0,83	0,78	0,70
		K (кПа <sup>-1</sup> ) .....	0,105	0,103	0,106	0,106

Значения  $K$  получены на основании данных табл. 10.1 по уравнению (6). Для дальнейших расчетов возьмем средние значения константы  $K$

T, K .....	338	348	358
K <sub>ср</sub> , кПа <sup>-1</sup> .....	0,427	0,204	0,105

Используя уравнение Вант-Гоффа в интегральной форме, убеждаемся в том, что зависимость  $\ln K = f\left(\frac{1}{T}\right)$  имеет вид прямой с тангенсом угла наклона, равным  $\left(-\frac{\Delta_r H^0}{R}\right)$ . Метод линейной регрессии дает значение  $-\frac{\Delta_r H^0}{R} = 8490$  с коэффициентом корреляции  $r = 0,9999$ , что позволяет найти значение стандартной энтальпии адсорбции вещества  $Z$  на поверхности катализатора  $\Delta_r H^0 = -70,6$  кДж · моль<sup>-1</sup>.

При больших давлениях (см. уравнение (4)) скорость имеет нулевой порядок относительно вещества А:  $v = k_s$ ; следовательно,  $\ln k_s$  в зависимости от  $\frac{1}{T}$  дает прямую линию с тангенсом угла

наклона, равным  $\left(\frac{-E_a}{R}\right)$ , где  $E_a$  — истинная энергия активации реакции на поверхности. Анализ линейной регрессии с помощью данных, приведенных в условии задачи (см. п. в), дает следующий результат:  $-\frac{E_a}{R} = -10\,720$ ,  $r = 0,9999$ , следовательно,  $E_a = 89,1$  кДж × моль<sup>-1</sup>.

При малых давлениях  $v = k_s K p = k' p$ ,  $\ln k' = \ln k_s + \ln K$ , затем  $\frac{d \ln k'}{dT} = \frac{d \ln k_s}{dT} + \frac{d \ln K}{dT}$  или  $E_{\text{каж}} = E_A + \Delta_r H^0$ , следовательно, кажущаяся энергия активации  $E$  при низких давлениях  $E_{\text{каж}} = 18,5$  кДж × моль<sup>-1</sup>.

**10.11\*. Термическое разложение NH<sub>3</sub>, катализируемое вольфрамовой проволокой.** При контакте с нагретой вольфрамовой спиралью аммиак разлагается в соответствии с необратимой реакцией  $\text{NH}_3 \rightarrow \frac{3}{2} \text{N}_2 + \frac{3}{2} \text{H}_2$ . Для объяснения каталитической роли вольфрама допускают, что эта реакция касается только адсорбированных молекул аммиака (протекает на поверхности), и, следовательно, скорость реакции является функцией числа адсорбированных молекул на единицу поверхности  $n$ . Также допускают, что в реакции достигается равновесие сорбции ( $n = n_\infty$ ). Обозначим через  $N$  число молекул аммиака, остающихся к моменту  $t$  в реакторе постоянного объема.

*Задание:* а) выразите скорость реакции разложения  $-\frac{dN}{dt}$  в зависимости от начальной концентрации адсорбционных центров  $s_0$ ,

общей поверхности катализатора  $S$ , давления аммиака  $p$ , константы сорбции на вольфраме  $K$  и константы скорости  $k_v$  поверхностной реакции, которая имеет первый порядок по отношению к адсорбированному аммиаку. Положим,  $\alpha = k_v K s_0 S$ . Ответьте на вопрос: можно ли определить порядок суммарной реакции.

В начальный момент ( $t=0$ ) вводят 1 моль аммиака под давлением  $p_0$  в реактор постоянного объема, содержащий нагретую вольфрамовую проволоку единичной внешней поверхности до температуры  $T$ . Допускают, что несмотря на присутствие нагретой проволоки, путем перемешивания можно поддерживать температуру газа постоянной  $T_0$ ;

б) напишите и проинтегрируйте дифференциальное уравнение, связывающее изменение со временем парциального давления  $p$  аммиака в этом реакторе.

Рассчитайте наклон прямой в начальный момент и время полуразложения аммиака  $t_{1/2}$  в зависимости от  $\alpha$ ,  $K$  и  $p_0$ .

Для начального давления  $p_0 = 6,5 \cdot 10^3$  Па получены следующие данные:  $t_{1/2} = 250$  с,  $\left(\frac{dp}{dt}\right)_0 = -16,4$  Па  $\cdot$  с $^{-1}$ . Вычислите  $\alpha$ ,  $K$  и степень заполнения поверхности вольфрама  $\Theta_\infty$  для этих условий опыта;

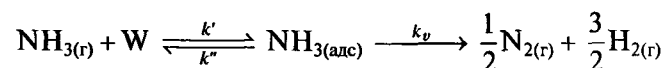
в) при контакте со стеклянной стенкой, которая катализирует реакцию, этилен взаимодействует с газообразным бромом согласно классической реакции присоединения  $C_2H_4 + Br_2 \rightarrow C_2H_4Br_2$ . Образующийся продукт является жидкостью, поэтому можно будет пренебречь давлением его паров. Обозначим через  $K_1$  и  $K_2$  константы сорбции соответственно этилена и брома, через  $k_v$  — константу скорости поверхностной реакции. Будем считать, что поверхностная концентрация адсорбционных центров  $s_0$  одинакова для обоих газов.

Используя способ обоснования, примененный в п. а), получите выражение для скорости общей реакции в зависимости от парциальных давлений реагирующих газов.

Опыт показывает, что эта реакция в каждый момент пропорциональна парциальным давлениям газов. Какой вывод можно сделать относительно адсорбции обоих реактивов?

В начальный момент ( $t=0$ ) вводят 1 моль этилена и 1 моль газообразного брома под общим давлением  $p_0$  в стеклянный сосуд постоянного объема. Получите соотношение для изменения общего остаточного давления  $p_T$  в зависимости от времени. Каким образом изменяется начальный наклон этой кривой  $p(t)$  в зависимости от давления  $p_0$ ?

*Решение:* а) механизм реакции



Скорость химической реакции разложения пропорциональна числу адсорбированных молекул  $NH_3$  и ее можно определить как

$$\begin{aligned} \text{изменение поверхностной концентрации аммиака } v &= -\frac{1}{S} \frac{dN}{dt} = \\ &= k_v n. \text{ После установления равновесия сорбции } (n = n_\infty) \text{ число молекул } NH_3, \text{ которое разлагается на вольфраме в результате химической реакции, равно числу молекул } NH_3, \text{ исчезающих из реактора } \\ -\frac{dN}{dt} &= -\frac{dn_\infty}{dt} = k_v n_\infty S. \text{ По определению, если использовать уравнение изотермы Ленгмюра, } n_\infty = \frac{Kps_0}{1 + Kp}, \text{ следовательно, } \\ -\frac{dN}{dt} &= \frac{k_v Kps_0 S}{1 + Kp} \text{ или, полагая } \alpha = k_v Ks_0 S, \end{aligned}$$

$$-\frac{dN}{dt} = \frac{\alpha p}{1 + Kp}. \quad (1)$$

Порядок суммарной реакции дробный. Рассмотрим два предельных случая: если  $p \rightarrow 0$ ,  $Kp \ll 1$  и  $-\frac{dN}{dt} \approx \alpha p$ , т.е. реакция будет иметь первый порядок по отношению к  $p_{NH_3}$ ; если давление высокое,  $Kp \gg 1$  и  $-\frac{dN}{dt} \approx \frac{\alpha}{K}$ , т.е. реакция имеет нулевой порядок по отношению к  $p_{NH_3}$ ;

$$\begin{aligned} \text{Один моль газообразного аммиака содержит } N_A \text{ молекул } \Rightarrow \\ \Rightarrow p_0, N \text{ молекул } \Rightarrow p \frac{p}{p_0} = \frac{N}{N_A}, \frac{dp}{p_0} = \frac{dN}{N_A} \text{ или } dp = \frac{p_0}{N_A} dN \text{ и } \\ -\frac{dp}{dt} = \frac{dN}{dt} \frac{p_0}{N_A}. \end{aligned}$$

Дифференциальное уравнение зависимости  $p$  от  $t$  с учетом (1) примет вид

$$-\frac{dp}{dt} = -\frac{N_A}{p_0} \frac{dp}{dt} = \frac{\alpha p}{1 + Kp}, \quad (2)$$

где  $\alpha = k_v Ks_0 S$ , по условию  $S = 1$ . Запишем выражение (2) в удобном для интегрирования виде

$$(1 + Kp) \frac{dp}{p} = -\frac{\alpha p_0}{N_A} dt \Rightarrow \quad (2a)$$

$$\Rightarrow \int_{p_0}^p \frac{dp}{p} + K \int_{p_0}^p dp = \int_0^t -\frac{\alpha p_0}{N_A} dt \Rightarrow \ln \frac{p_0}{p} + K(p - p_0) = -\frac{\alpha p_0}{N_A} t. \quad (3)$$

При  $t \rightarrow 0$ ,  $p \rightarrow 0$  из уравнения (2) получим:

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_{t=0} = -\frac{\alpha}{N_A} \frac{p_0^2}{(1 + Kp_0)}. \quad (4)$$



Время полупревращения по определению соответствует времени, когда половина молекул  $\text{NH}_3$  прореагирует  $N_{(t/2)} = \frac{N_A}{2}$  и  $p_{(t/2)} = \frac{p_0}{2}$ . Подставляя последнее значение в уравнение (3), получим

$$t_{1/2} = \frac{N_A}{\alpha p_0} \left( \ln 2 + \frac{K p_0}{2} \right). \quad (5)$$

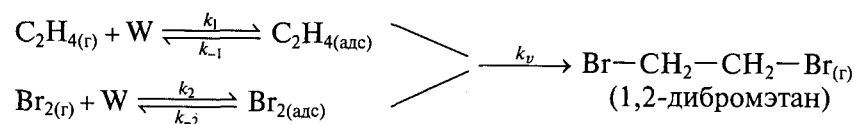
Определение  $K$  и  $\alpha$  связано с решением системы из двух уравнений (4) и (5) с двумя неизвестными. Подставляя в эти уравнения значения  $p_0$ ,  $\left(\frac{dp}{dt}\right)_{t=0}$  и  $t_{1/2}$ , находим

$$\begin{cases} -16,4 = -\frac{(6500)^2 \alpha}{6,022 \cdot 10^{23} (1 + 6500K)} & \alpha = 3,45 \cdot 10^{17} \text{ центров} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{Па}^{-1} \\ 250 = \frac{6,022 \cdot 10^{23}}{6500\alpha} (\ln 2 + 3250K) & K = 7,34 \cdot 10^{-5} \text{ Па}^{-1} \end{cases} \Rightarrow$$

Степень заполнения поверхности  $\Theta$  находим по уравнению Лэнгмюра:

$$\Theta_\infty = \frac{n_\infty}{s_0} = \frac{Kp}{1 + Kp}; \text{ для } p = p_0 = 6,5 \cdot 10^3 \text{ Па} \quad \Theta_\infty = 0,323;$$

в) механизм реакций в этом случае имеет вид



Обозначим через  $\Gamma_1$  — этилен и  $\Gamma_2$  — бром, тогда процесс адсорбции представим как  $\Gamma_1 + \sigma \rightleftharpoons \Gamma_1-\sigma$ ,  $\Gamma_2 + \sigma \rightleftharpoons \Gamma_2-\sigma$ , где  $\sigma$  — адсорбционный центр. Если  $n_1$  — поверхностная концентрация  $\Gamma_1-\sigma$  и  $n_2$  — концентрация  $\Gamma_2-\sigma$ , поверхностная концентрация остающихся свободных центров равна  $(s_0 - n_1 - n_2)$ .

