

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**имени М.В.Ломоносова**

**ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ**

**И.А.Семиохин**

**СБОРНИК ЗАДАЧ**

**по ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ**

**Москва**

**2005**

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В.Ломоносова

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра физической химии

И.А.Семиохин

СБОРНИК ЗАДАЧ  
по ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ

Москва

2005

Рецензент:

Доктор химических наук, профессор Б.В.Романовский

Утверждено методической комиссией кафедры физической химии

Химического факультета МГУ

Рекомендовано для проведения семинарских занятий со студентами IV  
курса

Светлой памяти профессора МГУ  
Евгения Николаевича Еремина

посвящаю

## **Сборник задач по химической кинетике**

### Предисловие

Настоящий сборник представляет собой второе издание методического пособия, улучшенное по размеру шрифта и, что особенно важно, в формулах, сделав их удобочитаемыми. В данном пособии исправлены погрешности и ошибки, в основном в ответах, обнаруженные в связи с повторной проверкой всех задач, содержащихся в первом издании сборника.

При составлении данного пособия автор исходил из учебного плана Химического факультета МГУ и из программы лекционного курса «Химическая кинетика и катализ», который читается для студентов 4-го курса.

Для теоретических введений к семинарским занятиям использованы, в основном, соответствующие разделы учебных пособий И.А. Семиохина, Б.В. Страхова и А.И. Осипова «Кинетика химических реакций», И.В. Березина, А.А. Клёсова «Практический курс химической и ферментативной кинетики», а также других книг, список которых приведен в конце данного пособия.

Значительная часть задач и вопросов была использована (а иногда переработана или дополнена) из известных сборников задач, учебных и методических пособий, приведенных в списке литературы. Другая часть задач, особенно по теории активированного комплекса, составлена автором на основе данных, приведенных в различных книгах и справочниках.

Настоящее методическое пособие предназначено для студентов химических факультетов университетов и может быть полезно для преподавателей физической химии химических и смежных факультетов при проведении ими семинарских занятий, рубежных контрольных работ и письменных экзаменов по физической химии.

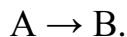
Автор выражает глубокую благодарность профессору Б.В.Романовскому за рецензирование рукописи и высказанные им критические замечания, а также доктору химических наук В.А.Иванову за большую помощь при подготовке рукописи к печати.

Автор будет признателен всем, кто укажет на замеченные ошибки и другие недостатки пособия.

## Часть I. Феноменологическая кинетика.

### Глава I. Кинетика простых необратимых реакций.

#### § 1. Реакции первого порядка.



К моменту времени  $t$  концентрации веществ А и В равны соответственно:

$$c = c_0 - c_x \text{ и } c_x,$$

а скорость реакции согласно основному постулату кинетики будет равна:

$$r = - \frac{dc}{dt} = k^I \cdot c. \quad (1)$$

После интегрирования получим выражение для константы скорости реакции:

$$k^I = \frac{1}{t} \ln\left(\frac{c_0}{c_0 - c_x}\right) = \frac{1}{t} \ln\left(\frac{a}{a - x}\right) = \frac{1}{t} \ln\left(\frac{N_0}{N_0 - N_x}\right). \quad (2)$$

Здесь  $a$  – число молей, а  $N_0$  – число молекул вещества А в начале реакции.

$$\text{В момент времени } t: \quad (a - x) = a \cdot e^{-k^I t} \text{ и } x = a(1 - e^{-k^I t}). \quad (3)$$

При  $t \rightarrow 0$ :  $k^I t \rightarrow 0$ ;  $e^{-k^I t} = 1 - k^I t$  и  $x = a \cdot k^I t$ .

Размерность константы скорости реакций первого порядка равна:

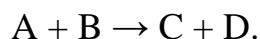
$$\dim \{k^I\} = t^{-1} (\text{с}^{-1}; \text{мин}^{-1}; \text{час}^{-1}; \dots \text{год}^{-1}). \quad (4)$$

Очевидно, что:  $k^I (\text{с}^{-1}) = \frac{1}{60} k^I (\text{мин}^{-1}) = \frac{1}{3600} k^I (\text{час}^{-1})$  и т. д.

$$\text{Период полураспада:} \quad \tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k^I}, \quad (5)$$

т.е. не зависит от исходной концентрации ( $c_0$ ).