Скорости адсорбции и десорбции запишем как скорости прямой и обратной реакций:

$$v_1 = k_1 p_1 (s_0 - n_1 - n_2), \quad v_{-1} = k_{-1} n_1 \quad \text{и} \quad v_2 = k_2 p_2 (s_0 - n_1 - n_2), \quad v_{-2} = k_{-2} n_2.$$

После достижения сорбционного равновесия

$$k_1 p_1 (s_0 - n_1 - n_2) = k_{-1} n_1, \quad k_2 p_2 (s_0 - n_1 - n_2) = k_{-2} n_2,$$

вводя константы равновесия  $K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}}$  и  $K_2 = \frac{k_2}{k_{-2}}$ , получим:

$$K_1 p_1 (s_0 - n_1 - n_2) = n_1; \quad (1a)$$

$$K_2 p_2 (s_0 - n_1 - n_2) = n_2, \quad (16)$$

откуда

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{K_2 p_2}{K_1 p_1}. \quad (2)$$

Подставляя в уравнение (1a) значение  $n_2$ , равное  $n_1 \frac{K_2 p_2}{K_1 p_1}$ , имеем

$$n_1 = [\text{C}_2\text{H}_4]_{\text{алс}} = \left( \frac{K_1 p_1 s_0}{1 + K_1 p_1 + K_2 p_2} \right). \quad (3a)$$

Выражая  $n_1$  через  $n_2 \frac{K_1 p_1}{K_2 p_2}$  и подставляя в уравнение (16), получим

$$n_2 = [\text{Br}_2]_{\text{алс}} = \frac{K_2 p_2 s_0}{1 + K_1 p_1 + K_2 p_2}. \quad (36)$$

По определению, скорость реакции выражается следующим образом:  $v = -\frac{dn_1}{dt} = -\frac{1}{S} \frac{d[N_{\text{C}_2\text{H}_4}]}{dt} = k_v [\text{C}_2\text{H}_4]_{\text{алс}} [\text{Br}_2]_{\text{алс}} = k_v n_1 n_2$ , следовательно,

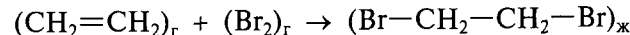
$$v = k_v \frac{K_1 K_2 p_1 p_2 s_0^2}{(1 + K_1 p_1 + K_2 p_2)^2}. \quad (4)$$

Вывод: анализируемая реакция протекает по механизму Лэнгмюра — Хиншельвуда.

Если скорость реакции пропорциональна в каждый момент парциальным давлениям реагирующих газов, это означает, что оба газа очень слабо адсорбируются, т.е.  $K_1 p_1 \ll 1$  и  $K_2 p_2 \ll 1$ , в этом случае

$$v \approx k_v K_1 K_2 s_0^2 p_1 p_2. \quad (5)$$

Поскольку  $K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}}$  и  $K_2 = \frac{k_2}{k_{-2}}$ , можно считать, что  $k_1 \ll k_{-1}$  и  $k_2 \ll k_{-2}$ .



	1	1	0	
t = 0				(моль)
t	1 - x	1 - x	x	

При постоянных объеме и температуре будет справедливо соотношение

$$\frac{p_0}{2} = \frac{p_{\text{r}}}{2 - 2x} \Rightarrow x = 1 - \frac{p_{\text{r}}}{p_0}. \quad (6)$$

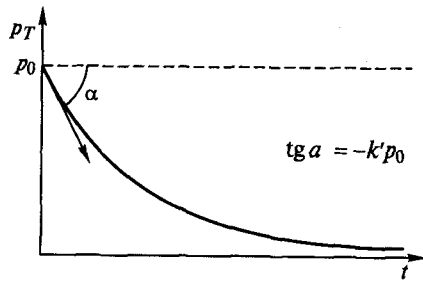


Рис. 10.5. График зависимости  $p_T$  от  $t$

Запишем основной постулат химической кинетики:  $v = -\frac{d(1-x)}{Vdt} = k\left(\frac{1-x}{V}\right)^2$  или

$$-\frac{d(1-x)}{(1-x)^2} = \frac{k}{V} dt = k'dt, \quad (7)$$

где  $k' = \frac{k}{V}$ . После интегрирования получим  $\frac{1}{1-x} - 1 = k't$ ;  $x = \frac{k't}{1+k't} = 1 - \frac{p_T}{p_0}$ ; откуда

$$p_T = p_0 \frac{1}{1+k't}. \quad (8)$$

Дифференцирование соотношения (8) дает  $\frac{dp_T}{dt} = -\frac{k'p_0}{(1+k't)^2}$ ; при  $t \rightarrow 0$

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_{t=0} = -k'p_0. \quad (9)$$

Таким образом, наклон кривой в начальный момент времени уменьшается с ростом начального давления, как показано на рис. 10.5.

Для решения последней части примера 10.11 рассмотрим другой, более сложный, но более точный путь решения:  $p = p_1 + p_2$ , где  $p_1 = p_2$ , так как взяты одинаковые начальные количества веществ. Согласно уравнению (5)  $v \approx k_v K_1 K_2 s_0^2 p_1^2$ . Используя соотношения  $p_1 V = n_1 SRT$  и  $p_0 V = 2RT$ , полученные из уравнения идеального газа, находим  $n_1 = \frac{2p_1}{p_0 S}$ ; следовательно,

$$v = -\frac{dn_1}{dt} = -\frac{2}{p_0 S} \frac{dp_1}{dt} \approx k_v K_1 K_2 s_0^2 p_1^2. \quad (10)$$

Разделяя переменные:  $\frac{dp_1}{p_1^2} = \frac{k_v K_1 K_2 s_0^2 p_0 S}{2} dt$ , интегрируем в интервале от  $t=0$  до  $t$ , помня, что  $p_1 = \frac{p_0}{2}$  при  $t=0$ . В итоге получаем

$$\frac{1}{p_1} - \frac{2}{p_0} = \frac{k_v K_1 K_2 s_0^2 p_0 S t}{2} \text{ или} \quad p_1 = \frac{2p_0}{4 + k_v K_1 K_2 s_0^2 p_0^2 S t}. \quad (11)$$

По условию задачи  $p = 2p_1$ , т. е.

$$p = \frac{4p_0}{4 + k_v K_1 K_2 s_0^2 p_0^2 S t}. \quad (12)$$

Если теперь разделить в правой части уравнения (12) числитель и знаменатель на 4, обозначив  $\frac{k_v K_1 K_2 s_0^2 p_0^2 S}{4}$  через  $k'$ , получим соотношение, идентичное (8):

$$p_T = p_0 \frac{1}{1+k't}. \quad (13)$$

Подставим полученные значения для  $p_1$  и  $p$ , из соотношений (11) и (12) в уравнение скорости (10)

$$\frac{dp}{dt} = 2 \frac{dp_1}{dt} = -k_v K_1 K_2 s_0^2 p_1^2 p_0 S. \quad (14)$$

Зная, что  $p_1 = \frac{p_0}{2}$  при  $t=0$ , в итоге получаем

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_{t=0} = -\frac{k_v K_1 K_2 s_0^2 p_0^3 S}{4}. \quad (15)$$

Обозначив через  $k'$  выражение  $\frac{k_v K_1 K_2 s_0^2 p_0^2 S}{4}$ , видно, что уравне-

ние (15) идентично полученному ранее соотношению (9)  $\left(\frac{dp}{dt}\right)_{t=0} = -k'p_0$ , т. е. наклон кривой вблизи  $t=0$  уменьшается с ростом начального давления.

# ОТВЕТЫ

## Глава 1

1.  $v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = \frac{1}{4} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = \frac{d[\text{O}_2]}{dt}$ ;  $-\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = 1,5 \cdot 10^{-4}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$   $\cdot$  с $^{-1}$ ;  
 $\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = 3,0 \cdot 10^{-4}$ ;  $\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = 0,75 \cdot 10^{-4}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$   $\cdot$  с $^{-1}$ . 2. А.  $v = 0,75 \cdot 10^{-2}$  моль  $\times$   
 $\times$  л $^{-1}$   $\cdot$  с $^{-1}$ . Б.  $\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = 2,25 \cdot 10^{-2}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$   $\cdot$  с $^{-1}$ . В.  $d\xi/dt = Vv = 1,5 \cdot 10^{-2}$  моль  $\times$   
 $\times$  с $^{-1}$ . 3. А.  $v = kp_{\text{NO}}^2 p_{\text{Cl}_2}$ . Б. Первый порядок по  $\text{Cl}_2$ , второй — по  $\text{NO}$ ,  
 общий порядок = 3. В.  $k = 4,0 \cdot 10^{-2}$  атм $^{-2}$   $\cdot$  с $^{-1}$ . 4. А.  $v = -d[\text{A}]/dt = k[\text{A}]^2$ .  
 Б. Второй порядок по А, нулевой — по В, в целом — второй. В.  $k = 10$  л  $\times$   
 $\times$  моль $^{-1}$   $\cdot$  с $^{-1}$  и  $v = 0,90$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$   $\cdot$  с $^{-1}$ . 5. А.  $v = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$ . Б. Второй поряд-  
 ок по  $\text{NO}$ , первый — по  $\text{H}_2$ , в целом третий порядок. В.  $k = 2,25 \times$   
 $\times 10^{-2}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$   $\cdot$  с $^{-1}$ . 6. А.  $v = -d[\text{A}]/dt = k[\text{A}][\text{H}_2\text{O}][\text{H}^+]$ . Б.  $v = k'[\text{A}]$  где  $k' =$   
 $= k[\text{H}_2\text{O}][\text{H}^+]$ . В.  $k = 1,8 \cdot 10^{-6}$  л $^2$   $\cdot$  моль $^{-2}$   $\cdot$  с $^{-1}$ . 7. А.  $[\text{A}]_0 - [\text{A}] = kt$ . Б.  $t_{1/2} = 10$  мин.  
 В.  $t = 2t_{1/2} = 20$  мин. 8.  $t = 1,55 \cdot 10^3$  с. 9. 7,3 с. 10. А.  $v = k[\text{A}]^2[\text{B}]$ . Б.  $k =$   
 $= 4,4 \cdot 10^{-3}$  л $^2$   $\cdot$  моль $^{-2}$   $\cdot$  с $^{-1}$ . 11. Первый порядок;  $k_{\text{ср}} = 3,38 \cdot 10^{-3}$  с $^{-1}$ . 12. Пер-  
 вый порядок;  $k = 1,05 \cdot 10^{-2}$  мин $^{-1}$ ;  $t_{1/2} = 66$  мин. 13. 0,75 мин. 14. Первый  
 порядок;  $k = 5,68 \cdot 10^{-5}$  с $^{-1}$ . 15.  $k = 1,20 \cdot 10^{-2}$  торр $^{-1}$   $\cdot$  с $^{-1}$ . 16.  $m = 1, n = 2; k =$   
 $= 0,0592$  л $^2$   $\cdot$  моль $^{-2}$   $\cdot$  с $^{-1}$ . 17. А.  $3,6 \cdot 10^2$  с. Б.  $1,1 \cdot 10^3$  с. 18. А.  $\frac{dP}{dt} = \frac{dp_A}{dt}$ .  
 Б.  $\ln\left(\frac{P_0}{P_0 - P}\right) = kt$ . 19. А.  $k = 0,75$  л  $\cdot$  моль $^{-1}$   $\cdot$  мин $^{-1}$ . Б. 1320 мин. 20.  $P_t =$   
 $= P_{\text{A}(0)}[n + (1 - n)e^{-kt}]$ ; если  $n = 1, P_t = P_{\text{A}(0)}$ . 21. Нет. 22. А.  $[\text{O}] = 4,35 \cdot 10^{-5}$  М.  
 Б.  $[\text{O}] = 1,6 \cdot 10^{-5}$  М. 23. А.  $P_0 = 2,05$  атм,  $P_{1/2} = 2,56$  атм;  $P_t = 3,075$  атм.  
 Б.  $\frac{2V(P_t - P_0)}{3P_0 - 2P_t} = kt$ ; в)  $k = 10$  л  $\cdot$  моль $^{-1}$   $\cdot$  ч $^{-1} = 2,78 \cdot 10^{-3}$  л  $\cdot$  моль $^{-1}$   $\cdot$  с $^{-1}$ . 24. А.  $2 \times$   
 $\times (C_0^{1/2} - C^{1/2}) = kt$ . Б. Зависимость  $C^{1/2} = f(t)$  — прямая линия. В.  $t_{1/2} =$   
 $= 0,586 C_0^{1/2}/k$ ;  $[k] = \text{моль}^{1/2} \cdot \text{л}^{-1/2} \cdot \text{с}^{-1}$ . 25.  $n = 0$ . 26. А.  $k = \lambda = 1,38 \cdot 10^{11}$  с $^{-1}$ .  
 Б.  $t = 10^{11}$  с = 3180 лет. 27.  $t_{1/2} = 66,6$  ч. 28.  $t = 49,2$  ч. 29. 71,4 %  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 30.  $1,13 \cdot 10^9$  лет. 31. 23 %  $^{235}\text{U}$  и 77 %  $^{238}\text{U}$ . 32. 8,7 лет. 33.  $3915 \pm 53$  г. 34. 7,9 %.  
 35.  $k = 3,02 \cdot 10^{-5}$  с $^{-1}$ ;  $\tau = 3,3 \cdot 10^4$  с. 36.  $n = 1,86$ . 37.  $n = 1; k = 2,0 \cdot 10^{-3}$  с $^{-1}$ .  
 38. Первый порядок по А, нулевой — по В. 39. (-1) порядок по реагенту А.  
 40. Второй порядок. 41. Первый порядок;  $k = 5,81 \cdot 10^{-3}$  с $^{-1}$ . 42.  $n = 1,73; k =$   
 $= 5,81 \cdot 10^{-5}$ . 43.  $n = 2,7$ . 44. а)  $n = 1,5; v = k[\text{A}][\text{B}]^{1/2}$ ; б)  $k' = 4,6 \cdot 10^{-4}$  с $^{-1}$ .  
 45. Первый порядок. 46. Первый порядок. 47. А.  $v_0 = k[\text{NO}_2]_0[\text{CO}]_0$ . Б.  $v_0 =$   
 $= 1,2 \cdot 10^{-4}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$   $\cdot$  ч $^{-1}$ . В.  $10^{-4}$  моль. 48.  $v = kp_{\text{H}_2} (p_{\text{NO}})^2$ . 49.  $n = 1,5$ . 50.  $n = 3$ .  
 51. а)  $n = 2$ ; б)  $k = 7,36 \cdot 10^{-4}$  л  $\cdot$  моль $^{-1}$   $\cdot$  с $^{-1}$ . 52. а)  $v = k[(n - 1)kt]^{n/1-n} + k[\text{A}]_0^n$ ;  
 б)  $[\text{A}]_0, k = \text{const}; n = 0,5$ ; в)  $v = v_0 - \frac{1}{2}k^2t; v = f(t)$ . 53.  $E_a = 117,7$  кДж  $\cdot$  моль $^{-1}$ .  
 54.  $E_a = 136$  кДж  $\cdot$  моль $^{-1}$ . 55.  $E_a = 201$  кДж  $\cdot$  моль $^{-1}$ ;  $A = 6,18 \cdot 10^{14}$  с $^{-1}$ .  
 56. А.  $E_{a(1)} = 145,7$  кДж  $\cdot$  моль $^{-1}$ . Б.  $E_{a(-1)} = 691$  кДж  $\cdot$  моль $^{-1}$ . 57. А.  $E_{a(1)} = 80,4$  кДж  $\times$   
 $\times$  моль $^{-1}$ ;  $E_{a(-1)} = 134,0$  кДж  $\cdot$  моль $^{-1}$ . Б.  $\Delta_r U^0 = -53,6$  кДж  $\cdot$  моль $^{-1}$ . 58.  $E_a =$

- $= 261$  кДж  $\cdot$  моль $^{-1}$ . 59.  $E_{a(1)} = 221$  кДж  $\cdot$  моль $^{-1}$ ;  $E_{a(2)} = 236,4$  кДж  $\cdot$  моль $^{-1}$ .  
 60. А.  $E_a = 100,2$  кДж  $\cdot$  моль $^{-1}$ . Б.  $\Delta T = 0,08$  К. 61.  $E_{a(1)} = 218,6$  кДж  $\cdot$  моль $^{-1}$ ;  
 $E_{a(-1)} = 115,5$  кДж  $\cdot$  моль $^{-1}$ . 62.  $E_a = 251,2$  кДж  $\cdot$  моль $^{-1}$ . 63. А.  $k_2 = 26k_1$ .  
 Б.  $k_{2(-1)} = 2,85 \cdot 10^8 k_{1(-1)}$ . 64.  $E_{a(1)} = 100,3$  кДж  $\cdot$  моль $^{-1}$ ;  $E_{a(-1)} = 30,3$  кДж  $\cdot$  моль $^{-1}$ .  
 65.  $E_a = 116$  кДж  $\cdot$  моль $^{-1}$ . 66.  $k_2 = 7,0 \cdot 10^{-3}$  л  $\cdot$  моль $^{-1}$   $\cdot$  с $^{-1}$ . 67.  $E_a = 239$  кДж  $\times$   
 $\times$  моль $^{-1}$ ;  $k = 4,8 \cdot 10^{-5}$  с $^{-1}$ . 68.  $10^\circ\text{C}$ . 69.  $E_a = 71$  кДж  $\cdot$  моль $^{-1}$ . 70.  $\Delta T = 21^\circ$ ;  
 $41,9^\circ$ . 71.  $E_a = 183,3$  кДж  $\cdot$  моль $^{-1}$ ;  $A = 5,3 \cdot 10^{11}$  л  $\cdot$  моль $^{-1}$   $\cdot$  с $^{-1}$ . 72.  $A = 8 \cdot 10^{10}$  л  $\times$   
 $\times$  моль $^{-1}$   $\cdot$  с $^{-1}$ ;  $E_a = 23$  кДж  $\cdot$  моль $^{-1}$ . 73.  $n = 2$ . 74.  $n = 2$ . 75. А.  $k = 4,1 \cdot 10^{-3}$  л  $\times$   
 $\times$  моль $^{-1}$   $\cdot$  с $^{-1}$ . Б.  $t_{1/2}(\text{A}) = 2,6 \cdot 10^3$  с,  $t_{1/2}(\text{B}) = 7,4 \cdot 10^3$  с. 76. а)  $[k]_2 = \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \times$   
 $\times$  с $^{-1}$  и  $[k]_3 = \text{л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ; б)  $[k]_2 = (\text{кПа})^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ;  $[k]_3 = (\text{кПа})^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ .  
 77. а)  $[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] = 0,095$  М;  $[\text{NaOH}] = 0,045$  М; б)  $[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] =$   
 $= 0,051$  М;  $[\text{NaOH}] = 0,001$  М. 78.  $t = 1,24 \cdot 10^5$  с. 79.  $E_a = 64,9$  кДж  $\cdot$  моль $^{-1}$ ;  
 $A = 4,38 \cdot 10^8$  л  $\cdot$  моль $^{-1}$   $\cdot$  с $^{-1}$ . 80. А. Второй порядок. Б.  $m_A = 2,92$  г. 81. Первый  
 порядок;  $k = 1,46 \cdot 10^{-5}$  с $^{-1}$ ;  $[\text{A}] = 9,82 \cdot 10^{-3}$  М. 82. Первый порядок;  
 $k = 1,46 \cdot 10^{-4}$  с $^{-1}$ . 83. Первый порядок;  $k_{\text{ср}} = 5,84 \cdot 10^{-3}$  с $^{-1}$ ;  $t_{1/2} = 118,7$  с.  
 84.  $E_a = 97$  кДж  $\cdot$  моль $^{-1}$ . 85. Первый порядок;  $k = 2,8 \cdot 10^{-4}$  с $^{-1}$ . 86. Первый  
 порядок;  $k = 7,2 \cdot 10^{-4}$  с $^{-1}$ . 87.  $E_a = 16,7$  кДж  $\cdot$  моль $^{-1}$ ;  $A = 1,14 \cdot 10^{10}$  л  $\cdot$  моль $^{-1} \times$   
 $\times$  с $^{-1}$ . 88. Второй порядок;  $k = 3,96 \cdot 10^{-2}$  л  $\cdot$  моль $^{-1}$   $\cdot$  с $^{-1} = 6,17 \cdot 10^{-4}$  бар $^{-1}$   $\cdot$  с $^{-1} =$   
 $= 6,58 \cdot 10^{-22}$  см $^3$   $\cdot$  молекул $^{-1}$   $\cdot$  с $^{-1}$ . 89. Второй порядок;  $k = 0,675$  л  $\cdot$  моль $^{-1} \times$   
 $\times$  мин $^{-1} = 1,125 \cdot 10^{-2}$  л  $\cdot$  моль $^{-1}$   $\cdot$  с $^{-1}$ . 90. По каждому веществу — первый  
 порядок. В целом — второй порядок;  $k = 0,59$  л  $\cdot$  моль $^{-1}$   $\cdot$  мин $^{-1}$ . 91.  $E_a =$   
 $= 89,1$  кДж  $\cdot$  моль $^{-1}$ ;  $A = 1,77 \cdot 10^{12}$  с $^{-1}$ . 92.  $\frac{d[\text{OI}^-]}{dt} = k \frac{d[\text{OCl}^-][\text{I}^-]}{[\text{OH}^-]}$ ;  $k = 60,6$  с $^{-1}$ .  
 93. а)  $T = 349$  К; б)  $T = 270$  К. 94. А.  $[\text{A}] = 6,25$  %. Б.  $[\text{A}] = 14,3$  %. В. Реак-  
 ция закончится через 1,33 ч. 95. 95 сут. 96.  $E_a = 208,4$  кДж  $\cdot$  моль $^{-1}$ ;  $A =$   
 $= 5,1 \cdot 10^{12}$  с $^{-1}$ . 97.  $E_a = 257,0$  кДж  $\cdot$  моль $^{-1}$ ;  $A = 6,6 \cdot 10^{13}$  с $^{-1}$ . 98.  $E_a =$   
 $= 83,1$  кДж  $\cdot$  моль $^{-1}$ ;  $A = 1,25 \cdot 10^{13}$  л  $\cdot$  моль $^{-1}$   $\cdot$  с $^{-1}$ ;  $k = 2,75$  л  $\cdot$  моль $^{-1}$   $\cdot$  с $^{-1}$ .  
 99. а)  $t = 3,84$  с; б)  $t = 1,90$  с. 100. А.  $k_2 = 5,50 \cdot 10^{-3}$  мин $^{-1}$ . Б.  $E_a = 222$  кДж  $\times$   
 $\times$  моль $^{-1}$ . В.  $t_{1/2} = 24$  мин. 101. А.  $n = 2$ . Б. Второй порядок;  $k_1 = 0,44$  л  $\times$   
 $\times$  моль $^{-1}$   $\cdot$  с $^{-1}$ ,  $k_2 = 3,7$  л  $\cdot$  моль $^{-1}$   $\cdot$  с $^{-1}$ . В.  $E_a = 113$  кДж  $\cdot$  моль $^{-1}$ . 102. А.  $\left(\frac{P}{RT}\right)^{1-n}$   
 $\times \left(\frac{1-2^{n-1}}{1-n}\right) = kt_{1/2}$ . Б.  $n = 0; k = 3,4 \cdot 10^{-3}$  моль  $\cdot$  м $^{-3}$   $\cdot$  с $^{-1} = 3,4 \cdot 10^{-6}$  моль  $\times$   
 $\times$  л $^{-1}$   $\cdot$  с $^{-1}$ .

## Глава 2

1.  $k_1 = 3,98 \cdot 10^{-3}$  мин $^{-1}$ ,  $k_{-1} = 0,82 \cdot 10^{-3}$  мин $^{-1}$ . 2.  $k_1 = 2,5 \cdot 10^{-3}$  с $^{-1}$ ,  $k_{-1} =$   
 $= 5,5 \cdot 10^{-4}$  с $^{-1}$ . 3. а)  $\frac{k_1}{k_2} = \frac{x_\infty}{a - x_\infty} = K$ ; б)  $x = x_\infty \left[1 - \exp\left(-\frac{k_1 at}{x_\infty}\right)\right]$ ; в)  $\frac{dx}{dt} = (k_1 +$   
 $+ k_2)(x_\infty - x)$ . 4. А.  $\frac{dx}{dt} = k_1(a - x)^2 - k_2x$ . При равновесии  $\frac{k_1}{k_2} = \frac{x_\infty}{(a - x_\infty)^2} = K_c$ .  
 Б.  $\frac{dx}{dt} = k_1 \left(\frac{a^2}{x_\infty} - x\right)(x_\infty - x)$ , где  $\lambda = k_1$ ;  $\alpha = a^2/x_\infty$  и  $\beta = x_\infty$  (или наоборот, так  
 как  $\alpha$  и  $\beta$  играют одинаковую роль). 5. а)  $1/c - (1/c_0) = k_1 t$ ;  $t_2 = 480$  с; б)  $k_2 =$