#### § 2. Реакции второго порядка.



Если начальные концентрации веществ А и В одинаковы и равны  $c_0$ , то к моменту времени  $t$  их концентрации станут равными  $c = (c_0 - c_x)$ , а

концентрации продуктов реакции С и D будут равны  $c_x$ . Скорость реакции может быть записана в виде:

$$r = - \frac{dc}{dt} = k'' \cdot c^2, \quad (6)$$

откуда после интегрирования по времени получим:

$$k'' = \frac{1}{t} \left( \frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right) = \frac{1}{t} \left\{ \frac{(c_0 - c)}{(c_0 \cdot c)} \right\} \quad (7)$$

или в несколько ином виде:  $k'' = \frac{1}{t} \left\{ \frac{1}{(c_0 - c)} - \frac{1}{c_0} \right\} = \frac{1}{t} \left\{ \frac{c_x}{c_0(c_0 - c_x)} \right\} \quad (7a)$

Из последних двух уравнений получим:  $c = \frac{c_0}{1 + c_0 k'' t}$ ;  $c_x = \frac{c_0^2 k'' t}{1 + c_0 k'' t} \quad (8)$

При  $t \rightarrow 0$ :  $k'' t \rightarrow 0$  и  $c_x = c_0^2 \cdot k'' t$ .

Размерность константы скорости реакций второго порядка равна:

$$\dim\{k''\} = t^{-1} \cdot c^{-1} \text{ (см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}\text{)}, \text{ газы или (л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}\text{)}, \text{ растворы.} \quad (9)$$

Поэтому  $k'' \text{ (л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}\text{)} = k'' \text{ (см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}\text{)} \cdot \frac{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 60}{10^3} \quad (9a)$

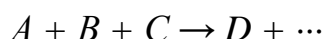
Период полупревращения исходных веществ равен:  $\tau_{1/2} = \frac{1}{k'' c_0} = \frac{const}{c_0} \quad (10)$

Если исходные вещества А и В взяты с различными начальными концентрациями  $a$  и  $b$ , то выражение для расчета константы скорости реакции примет следующий вид:

$$k'' = \frac{1}{t(a-b)} \ln \left\{ \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \right\}. \quad (11)$$

В этом выражении  $a$  и  $b$  даны в концентрационных единицах (моль л<sup>-1</sup>).

### § 3. Реакции третьего порядка.



При равных начальных концентрациях исходных веществ выражение для скорости реакции запишется в виде:

$$r = - \frac{dc}{dt} = k^{\text{III}} (c_0 - c_x)^3. \quad (12)$$

Константа скорости реакции равна:

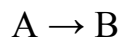
$$k^{\text{III}} = \frac{1}{2t} \left\{ \frac{1}{(c_0 - c_x)^2} - \frac{1}{c_0^2} \right\}, \quad (13)$$

а размерность константы:  $\dim\{k^{\text{III}}\} = t^{-1} \cdot c^{-2} (\text{л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{мин}^{-1})$ . (14)

Период полупревращения исходных веществ равен:

$$\tau_{1/2} = \frac{3}{2k^{\text{III}} c_0^2} \text{ или } \tau_{1/2} = \frac{\text{const}}{c_0^2} \quad (15)$$

#### § 4. Реакции нулевого порядка.



Скорость реакции запишется в виде:

$$r = - \frac{dc}{dt} = k^{(0)} \cdot c = k^{(0)}, \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}. \quad (16)$$

Константа скорости реакции равна:

$$k = \frac{c_0 - c}{t}, \quad (17)$$

откуда  $c = c_0 - k^{(0)}t$ , а  $c_x = c_0 - c = k^{(0)}t$ . (18)

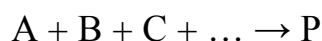
Следовательно,  $c$  и  $c_x$  (текущие концентрации исходного вещества и продукта реакции), линейно зависят от времени.

Период полураспада вещества А равен:

$$\tau_{1/2} = \frac{c_0}{2k^{(0)}} \text{ или } \tau_{1/2} = \text{const} \cdot c_0. \quad (19)$$

Можно показать, что при  $t = 2\tau_{1/2}$ :  $c = c_0 - k^{(0)} \cdot 2\tau_{1/2} = 0$ .

#### § 5. Реакции $n$ -го порядка.



Скорость реакции равна:

$$r = - \frac{dc}{dt} = k^{(n)} \cdot c^n, \quad (20)$$



откуда после интегрирования по времени получим для всех значений  $n$ , кроме единицы, следующее выражение константы скорости реакции:

$$k^{(n)} = \frac{1}{t(n-1)} \left( \frac{1}{c^{n-1}} - \frac{1}{c_0^{n-1}} \right) \quad (21)$$

Период полупревращения исходных веществ, взятых с одинаковыми

начальными концентрациями равен:  $\tau_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k^{(n)}(n-1)c_0^{n-1}}$  (22)