$= 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .  $[\text{HI}]_{\infty} = 0,394 \text{ М}$ ,  $[\text{H}_2]_{\infty} = [\text{I}_2]_{\infty} = 0,053 \text{ М}$ . **6.**  $\frac{dx}{dt} = (k_2 a + k_{-2} f)(x_{\infty} - x)$ . **7.**  $\text{A} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{L} + \text{M}$ ;  $\frac{dx}{dt} = k_1 \left( \frac{[\text{A}]_0 - x_{\infty}}{x_{\infty}} \right) \left( x + \frac{[\text{A}]_0 x_{\infty}}{[\text{A}]_0 - x_{\infty}} \right) \times (x_{\infty} - x)$ ;  $k_1 \frac{2[\text{A}]_0 - x_{\infty}}{x_{\infty}} = \frac{1}{t} \ln \frac{[\text{A}]_0 x_{\infty} + x([\text{A}]_0 - x_{\infty})}{[\text{A}]_0 (x_{\infty} - x)}$ . **8.**  $\text{A} + \text{B} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{L}$ ;  $\frac{dx}{dt} = k_1 \left( \frac{[\text{A}]_0^2}{x_{\infty}} - x \right) (x_{\infty} - x)$ ;  $k_1 \frac{[\text{A}]_0^2 - x_{\infty}^2}{x_{\infty}} = \frac{1}{t} \ln \left( \frac{x_{\infty} [\text{A}]_0^2 - x x_{\infty}^2}{[\text{A}]_0^2 x_{\infty} - x} \right)$ . **9.**  $\frac{dx}{dt} = \frac{k_1 [\text{A}]_0}{x_{\infty}^2} \times (2x_{\infty} - [\text{A}]_0)(x_{\infty} - x) \left( \frac{[\text{A}]_0 x_{\infty}}{2x_{\infty} - [\text{A}]_0} - x \right)$ ;  $k_1 \frac{2[\text{A}]_0 [\text{A}]_0 - x_{\infty}}{x_{\infty}} = \frac{1}{t} \ln \frac{[\text{A}]_0 x_{\infty} - x(2x_{\infty} - [\text{A}]_0)}{[\text{A}]_0 (x_{\infty} - x)}$ .  
 Константа скорости прямой реакции рассчитывается из значения опытной константы, равной  $k_{\text{оп}} = \frac{k_1 2[\text{A}]_0 ([\text{A}]_0 - x_{\infty})}{x_{\infty}}$ . Константа скорости обратной реакции определяется из соотношения  $K_c = \frac{k_1}{k_{-1}}$ . **10.**  $[\text{B}] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ .  
**11.**  $k_1 k_{-2} = k_2 k_{-1}$ . **12.**  $[\text{A}] = \frac{k_2([\text{A}]_0 + [\text{B}]_0) + (k_1[\text{A}]_0 - k_2[\text{B}]_0) \exp[-(k_1 + k_2)t]}{k_1 + k_2}$ ;  $[\text{A}]_{\infty} = \frac{k_2}{k_1 + k_2} ([\text{A}]_0 + [\text{B}]_0)$ ;  $[\text{B}]_{\infty} = \frac{k_1}{k_1 + k_2} ([\text{A}]_0 + [\text{B}]_0)$ ;  $\frac{[\text{B}]_0}{[\text{A}]_0} = \frac{k_1}{k_2} = K$ . **13.** а)  $\tau = (k_1 + k_2)^{-1}$ ; б)  $k_1 = 4,34 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$  и  $k_2 = 43,4 \text{ с}^{-1}$ . **14.** А.  $\tau = \{k_2 + k_1([\text{A}] + [\text{B}])\}^{-1}$ . Б.  $K = 5,6 \cdot 10^{15}$ ,  $k_1 = 1,3 \cdot 10^{11} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $k_2 = 2,3 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ . **15.**  $k_1 = 2 \cdot 10^5 \text{ л} \times \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $k_2 = 10^5 \text{ с}^{-1}$ ,  $K = 2 (\text{М}^{-1})$ . **16.**  $k_1 = 6,8 \cdot 10^4 \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $k_2 = 78 \text{ с}^{-1}$ ,  $K = 870 (\text{М}^{-1})$ . **17.** А.  $\tau = \{k_2 + k_1([\text{H}^+]_{(\text{aq})} + [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}]_{(\text{aq})}^-)\}^{-1}$ . Б.  $\tau = 19 \text{ нс}$ . **18.** а)  $\tau = \{k_1 + k_2([\text{H}^+] + [\text{F}^-])\}^{-1}$ ; б)  $k_1 = 5 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ ,  $k_2 = 1,0 \cdot 10^{11} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ;  $K = 5 \cdot 10^{-4}$ . **19.**  $k_1 = 6,75 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$ ,  $k_2 = 5,76 \cdot 10^{10} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ;  $K = 1,17 \cdot 10^{-5}$ . **20.**  $\tau^{-1} = k_1([\text{A}]_{\infty} + [\text{B}]_{\infty}) + k_2([\text{C}]_{\infty} + [\text{D}]_{\infty})$ . **21.**  $\tau^{-1} = k_1(a + b) + k_{-1}/(1 + K_2)$ . **22\***.  $\tau_1^{-1} = k_1 + k_{-1}$ ,  $\tau_2^{-1} = k_{-1} + k_2/(1 + K_1^{-1})$ . **23.**  $t_{1/2} = 6,3 \cdot 10^{-3} \text{ с}$ ;  $[\text{B}] = 9,5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ ,  $[\text{C}] = 9,5 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ . **24.**  $[\text{B}]:[\text{C}]:[\text{D}] = k_1:k_2:k_3$ . **25.**  $k_1 = 1,28 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ ,  $k_2 = 2,27 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ . **26.**  $k_1 = 3,88 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ ,  $k_2 = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ . **27.**  $\frac{[\text{A}]_0(k_1 + 2k_2[\text{A}])}{[\text{A}](k_1 + 2k_2[\text{A}]_0)} = k_1 t$ .  
**28.**  $([\text{H}_2] = [\text{O}_2])/[\text{OH}]/([\text{H}_2\text{O}] = [\text{O}]) = 0,62/0,54/0,11$ . **29.**  $[\text{C}] = [\text{A}]_0(1 - e^{-k_1 t}) + [\text{B}]_0(1 - e^{-k_2 t})$ . **30.**  $\lambda(\alpha) = k_{\alpha} = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ лет}^{-1}$ ,  $\lambda(\beta^-) = k_{\beta^-} = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ лет}^{-1}$ . **31.**  $\lambda(\beta^-) = k_{\beta^-} = 5,86 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ ,  $\lambda(\alpha) = k_{\alpha} = 2,34 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$ . **32.**  $k_1 = 5,57 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ ,  $k_2 = 1,87 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ . **33.**  $\varphi = 55,4 \%$ . **34.**  $k_1 = 1,38 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ ,  $k_2 = 1,15 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ . **35.**  $E = \frac{k_1 E_1 + k_2 E_2}{k_1 + k_2}$ . **36.**  $k_1 = 2,3 \cdot 10^{-5} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $k_2 = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .  
**37.** А.  $\left(\frac{b}{b-y}\right)^{1/k_1} = \left(\frac{b'}{b'-y}\right)^{1/k_2}$ . В.  $\frac{k_2}{k_1} = 1 - \frac{\ln p}{\ln \frac{p}{b-y}}$  для  $\rho = 0,1$ ;  $\frac{k_2}{k_1} = 23$  для  $\rho = 0,01$ ,  $\frac{k_2}{k_1} = 45$ . **38.** а)  $[\text{A}] = 7,1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ ,  $[\text{B}] = 1,01 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ ,  $[\text{C}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ ; б)  $t = 1990 \text{ с}$ ,  $[\text{B}] = 1,55 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ . **39.** а)  $k_1 = 2,59 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$ ,  $k_2 = 3,52 \times 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$ ; б)  $[^{214}_{82}\text{Pb}] = 77,2 \text{ атомов}$ ;  $[^{214}_{83}\text{Bi}] = 19,1 \text{ атомов}$ ;  $[^{214}_{84}\text{Po}] = 3,7 \text{ атомов}$ .

$t, \text{ дни}$       10    20    40    80  
**40.**  $F = \frac{[^{234}\text{Th}]}{[^{238}\text{U}]_0} 10^{12}$     3,7    6,4    10,0    13,2  
**41.** а)  $\frac{N(^{228}\text{Ac})}{N(^{228}\text{Th})} = 1,88 \cdot 10^{-3}$ ; б)  $\frac{N(^{228}\text{Th})}{N(^{224}\text{Ra})} = 190,3$ ; в)  $\frac{N(^{224}\text{Ra})}{N(^{220}\text{Rn})} = 5327$ .  
**42.**  $N_1 = N_{1(0)} e^{-\lambda_1 t}$ ;  $N_2 = N_{1(0)} \lambda_1 \left[ \frac{e^{-\lambda_1 t}}{\lambda_2 - \lambda_1} + \frac{e^{-\lambda_2 t}}{\lambda_1 - \lambda_2} \right]$ ;  $N_3 = N_{1(0)} \lambda_1 \lambda_2 \left[ \frac{e^{-\lambda_1 t}}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)} + \frac{e^{-\lambda_2 t}}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2)} + \frac{e^{-\lambda_3 t}}{(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3)} \right]$ ;  $N_4 = N_{1(0)} \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \left[ \frac{e^{-\lambda_1 t}}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)(\lambda_4 - \lambda_1)} + \frac{e^{-\lambda_2 t}}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2)(\lambda_4 - \lambda_2)} + \frac{e^{-\lambda_3 t}}{(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3)(\lambda_4 - \lambda_3)} + \frac{e^{-\lambda_4 t}}{(\lambda_1 - \lambda_4)(\lambda_2 - \lambda_4)(\lambda_3 - \lambda_4)} \right]$ .  
**43.** А.  $[\text{A}] = a_0 \exp(-k_1 t)$ ;  $[\text{B}] = \frac{k_1 a_0}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)]$ ;  $[\text{C}] = \frac{a_0}{k_2 - k_1} \{k_2 \times [1 - \exp(-k_1 t)] - k_1 [1 - \exp(-k_2 t)]\}$ . Б.  $k_1 \gg k_2$ ,  $[\text{A}] = a_0 \exp(-k_1 t)$ ;  $[\text{B}] \approx a_0 \times \exp(-k_2 t)$ ;  $[\text{C}] \approx a_0 [1 - \exp(-k_2 t)]$ . В.  $k_2 \gg k_1$ ,  $[\text{A}] = a_0 \exp(-k_1 t)$ ;  $[\text{B}] \approx a_0 \frac{k_1}{k_2} \times \exp(-k_1 t)$ ;  $[\text{C}] \approx a_0 [1 - \exp(-k_1 t)]$ . Г.  $t_{\text{max}} = 2453 \text{ с}$ ;  $\frac{[\text{B}]_{\text{max}}}{a_0} = 0,583$ . **44.**  $\frac{d[\text{C}]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [\text{A}]^2}{k_2 + k_3 [\text{A}]}$ . Если  $k_3 [\text{A}] \gg k_2$ ,  $\frac{d[\text{C}]}{dt} = k_1 [\text{A}]$  — первый порядок. Если  $k_3 [\text{A}] \ll k_2$ , тогда  $\frac{d[\text{C}]}{dt} = \frac{k_1 k_3}{k_2} [\text{A}]^2$  — второй порядок по  $[\text{A}]$ . **45.**  $\frac{d[\text{A}]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [\text{A}][\text{C}]}{k_2 + k_3 [\text{C}]}$ .  
**46.**  $\frac{d[\text{D}]}{dt} = k K_1^{1/2} K_2 [\text{A}_2]^{3/2} [\text{B}]$ . **47.**  $\frac{d[\text{C}]}{dt} = 2k_1 K^{1/2} [\text{A}_2]^{1/2} [\text{B}_2]$ . **48.**  $\frac{d[\text{D}]}{dt} = k_1 [\text{A}]$ .  
**49.**  $\frac{d[\text{D}]}{dt} = k K [\text{A}]^2 [\text{B}]^{-1}$ . Увеличение  $[\text{B}]$  приводит к уменьшению скорости реакции. **50.** Механизм 1:  $\frac{d[\text{AB}]}{dt} = 2k_1 [\text{A}_2]$ ; механизм 2:  $\frac{d[\text{AB}]}{dt} = 2k_1 [\text{A}_2][\text{B}_2]$ .  
**51.** Механизм 3:  $\frac{d[\text{AB}]}{dt} = k K_1^{1/2} K_2^{1/2} [\text{A}_2]^{1/2} [\text{B}_2]^{1/2}$ ; механизм 4:  $\frac{d[\text{AB}]}{dt} = 2k_1 [\text{B}_2]$ .  
**52.** Механизм 1:  $\frac{d[\text{C}]}{dt} = 2k [\text{A}]^2 [\text{B}]$ ; механизм 2:  $\frac{d[\text{C}]}{dt} = 2k K [\text{A}]^2 [\text{B}]$ ; механизм 3:  $\frac{d[\text{C}]}{dt} = \frac{2k_1 k_3 [\text{A}]^2 [\text{B}]}{k_2 + k_3 [\text{B}]}$ . Согласно первому и второму механизмам реакция имеет третий порядок. При условии  $k_2 \gg k_3$   $[\text{B}]$  кинетическое уравнение для третьего механизма также соответствует реакции третьего порядка. **53.** Четвертый порядок. **54.**  $\frac{d[\text{P}]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\text{A}]^2}{k_2 + k_{-1} [\text{A}]}$ . Если  $k_{-1} [\text{A}] \gg k_2$ , реакция имеет первый порядок по  $[\text{A}]$ . Если  $k_2 \gg k_{-1} [\text{A}]$ , реакция имеет второй порядок по  $[\text{A}]$ . **55.**  $\frac{d[\text{P}]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\text{M}]}{k_2 + k_{-1} [\text{M}]} [\text{A}]$ . **56.**  $\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \frac{2k_1 k_2 [\text{O}_3]^2}{k_2 [\text{O}_3]/[\text{M}] + k_{-1} [\text{O}_2]}$ .  
 При выполнении условия  $k_2 [\text{O}_3]/[\text{M}] \ll k_{-1} [\text{O}_2]$ ,  $-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \frac{2k_1 k_2}{k_{-1}} [\text{O}_3]^2 [\text{O}_2]^{-1}$ ,

что согласуется с опытными данными. 57. Механизм 1:  $\frac{d[C]}{dt} = kK_1^{1/2}K_2[A] \times [B_2]^{3/2}$ ; механизм 2:  $\frac{d[C]}{dt} = \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} k_2[A][B_2]^{1/2}[M]^{1/2}$ . 58. Механизм 1:  $\frac{d[A_2]}{dt} = \frac{k_1k_2[M]}{k_{-1}+k_2[M]} [A]^2$ ; механизм 2:  $\frac{d[A_2]}{dt} = kK[M][A]^2$ ; механизм 3:  $\frac{d[A_2]}{dt} = k[A]^2$ . Только третий механизм, так как для первого и второго механизмов константа скорости зависит от [M]. 59.  $K = k_1/k_{-1} = 0,16$ . 60.  $k_{-1} = 2,16 \cdot 10^8 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ . 61.  $K = \frac{k_1k_2}{k_{-1}k_{-2}}$ . 62. а) 5,97 мг; б) 14,4 мг. 63. А.  $2\text{NO} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{N}_2\text{O}_2$  (быстрая стадия),  $\text{N}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} 2\text{NO}_2$  (медленная стадия). Б.  $v = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2] - k_{-2}[\text{NO}_2]^2$ , где  $k = \frac{k_1k_2}{k_{-1}}$ . 64.  $v = -\frac{d[\text{RBr}]}{dt} = \frac{k_1k_3[\text{RBr}][\text{OH}^-]}{k_2[\text{Br}^-] + k_3[\text{OH}^-]}$ . 65.  $v = k[\text{NH}_2\text{NO}_2][\text{OH}^-]$ , где  $k = \frac{k_1k_2}{k_{-1}K_{\text{H}_2\text{O}}}$ . 66. А.  $\frac{d[\text{D}]}{dt} = \frac{k_1k_3[\text{A}][\text{B}]}{k_2+k_3}$ . Б.  $k_2 \gg k_3$ ,  $k_{\text{он}} = \frac{k_1k_3}{k_2}$ ,  $E_a = E_1 + E_3 - E_2$ . 67.  $v = -\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = \frac{k_1k_2[\text{H}_2][\text{Cu}^{2+}]^2}{k_2[\text{Cu}^{2+}] + k_{-1}[\text{H}^+]}$ . 68. А.  $v = \frac{d[\text{F}]}{dt} = \frac{k_1k_2[\text{A}][\text{B}][\text{E}]}{k_{-1}[\text{D}] + k_2[\text{E}]}$ . Б. Если  $k_2[\text{E}] \ll k_{-1}[\text{D}] \Rightarrow v = k \frac{[\text{A}][\text{B}][\text{E}]}{[\text{D}]}$ , где  $k = \frac{k_1k_2}{k_{-1}}$ . 69. А.  $v = -\frac{2k_1k_3k_5[\text{Fe}^{3+}]^2[\text{I}^-]^2}{k_2k_4[\text{Fe}^{2+}] + k_5(k_2+k_3[\text{I}^-])[\text{Fe}^{3+}]}$ . Б. При  $t=0$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] = 0$ ,  $v_0 = \frac{2k_1k_3}{k_2} [\text{Fe}^{3+}][\text{I}^-]^2$ . Реакция имеет третий порядок. 70.  $v = \frac{d[\text{V}^{2+}]}{dt} = k[\text{V}^{3+}][\text{Cr}^{2+}]$ , где  $k = \frac{k_1k_2/k_{-1}}{k_2/k_{-1} + [\text{H}^+]}$ ,  $a = \frac{k_1k_2}{k_{-1}}$ ,  $b = \frac{k_2}{k_{-1}}$ . 71. А.  $v = \frac{d[\text{ArNO}_2]}{dt} = \frac{k_1k_2k_3[\text{ArH}][\text{HNO}_3]^2}{k_{-1}[\text{NO}_3^-](k_{-2}[\text{H}_2\text{O}] + k_3[\text{ArH}]}$ . Б.  $k_{-2}[\text{H}_2\text{O}] \ll k_3[\text{ArH}]$ ,  $v \approx \frac{k_1k_2[\text{HNO}_3]^2}{k_{-1}[\text{NO}_3^-]}$  — скорость не зависит от [ArH];  $k_3[\text{ArH}] \ll k_{-2}[\text{H}_2\text{O}]$ ,  $v \approx \frac{k_1k_2k_3[\text{ArH}][\text{HNO}_3]^2}{k_{-1}k_{-2}[\text{NO}_3^-][\text{H}_2\text{O}]}$ . 72. А.  $v = -\frac{d[\text{RCl}]}{dt} = \frac{k_1k_3[\text{RCl}]}{k_2[\text{Cl}^-] + k_3}$ . Б.  $k_2/k_3 = 0,2$ ; в)  $k_1 \approx 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ . 73.  $v = -\frac{d[\text{N}_2\text{O}]}{dt} = \frac{2k_1k_2[\text{N}_2\text{O}][\text{M}]}{k_2+k_3[\text{M}]}$ . 74.  $\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} = k_1[\text{CH}_3\text{Br}] + k_2\left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{Br}]^{3/2}$ . 75.  $v = \frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = \frac{3k_1k_3[\text{Br}^-][\text{BrO}_3^-][\text{H}^+]^2}{k_2+k_3[\text{Br}^-]}$ . 76. А.  $\frac{da}{dt} = -k_1a$ ;  $\frac{db}{dt} = -k_2rb$ ;  $\frac{dc}{dt} = k_2rb$ ;  $\frac{dr}{dt} = k_1a - k_2rb$ . Б.  $\frac{a}{a_0} = e^{-k_1t}$ ;  $\frac{r}{a_0} = \frac{k_1}{k_2b_0 - k_1} (e^{-k_1t} - e^{-k_2b_0t})$ ;  $\frac{c}{a_0} = 1 - \frac{k_2b_0e^{-k_1t} - k_1e^{-k_2b_0t}}{k_2b_0 - k_1}$ . 77. А.  $\frac{a}{a_0} = e^{-k_1b_0t}$ ;  $\frac{r}{a_0} = \frac{k_1'b_0}{k_2' - k_1'b_0} (e^{-k_1'b_0t} - e^{-k_2't})$ ;  $\frac{c}{a_0} = 1 - \frac{k_2'e^{-k_1'b_0t} - k_1'b_0e^{-k_2't}}{k_2' - k_1'b_0}$ . Б. Полагая, что  $K_1 = k_1 = k_1'b_0$  и  $K_2 = k_2b_0 = k_2'$ , по-

лучают одинаковые уравнения:  $\frac{a}{a_0} = e^{-K_1t}$ ;  $\frac{r}{a_0} = \frac{K_1}{K_2 - K_1} (e^{-K_1t} - e^{-K_2t})$ ;  $\frac{c}{a_0} = 1 - \frac{K_2e^{-K_1t} - K_1b_0e^{-K_2t}}{K_2 - K_1}$ ;  $t_{\text{max}} = \frac{1}{K_1 - K_2} \ln \frac{K_1}{K_2} = 83,2 \text{ с}$ .

### Глава 3

1.  $-\frac{d[\text{R}_2]}{dt} = k_1[\text{R}_2] + k_2\left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} [\text{R}_2]^{3/2}$ . 2.  $-\frac{d[\text{AH}]}{dt} = \left(k_1 + \frac{k_1k_3}{2kk_4}\right) [\text{AH}]$ , где  $k = \frac{k_1}{4k_4} \left[1 + \left(1 + \frac{8k_2k_3}{k_1k_4}\right)^{1/2}\right]$ . 3.  $E_{\text{каж}} = 250 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . 4. А.  $\text{M} + \text{N} = \text{P} + \text{Q}$ . Б.  $v = k_2(k_1/k_4)^{1/2} [\text{M}][\text{I}]^{1/2}$ . 5. А.  $v = (k_1k_3k_4/k_5)^{1/2} [\text{C}_2\text{H}_6]$ . Б. (с). 6. А.  $7 \cdot 10^6$ . Б. [Br] не изменяется; [H] существенно выше. 7. При условии  $k_4 \gg k_3$  [Cl<sub>2</sub>],  $k_{\text{он}} = \frac{k_2k_3}{k_4} \left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2}$ . 8.  $v = \frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = k[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}]$ , где  $k = \left(\frac{k_1k_2k_3}{k_4}\right)^{1/2}$ . 9. А.  $n = 1,5$ . Б.  $v = K(\text{P}_{\text{H}_2})^{1,5}$ . 10. А.  $[\text{ClO}_3] = (k_1/2k_4)^{1/2} [\text{Cl}_2]^{1/2} [\text{O}_3]^{1/2}$ . Б.  $v = \{k_1/2k_4\}^{1/2} \times k_3[\text{Cl}_2]^{1/2} [\text{O}_3]^{3/2}$ , Cl<sub>2</sub> — катализатор процесса. В.  $I \approx k_3 \left(\frac{1}{2k_1k_4}\right)^{1/2} \left(\frac{[\text{O}_3]}{[\text{Cl}_2]}\right)^{1/2}$ . Г.  $E_a = E_3 + \frac{1}{2}(E_1 - E_4)$ . 11.  $\frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = \frac{k_1k_3}{k_4} [\text{H}_2]^2$ , [NO<sub>2</sub>] распределяется между стадиями иницирования и обрыва. 12. А.  $\frac{d[\text{B}]}{dt} = k_3k_4\left(\frac{k_1}{k_6}\right)^{1/2} \frac{[\text{A}]^{3/2}}{k_4 + k_{-3}[\text{PhMe}]}$ . Б.  $E_a = E_3 + \frac{1}{2}(E_1 - E_6)$ . 13.  $E_a = 170 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ;  $k'$  практически не зависит от температуры. 14. А.  $v = -\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = 2k_1[\text{CH}_3\text{CHO}] + k_5\left(\frac{k_1}{k_6}\right)^{1/2} \times [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$ ;  $\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = k_5\left(\frac{k_1}{k_6}\right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$ ;  $\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = \frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} = k_1 \times [\text{CH}_3\text{CHO}]$ ;  $\frac{d[\text{CO}]}{dt} = 2k_1[\text{CH}_3\text{CHO}] + k_5\left(\frac{k_1}{k_6}\right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$ . Б. Если  $k_1 \ll k_5$ , то  $v = -\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = \frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = \frac{d[\text{CO}]}{dt} = k_5\left(\frac{k_1}{k_6}\right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$ , т.е. протекает основная реакция  $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$ . 15. а)  $v = k_2(k_1/k_4)^{1/2} \times [\text{C}_2\text{H}_6][\text{Cl}_2]^{1/2}$ ; б)  $k_{\text{он}} = 0,305 \text{ л}^{1/2} \cdot \text{моль}^{-1/2} \cdot \text{с}^{-1}$ . 16. А.  $[\text{CH}_3\text{O}^-] = (k_1/k_4) \times [\text{CH}_3\text{OCH}_3]$ ;  $[\text{H}^-] = (k_1/k_5)$ ;  $[\text{CH}_3^-] = (k_1/k_6)[\text{CH}_3\text{OCH}_3]^{1/2}$ ;  $[\text{CH}_2\text{OCH}_3] = \frac{k_2}{k_3} \left(\frac{k_1}{k_6}\right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{OCH}_3]^{3/2} + \frac{k_1}{k_3} [\text{CH}_3\text{OCH}_3]$ . Б.  $v = -\frac{d[\text{CH}_3\text{OCH}_3]}{dt} = 2k_1 \times [\text{CH}_3\text{OCH}_3] + k_2\left(\frac{k_1}{k_6}\right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{OCH}_3]^{3/2}$   $v = -\frac{d[\text{CH}_3\text{OCH}_3]}{dt} = \frac{d[\text{HCHO}]}{dt} = \frac{d[\text{CH}_4]}{dt}$ , при условии, что  $2k_1[\text{CH}_3\text{OCH}_3] \ll k_2\left(\frac{k_1}{k_6}\right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{OCH}_3]^{3/2}$ , т.е.

стадия (1) — лимитирующая. 17. а)  $-\frac{d[F_2O]}{dt} = k_1[F_2O]^2 + k_2\left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} [F_2O]^{3/2}$ , где  $k_1 = k_1$  и  $k_2(k_1/k_4)^{1/2} = k_{11}$ ; б)  $E_{a_2} \sim 57,2$  кДж·моль<sup>-1</sup>,  $E_{(O-F)} \approx 221$  кДж × моль<sup>-1</sup>. 18. а) Для малых давлений  $v = k_2(k_1/2k_3)^{1/2} [CO][CH_3OOSCH_3]^{1/2}$ ,  $k_0 = k_2(k_1/2k_3)^{1/2}$ ; для высоких давлений  $v = k_1[CH_3OOSCH_3]$ ,  $k_\infty = k_1$ ; б)  $E_{(O-O)} \sim E_{a_1} = E_{a_\infty} = 154,4$  кДж·моль<sup>-1</sup>,  $E_{a_2} = 49,6$  кДж·моль<sup>-1</sup>.

### Глава 4

1.  $1,7 \cdot 10^{-3}$  моль. 2. а)  $7,25 \cdot 10^{-20}$  Дж; б)  $1,29 \cdot 10^{-15}$  Дж; в)  $3,38 \cdot 10^{-19}$  Дж. 3.  $\varepsilon = 3,42$  м<sup>2</sup>·моль<sup>-1</sup>. 4.  $c = 2 \cdot 10^{-4}$  М. 5. 30 фотонов. 6.  $\lambda = 164$  нм. Нет. 7.  $\Phi = \frac{k_1 k_3}{k_3 + k_2[M]}$ . 8.  $-\frac{d[A]}{dt} = I_a + k_2\left(\frac{I_a}{k_3}\right)^{1/2} [A]$ ;  $\frac{d[B]}{dt} = k_2\left(\frac{I_a}{k_3}\right)^{1/2} [A]$ . 9.  $n_{C_2H_4} = 3,83 \times 10^{-6}$  моль;  $n_{CO} = 7,66 \cdot 10^{-6}$  моль. 10. А.  $\varepsilon = 1550$  м<sup>2</sup>·моль<sup>-1</sup>. Б.  $I/I_0 = 0,61$ . 11.  $\Phi = 1,3 \cdot 10^6$ . 12.  $7,1 \cdot 10^{-3}$  Дж·с<sup>-1</sup>. 13.  $5,03 \cdot 10^{-2}$  Дж·с<sup>-1</sup>. 14.  $v_1 = 662$  м·с<sup>-1</sup>;  $v_{CH_3} = 5591$  м·с<sup>-1</sup>. 15.  $1,28 \cdot 10^7$  Дж. 16. А.  $\Phi = 10,1$ . Б.

$Br + hv \rightarrow 2Br$  инициирование

$Br + C_6H_5CH=CHCOOH \rightarrow C_6H_5CHBr-CHCOOH$

$C_6H_5CHBr-CHCOOH + Br_2 \rightarrow$

$\rightarrow C_6H_5CHBr-CHBrCOOH + Br$

$Br + Br \rightarrow Br_2$ .

реакция

17.  $\Phi = 2$ . 18.  $1,37 \cdot 10^{17}$  молекул·см<sup>-2</sup>. 19.  $v_{\phi/x} = \frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2k_1[H_2](\Phi I_a/k_4[M])^{1/2}}{1 + k_3[HBr]/k_2[Br_2]}$ . 20.  $\frac{d[CCl_4]}{dt} = k_2 I_a^{1/2} [Cl_2]^{1/2} / k_3^{1/2} + 2I_a$ . 21. А.  $I = \frac{k_2 k_4 [CO]}{k_2 [CO] + k_3 [M]}$ . Б.  $I^{-1} = k_4^{-1} + k_3(k_2 k_4 [CO])^{-1} [M]$ . 22. А.  $I_{\phi l} = \frac{k_{\phi l} I_a}{k_{\phi l} + k_T [B]}$ . Б.  $\frac{I_a}{I_{\phi l}} - 1 = \frac{k_T}{k_{\phi l}} [B]$ . 23.  $\tau_{t_1} = 6,4 \cdot 10^{-8}$  с. 24.  $[D] = 10^{-7}$  М. 25.  $I = 83$  кВт·л<sup>-1</sup>. 26.  $\tau_{\phi l} = 51$  нс. 27. А. (1), (2) — инициирование, (3) — (5) — продолжение, (6) — обрыв цепи. Б.  $v = \frac{d[H_2O]}{dt} = \frac{4k_2 k_3 I_0 [H_2][O_2]}{k_6 - 2k_3 [O_2]}$ . В. если  $[O_2] \rightarrow 0$ ,  $n = 2$ ; если  $[O_2] \rightarrow \frac{k_6}{2k_3}$ ,  $v \rightarrow \infty$ , т.е. наступает взрыв. 28. 277 нм; Нг. 29.  $\Phi = \frac{k_1 k_3 [A] - k_3 k_2 [A] I^{-1}}{k_2 + k_3 [A]}$ . 30. А.  $0,45 \times 10^{-7}$  Эйнштейн·с<sup>-1</sup>. Б.  $\Phi = 1,95$ ; В.  $\Phi = 2$ .

### Глава 5

1.  $\bar{\varepsilon} = 6,175 \cdot 10^{-21}$  Дж и  $\bar{E} = 3718$  Дж·моль<sup>-1</sup>. 2.  $\bar{E} = 9,98$  кДж. 3.  $v_{ср.кв} = 111$  м·с<sup>-1</sup> при 10 К;  $352$  м·с<sup>-1</sup> при 100 К;  $1112$  м·с<sup>-1</sup> при 1000 К. Значение скорости не зависит от давления. 4.  $M = 44$  г·моль<sup>-1</sup> =  $4,4 \cdot 10^{-2}$  кг × моль<sup>-1</sup>. 5.  $T = 424$  К. 6.  $v_{ср.кв} = 515$  м·с<sup>-1</sup> и  $T = 298$  К. 7.  $M = 41,4$  г·моль<sup>-1</sup> =

$= 4,14 \cdot 10^{-2}$  кг·моль<sup>-1</sup>. 8.  $T = 351$  К. 9.  $\frac{dN(v_2)}{dN(v_1)} = \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^2 \exp\left[-\frac{m(v_2^2 - v_1^2)}{2kT}\right]$ , для  $N_2$   $\frac{dN(v_2)}{dN(v_1)} = 5,33$ . 10.  $T = 2086$  К. 11.  $v_B = 421$  м·с<sup>-1</sup>,  $\bar{v} = 475$  м·с<sup>-1</sup>,  $v_{ср.кв} = 515$  м·с<sup>-1</sup>. 12.  $T = 1092$  К. 13.  $v_{ср.кв} : \bar{v} : v_B = 1,000 : 0,921 : 0,817$  или  $1,225 : 1,128 : 1,000$ .

14. $v$ , м·с <sup>-1</sup> .....	100	300	500	700	1000
$f(v) \cdot 10^4$ , с·м <sup>-1</sup> .....	3,47	18,64	18,42	7,67	0,58

15. Вероятность равна: а) 2,1 %; б)  $3,72 \cdot 10^{-3}$  %. 16.  $v = 477$  м·с<sup>-1</sup>. 17.  $T = 981$  К. 18. а) 0; б) 0. 19.  $v_{ср.кв}(H_2) = 1928$  м·с<sup>-1</sup>;  $v_{ср.кв}(He) = 1363$  м × с<sup>-1</sup>.  $T_{H_2} = 150,1$  К. 20.

	T	0 K	100 K	298 K	1000 K
а) $\frac{N_j}{N_i}$		0	$83,5 \cdot 10^{-32}$	$2,8 \cdot 10^{-11}$	$7,2 \cdot 10^{-4}$
б) То же		0	0,485	0,784	0,930
в) »		0	0,993	0,998	0,999

21. а)  $z_0 = 2,77 \cdot 10^{-16}$  м<sup>3</sup>·с<sup>-1</sup>; б)  $z_{11} = 9,52 \cdot 10^9$  с<sup>-1</sup>; в)  $\bar{t} = 1,05 \cdot 10^{-10}$  с; г)  $Z_{11} = 1,157 \cdot 10^{35}$  м<sup>-3</sup>·с<sup>-1</sup> =  $1,921 \cdot 10^8$  моль·л<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>. 22. а)  $z_{11} = 6,49 \cdot 10^9$  с<sup>-1</sup>; б)  $t = 1,55 \cdot 10^{-10}$  с; в)  $Z_{11} = 7,83 \cdot 10^{34}$  м<sup>-3</sup>·с<sup>-1</sup> =  $1,30 \cdot 10^8$  моль·л<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>. 23. а)  $Z_{11} = 7,83 \cdot 10^{36}$  м<sup>-3</sup>·с<sup>-1</sup>; б)  $Z_{11} = 2,48 \cdot 10^{33}$  м<sup>-3</sup>·с<sup>-1</sup>;  $Z_{11} \sim p^2$ ;  $Z_{11} \sim T^{-3/2}$ . 24. а)  $z_{12} = 4,630 \cdot 10^9$  с<sup>-1</sup>; б)  $z_{21} = 9,258 \cdot 10^9$  с<sup>-1</sup>; в)  $Z_{12} = 7,491 \cdot 10^{34}$  м<sup>-3</sup>·с<sup>-1</sup> =  $1,244 \cdot 10^8$  моль·л<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>. 25.  $T(N_2) = 319$  К. 26.  $Z = Z_S/S = 7,63 \cdot 10^{27}$  м<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>. 27.  $m = 42$  кг CO<sub>2</sub>. 28.  $t = 5 \cdot 10^{-10}$  с. 29.  $p = 9,9 \cdot 10^{-3}$  Па. 30. а)  $t = 19$  с; б) 1900 с. 31. а)  $Z = 1,075 \cdot 10^{28}$  м<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup> для 298 К;  $Z = 5,866 \cdot 10^{27}$  м<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup> для 1000 К; б)  $Z = 2,698 \cdot 10^{27}$  м<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>;  $Z = 1,473 \cdot 10^{27}$  м<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>. 32.  $p_2 = 0,65$  бар. 33.  $d = 0,1$  мм. 34. а)  $\bar{t} = 1,52 \cdot 10^{-7}$  м; б)  $\bar{t} = 0,152$  м. 35. а)  $\bar{t} = 3,77 \cdot 10^{-8}$  м; б)  $\bar{t} = 3,7 \cdot 10^{-2}$  м. 36. а)  $\bar{t} = 1,95 \cdot 10^{-7}$  м; б)  $\bar{t} = 1,95 \cdot 10^{-8}$  м. 37.  $p = 894$  бар. 38. а)  $n = 0,724 \cdot 10^6$  м<sup>-3</sup>; б)  $z_{11} = 5,92 \cdot 10^{-10}$  с<sup>-1</sup>; в)  $\bar{t} = 1,69 \cdot 10^9$  с; г)  $\bar{t} = 7,77 \cdot 10^{12}$  м. 39.  $p = 21,35$  Па. 40.  $t = 3457$  с. 41.  $\Delta m = 0,0712$  г. 42. А.  $d = 3,64$  Å, т.е. отклонение составляет ~5,5 %. Б.  $\bar{t} = 6,90 \cdot 10^{-8}$  м. В.  $Z_{11} = 7,25 \cdot 10^{34}$  м<sup>-3</sup> × с<sup>-1</sup> для  $p = 1$  атм и  $Z_{11} = 7,25 \cdot 10^{32}$  м<sup>-3</sup>·с<sup>-1</sup> для  $p = 0,1$  атм. 43.  $d_{N_2} = 0,373$  нм,  $d_{O_2} = 0,353$  нм;  $\bar{t} = 6,83 \cdot 10^{-8}$  м;  $Z_{12} = 2,65 \cdot 10^{34}$  м<sup>-3</sup>·с<sup>-1</sup>. 44. а)  $\bar{v} = 705$  м·с<sup>-1</sup>,  $v_{ср.кв} = 766$  м·с<sup>-1</sup>,  $v_B = 625$  м·с<sup>-1</sup>; б)  $d = 0,406$  нм; в)  $z_{11} = 8,95 \cdot 10^9$  с<sup>-1</sup>;  $Z_{11} = 7,75 \cdot 10^{34}$  м<sup>-3</sup>·с<sup>-1</sup>; г)  $\bar{t} = 1,12 \cdot 10^{-10}$  с,  $\bar{t} = 7,88 \cdot 10^{-8}$  м. 45.  $\bar{t}_{N_2} = 6,44 \cdot 10^{-8}$  м; 92,4 %. 46.  $\bar{t} = 6,99 \cdot 10^{-8}$  м;  $d = 0,347$  нм. 47.  $C_{i(m)} = 12,2$  Дж·К<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup>. 48. а)  $\eta = 2,09 \cdot 10^{-5}$  Па·с, не зависит от давления; б)  $\eta = 2,71 \cdot 10^{-5}$  Па·с,  $\eta \sim T^{1/2}$ . 49. а)  $d = 0,217$  нм; б)  $D = 1,28 \cdot 10^{-4}$  м<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup>. 50.  $\frac{v_2}{v_1} = \left(\frac{M_1}{M_2}\right)^{1/2}$ ;  $M = 16,0$  г·моль<sup>-1</sup>, CH<sub>4</sub> — метан. 51.  $A = 1,03 \cdot 10^8 T^{1/2}$  (л ×

$\times \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ). **52.**  $P = 0,11$ . **53.**  $d_{12} = 3,06 \cdot 10^{-10}$  м,  $\sigma = \pi d^2 = 2,94 \cdot 10^{-19}$  м<sup>2</sup> =  $= 0,294$  нм<sup>2</sup>. **54.**  $P = 1,2 \cdot 10^{-3}$ . **55.** а)  $\sigma = 8,70 \cdot 10^{-20}$  м<sup>2</sup>; б)  $P = 0,32$ . **56.** а)  $k_{11} = 2,0 \cdot 10^8$  м<sup>3</sup> · моль<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup> =  $2,0 \cdot 10^{11}$  л · моль<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup>; б) при  $p = 1$  бар  $\tau_{1/2} = 3,2 \times 10^{-10}$  с, при  $p = 1$  Па  $\tau_{1/2} = 3,2 \cdot 10^{-5}$  с. **57.** А.  $k_{11} = 0,85 \cdot 10^{11}$  л · моль<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup>. Б.  $t = 7,3$  нс. **58.**  $k = 1,4 \cdot 10^3$  л · моль<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup>. **59.**  $d_{12} = 0,77$  нм. **60.**  $E = 180,2$  кДж × моль<sup>-1</sup>. **61.**  $k = 4,7 \cdot 10^{-2}$  л · моль<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup>. **62.**  $P = 6,2 \cdot 10^{-4}$ . **63.** а)  $Z_a/Z = \exp\left[-\frac{E^*}{RT}\right] = 6,27 \cdot 10^{-10}$ , б)  $E^* = 110$  кДж · моль<sup>-1</sup>. **64.** А.  $E_a = 213$ ,  $1$  кДж · моль<sup>-1</sup>,  $A = 3,46 \cdot 10^9$  л · моль<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup>. Б.  $P = 7,7 \cdot 10^{-3}$ . **65.**  $P = 2,1 \cdot 10^{-6}$ . **66.**  $P = 1,9 \cdot 10^{-2}$ . **67.**  $k_{11} = 1,4 \cdot 10^{11}$  л · моль<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup>;  $k/k_{11} \approx 7$ . **68.**  $k_{11} = 7,4 \times 10^{-5}$  л · моль<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup>. **69.** Не согласуются. **70.**  $E^* = 258,2$  кДж · моль<sup>-1</sup>. **71.**  $E^* = 255,3$  кДж · моль<sup>-1</sup>,  $E_a = 258,5$  кДж · моль<sup>-1</sup>. **72.** а)  $k = 1,22 \cdot 10^3$  с<sup>-1</sup>; б)  $P = 0,17$ . **73.** а)  $k = 2 \cdot 10^{-5}$  с<sup>-1</sup>; б)  $f = 2$ . **74.** а)  $k = 6,36 \cdot 10^{-6}$  с<sup>-1</sup>; б)  $f = 2$ . **75.** а)  $k = 8,7 \times 10^{-6}$  с<sup>-1</sup>; б)  $f = 2$ . **76.** а)  $k = 2,50 \cdot 10^{-8}$  с<sup>-1</sup>; б)  $f = 4$ . **77.** а)  $k = 8,65 \cdot 10^{-10}$  с<sup>-1</sup>; б)  $f = 5$ . **78.** а)  $k = 2,1 \cdot 10^{-9}$  с<sup>-1</sup>; б)  $f = 6$ . **79.**  $P = \left(\frac{f_{\text{кол}}}{f_{\text{вр}}}\right)^2$ . **80.**  $P = \left(\frac{f_{\text{кол}}}{f_{\text{вр}}}\right)^4$ . **81.**  $P = \left(\frac{f_{\text{кол}}}{f_{\text{вр}}}\right)^3$ . **82.**  $P = \left(\frac{f_{\text{кол}}}{f_{\text{вр}}}\right)^4$ . **83.**  $P = \left(\frac{f_{\text{кол}}}{f_{\text{вр}}}\right)^5$ . **84.**  $P = \left(\frac{f_{\text{кол}}}{f_{\text{вр}}}\right)^6$ . **85.** При низких температурах  $k_d (T^{-1/2} e^{-E_0/(RT)})$ ;  $E_0 = 72,6$  кДж · моль<sup>-1</sup>; при высоких температурах  $k \sim T^{3/2} e^{-E_0/(RT)}$ ;  $E_0 = 63,4$  кДж · моль<sup>-1</sup>. **86.**  $k \sim T^{3/2} e^{-E_0/(RT)}$ ;  $E_0 = 28$  кДж · моль<sup>-1</sup>. **87.**  $k \sim T^{3/2} \cdot e^{-E_0/(RT)}$ ;  $E_0 = 465,2$  кДж · моль<sup>-1</sup>. **88.**  $k \sim T^{-7/2} e^{-E_0/(RT)}$ ;  $E_0 = 13,4$  кДж · моль<sup>-1</sup>. **89.**  $k \sim T^{-3} e^{-E_0/(RT)}$ ;  $E_0 = 2,73$  кДж · моль<sup>-1</sup>. **90.**  $k = 3,93 \cdot 10^{-17}$  см<sup>3</sup> · молекул<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup> =  $2,37 \cdot 10^7$  см<sup>3</sup> · моль<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup> =  $2,37 \times 10^4$  л · моль<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup>. **91.**  $k = 4,7 \cdot 10^{-12}$  см<sup>3</sup> · молекул<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup> =  $2,83 \cdot 10^{12}$  см<sup>3</sup> × моль<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup> =  $2,83 \cdot 10^9$  л · моль<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup>. **92.**  $k = 5,68 \cdot 10^{-15}$  см<sup>3</sup> · молекул<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup> =  $3,42 \cdot 10^9$  см<sup>3</sup> · моль<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup> =  $3,42 \cdot 10^6$  л · моль<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup>. **93.**  $k_1 = 22,8$  с<sup>-1</sup>,  $\tau_{1/2} = 3 \times 10^{-2}$  с. **94.**  $k_1 = 1,37 \cdot 10^{-6}$  с<sup>-1</sup>,  $E_0 = 133,9$  кДж · моль<sup>-1</sup>. **95.**  $k_1 = 2 \cdot 10^{-3}$  с<sup>-1</sup>,  $\tau_{1/2} = 350$  с. **96.**  $k_1 = 4,2 \cdot 10^{-3}$  с<sup>-1</sup>,  $\tau_{1/2} = 165$  с. **97.**  $k_1 = 1,03 \cdot 10^{-3}$  с<sup>-1</sup>,  $\tau_{1/2} = 11,5$  мин. **98.**  $E_0 = 120,0$  кДж · моль<sup>-1</sup>,  $E_a = 123,2$  кДж · моль<sup>-1</sup>. **99.** а)  $A_1 = 2,83 \cdot 10^{13}$  с<sup>-1</sup>, б)  $A_{11} = 3,20 \cdot 10^{15}$  л · моль<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup> =  $3,20 \cdot 10^{18}$  см<sup>3</sup> · моль<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup>. **100.**  $\Delta H^* = 219,2$  кДж × моль<sup>-1</sup>,  $\Delta S^* = -1,9$  Дж · К<sup>-1</sup> · моль<sup>-1</sup>, в)  $P = 0,8$ ; г)  $\Delta G^* = 220,5$  кДж × моль<sup>-1</sup>. **101.**  $\Delta H^* = 325$  кДж · моль<sup>-1</sup>,  $\Delta S^* = -31,3$  Дж · К<sup>-1</sup> · моль<sup>-1</sup>;  $P = 2,3 \cdot 10^{-2}$ . **102.**  $\Delta H^* = 124,3$  кДж · моль<sup>-1</sup>,  $\Delta S^* = -32,6$  Дж · К<sup>-1</sup> · моль<sup>-1</sup>,  $\Delta G^* = 138,9$  кДж · моль<sup>-1</sup>;  $P = 1,98 \cdot 10^{-2}$ . **103.**  $E_a = 106,3$  кДж · моль<sup>-1</sup>;  $\Delta H^* = 103,6$  кДж · моль<sup>-1</sup>,  $\Delta S^* = 14,7$  Дж · К<sup>-1</sup> · моль<sup>-1</sup>. **104.**  $n = 1$ ;  $\Delta S_c^* = \Delta S_p^*$ ; а)  $n = 2$ ,  $\Delta S_c^* - \Delta S_p^* = 30,88$  Дж · К<sup>-1</sup> · моль<sup>-1</sup>;  $n = 3$ ,  $\Delta S_c^* - \Delta S_p^* = 61,76$  Дж × К<sup>-1</sup> · моль<sup>-1</sup>; б)  $n = 2$ ,  $\Delta S_c^* - \Delta S_p^* = 88,3$  Дж · К<sup>-1</sup> · моль<sup>-1</sup>;  $n = 3$ ,  $\Delta S_c^* - \Delta S_p^* = 176,6$  Дж · К<sup>-1</sup> · моль<sup>-1</sup>. **105.**  $n = 1$ ,  $\Delta S_c^* = \Delta S_p^* = -169,1$  Дж · К<sup>-1</sup> · моль<sup>-1</sup>,  $P = 1,5 \cdot 10^{-9}$ . **106.**  $\Delta H^* = 18,0$  кДж · моль<sup>-1</sup>,  $\Delta S_p^* = -78,0$  Дж · К<sup>-1</sup> · моль<sup>-1</sup>,  $\Delta S_c^* = 6,05$  Дж · К<sup>-1</sup> · моль<sup>-1</sup>. **107.**  $\Delta S_p^* = -89,2$  Дж · К<sup>-1</sup> · моль<sup>-1</sup>,  $\Delta S_c^* = -0,9$  Дж × К<sup>-1</sup> · моль<sup>-1</sup>;  $P = 0,87$ . **108.**  $\Delta H^* = 10$  кДж · моль<sup>-1</sup>,  $\Delta S_p^* = -83,6$  Дж × К<sup>-1</sup> · моль<sup>-1</sup>,  $\Delta S_c^* = 0,55$  Дж · К<sup>-1</sup> · моль<sup>-1</sup>;  $\Delta G^* = 35,1$  кДж · моль<sup>-1</sup>;  $K^* =$

$= 7,7 \cdot 10^{-7}$ . **109.**  $\Delta H^* = 1,52$  кДж · моль<sup>-1</sup>,  $\Delta S_p^* = -120,8$  Дж · К<sup>-1</sup> · моль<sup>-1</sup>,  $\Delta S_c^* = -33,3$  Дж · К<sup>-1</sup> · моль<sup>-1</sup>;  $P = 0,018$ . **110.**  $\Delta H^* = 7,2$  кДж · моль<sup>-1</sup>,  $\Delta S_p^* = -111,2$  Дж · К<sup>-1</sup> · моль<sup>-1</sup>,  $\Delta S_c^* = -87,9$  Дж · К<sup>-1</sup> · моль<sup>-1</sup>;  $P = 2,5 \cdot 10^{-5}$ . **111.**  $\Delta S_p^* = -82,2$  Дж · К<sup>-1</sup> · моль<sup>-1</sup>,  $\Delta S_c^* = -54,2$  Дж · К<sup>-1</sup> · моль<sup>-1</sup>;  $P \approx 1,47 \cdot 10^{-3}$ . **112.**  $\Delta H^* = 37,4$  кДж · моль<sup>-1</sup>;  $\Delta S_p^* = -147$  Дж · К<sup>-1</sup> · моль<sup>-1</sup>,  $\Delta S_c^* = -121$  Дж × К<sup>-1</sup> · моль<sup>-1</sup>;  $P = 4,8 \cdot 10^{-7}$ . **113.**  $\Delta S_p^* = -139,2$  Дж · К<sup>-1</sup> · моль<sup>-1</sup>,  $\Delta S_c^* = -57,0$  Дж · К<sup>-1</sup> · моль<sup>-1</sup>;  $P = 1 \cdot 10^{-3}$ . **114.**  $\Delta H^* = 167,5$  кДж · моль<sup>-1</sup>,  $\Delta S_p^* = -117,1$  Дж · К<sup>-1</sup> · моль<sup>-1</sup>,  $\Delta S_c^* = -24,9$  Дж · К<sup>-1</sup> · моль<sup>-1</sup>;  $P = 5 \cdot 10^{-2}$ . **115.**  $\Delta S^* = -25,4$  Дж · К<sup>-1</sup> · моль<sup>-1</sup>. **116.**  $\Delta S^* = 4,9$  Дж · К<sup>-1</sup> · моль<sup>-1</sup>. **117.**  $\Delta H^* = 5,0$  кДж × моль<sup>-1</sup>,  $\Delta S_p^* = -45,8$  Дж · К<sup>-1</sup> · моль<sup>-1</sup>,  $\Delta S_c^* = -19,2$  Дж · К<sup>-1</sup> · моль<sup>-1</sup>;  $\Delta G^* = 18,7$  кДж · моль<sup>-1</sup>;  $P = 0,1$ . **118.**  $\Delta S_p^* = -135,2$  Дж · К<sup>-1</sup> · моль<sup>-1</sup>,  $\Delta S_c^* = -51,0$  Дж · К<sup>-1</sup> · моль<sup>-1</sup>;  $P = 2 \cdot 10^{-3}$ .

ПРИЛОЖЕНИЯ

Таблица 1

Основные физические постоянные

Постоянная	Обозначение	Значение	Единицы измерения		
			СИ	СГС	несистемные
Число Авогадро	$N_A$	6,022137	$10^{23}$ моль <sup>-1</sup>	$10^{23}$ моль <sup>-1</sup>	
Постоянная Больцмана	$k_B$	1,380658	$10^{-23}$ Дж·К <sup>-1</sup>	$10^{-16}$ эрг·К <sup>-1</sup>	
Постоянная Планка	$h$	6,626076	$10^{-34}$ Дж·с	$10^{-27}$ эрг·с	
Скорость света в вакууме	$c$	2,99792458	$10^8$ м·с <sup>-1</sup>	$10^{10}$ см·с <sup>-1</sup>	
Ускорение свободного падения	$g$	9,80665	м·с <sup>-2</sup>	$10^2$ см·с <sup>-2</sup>	
Универсальная газовая постоянная	$R$	8,314510	Дж·К <sup>-1</sup> × моль <sup>-1</sup>	$10^7$ эрг·К <sup>-1</sup> × моль <sup>-1</sup>	кал·К <sup>-1</sup> ·моль <sup>-1</sup>
		1,987			л·бар·К <sup>-1</sup> ·моль <sup>-1</sup>
		0,08314			л·атм·К <sup>-1</sup> ·моль <sup>-1</sup>
		0,08206			л·торр·К <sup>-1</sup> ·моль <sup>-1</sup>
		62,356			

Таблица 2

Диапазоны длин волн для различных участков электромагнитного спектра

Название области излучения	Волновой диапазон
γ-излучение	< 10 пм
Рентгеновское (X) излучение	10 пм – 10 нм
Ультрафиолетовое излучение	10 нм – 400 нм
Видимый свет:	400 нм – 750 нм
красный	750 нм – 650 нм
оранжевый	650 нм – 590 нм
желтый	590 нм – 575 нм
зеленый	575 нм – 490 нм
синий	490 нм – 455 нм
фиолетовый	455 нм – 395 нм
Инфракрасное излучение	750 нм – 1 мм
Микроволновое (включая радарное)	1 мм – 10 см
Радиоволны	10 см – 10 км

Таблица 3

Средняя продолжительность жизни некоторых электронно-возбужденных атомов

Атом	Переход		Длина волны излучения, нм	$\tau = \frac{1}{k_1}$ , с
He	$2^1P_1$	$1^1S_0$	58	$4,4 \cdot 10^{-10}$
H	$2^2P$	$1^2S_{1/2}$	122	$1,2 \cdot 10^{-8}$
Li	$2^2P$	$2^2S_{1/2}$	671	$2,7 \cdot 10^{-8}$
Na	$3^2P$	$2^3S_{1/2}$	590	$1,6 \cdot 10^{-8}$
K	$4^2P$	$4^2S_{1/2}$	770	$2,7 \cdot 10^{-8}$
Cs	$6^2P_{1/2}$	$6^2S_{1/2}$	894	$3,8 \cdot 10^{-8}$
Cs	$6^2P_{3/2}$	$6^2S_{1/2}$	852	$3,3 \cdot 10^{-8}$
Mg	$3^3P_1$	$3^1S_0$	457	$4,0 \cdot 10^{-5}$
Zn	$4^3P_1$	$4^1S_0$	308	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Cd	$5^3P_1$	$5^1S_0$	326	$2,4 \cdot 10^{-6}$
Cd	$5^1P_1$	$5^1S_0$	229	$2,0 \cdot 10^{-9}$
Hg	$6^3P_1^0$	$6^1S_0$	254	$1,1 \cdot 10^{-7}$
Hg	$6^1P_1$	$6^1S_0$	185	$1,3 \cdot 10^{-9}$
Hg	$6^3P_0^0$	$6^1S_0$	266	$\sim 10^{-3}$

Таблица 4

Эффективные диаметры атомов и молекул

Соединение	T, K	$d \cdot 10^{10}$ , м	C, K
Ag	273	3,65	142
»	293	3,61	»
»	373	3,48	»
»	473	3,37	»
Cl <sub>2</sub>	293	5,39	351
CO	295	3,72	101
CO <sub>2</sub>	293	4,53	213
H <sub>2</sub>	294	2,72	234
H <sub>2</sub> O	373	4,18	961
He	293	2,17	173
I <sub>2</sub>	397	6,35	568
N <sub>2</sub>	301	3,71	105
NH <sub>3</sub>	293	4,38	626
O <sub>2</sub>	292	3,58	125
CH <sub>4</sub>	293	4,10	162
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	293	4,90	225
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	293	5,26	252

Примечание. Диаметры рассчитаны по значениям вязкости. C — постоянная Сезерленда.



## Рекомендуемая

1. *Байрамов В. М.* Основы химической кинетики и катализа. — М.: Изд. центр «Академия», 2003.
2. *Еремин Е. Н.* Основы химической кинетики. — М.: Высш. шк., 1976.
3. *Панченков Г. М., Лебедев В. П.* Химическая кинетика и катализ. — М.: Химия, 1985.
4. *Семиохин И. А., Страхов Б. В., Осипов А. И.* Кинетика химических реакций. — М.: Изд-во МГУ, 1995.
5. *Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г.* Курс химической кинетики. — М.: Высш. шк., 1984.

## Использованная

1. *Киселева Е. В., Каретников Г. С., Кудряшов И. В.* Сборник примеров и задач по физической химии. М.: Высш. шк., 1976.
2. Краткий справочник физико-химических величин. / Под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой — СПб.: Специальная литература, 1999.
3. *Лабовиц Л., Арене Дж.* Задачи по физической химии с решениями. — М.: Мир, 1972.
4. Физическая химия в вопросах и ответах. / Под ред. К. В. Топчиевой, Н. В. Федорович — М.: Изд-во МГУ, 1981.
5. *Фок Н. В., Мельников М. Я.* Сборник задач по химической кинетике. — М.: Высш. шк., 1982.
6. *Alberty R. A., Silbey I.* Physical Chemistry. N. Y.: Wiley, 1996.
7. *Arnaud P.* Exercices resolu de chimie physique. Paris: Dunod, 1994.
8. *Atkins P.* Physical Chemistry. Fifth Edition. Oxford Univ. Press, 1994.
9. *Beynier J., Mesplede J.* Cinetique chimique. Paris.: Breal, 1991.
10. *Chamboux J., Tardieu J., Viossat V.* Cinetique chimique. Paris.: Presses univ. De France, 1985.
11. *Laffitte M., Rouquerol F.* La reaction chimique. Tome 2. Paris: Masson, 1990.
12. *Le Van M.* Travaux Diriges de Chimie. Tome 2. Casablanca. Afrique orient, 1984.
13. *Logan S.* Introduction a la cinetique chimique. Paris: Dunod, 1998.
14. *Metz C.* Chimie physique 1. Cours et problemes. Paris.: McGraw-Hill, 1986.
15. *Metz C.* Physical Chemistry. N. Y.: McGraw-Hill, 1990.
16. *Moreau C., Payen J.-P.* Cinetique chimique. Paris.: Belin, 1998.
17. *Rosenberg J. L., Epstein L. M.* Chimie generale. Paris.: McGraw-Hill, 1993.
18. *Wayne C. E., Wayne R. P.* Photochemistry. Oxford Univ. Press, 1996.

Предисловие .....	3
-------------------	---

## ЧАСТЬ I. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

<b>Глава 1. Феноменологическая кинетика</b> .....	4
Примеры .....	4
Задачи .....	31
<b>Глава 2. Сложные реакции</b> .....	52
Примеры .....	52
Задачи .....	95
<b>Глава 3. Цепные реакции</b> .....	110
Примеры .....	110
Задачи .....	136
<b>Глава 4. Фотохимия</b> .....	143
Примеры .....	143
Задачи .....	158
<b>Глава 5. Теории химической кинетики</b> .....	163
Примеры .....	163
Задачи .....	212

## ЧАСТЬ II. КАТАЛИЗ

<b>Глава 6. Основные положения катализа</b> .....	228
Примеры .....	228
<b>Глава 7. Автокатализ</b> .....	236
Примеры .....	236
<b>Глава 8. Ферментативный катализ</b> .....	246
Примеры .....	246
<b>Глава 9. Кислотно-основной катализ</b> .....	273
Примеры .....	273
<b>Глава 10. Гетерогенный катализ</b> .....	286
Примеры .....	286
Ответы .....	306
Приложения .....	316
Список литературы .....	318

*Учебное издание*

**Байрамов Вадим Михайлович**

**Химическая кинетика и катализ.**

**Примеры и задачи с решениями**

**Учебное пособие**

Редактор *М. Г. Дахнова, Н. В. Шувалова*

Технический редактор *Е. Ф. Коржуева*

Компьютерная верстка: *А. А. Хицков*

Корректор *А. П. Сизова*

Изд. № А-703-И/1. Подписано в печать 29.07.2003. Формат 60×90/16.  
Гарнитура «Таймс». Печать офсетная. Бумага тип. № 2. Усл. печ. л. 20,0.  
Тираж 20000 экз. (1-й завод 1 – 3000 экз.). Заказ №12190.

Лицензия ИД № 02025 от 13.06.2000. Издательский центр «Академия».  
Санитарно-эпидемиологическое заключение № 77.99.02.953.Д.003903.06.03 от 05.06.2003.  
117342, Москва, ул. Бутлерова, 17-Б, к. 223. Тел./факс: (095)330-1092, 334-8337.

Отпечатано на Саратовском полиграфическом комбинате.  
410004, г. Саратов, ул. Чернышевского, 59.