На рисунках 1 – 3 изображены зависимости текущих концентраций исходных веществ ( $c = c_0 - c_x$ ) и продуктов реакции ( $c_x$ ) от времени в реакциях разных порядков

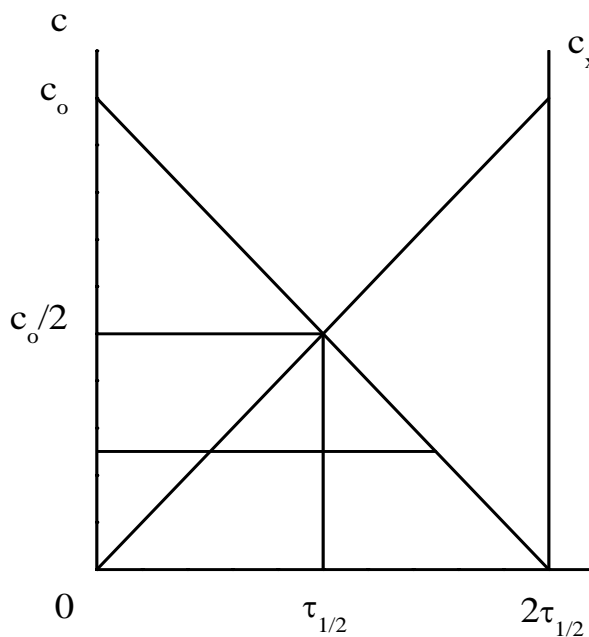


Рис.1. Реакция 0 – го порядка.

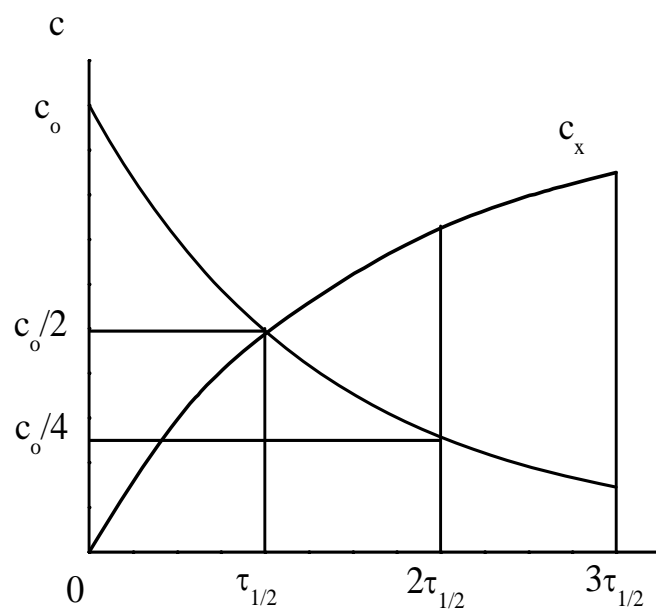


Рис.2. Реакция 1 – го порядка.

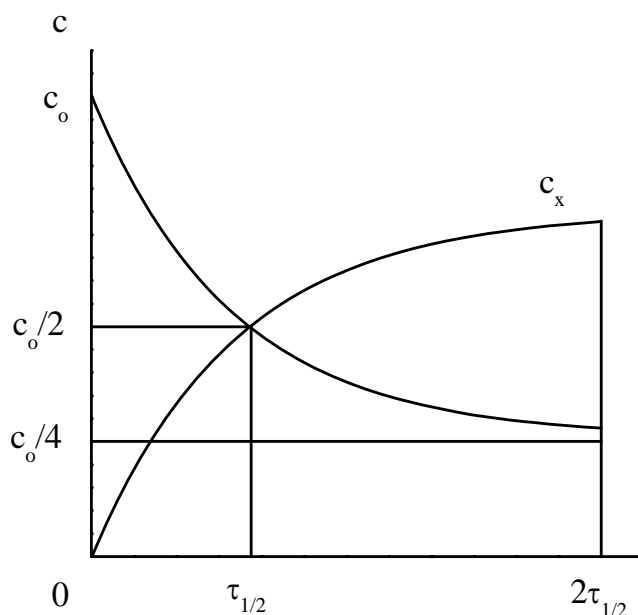


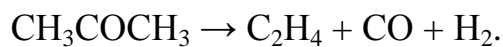
Рис.3. Реакции 2 – го порядка.

### §6. Газовые реакции.

Скорость газовых реакций измеряется по изменению общего давления в закрытой системе. Вследствие этого в выражения для констант скорости вводятся вместо концентраций некоторые функции давления, пропорциональные концентрациям реагирующих веществ. Это нетрудно сделать при равных начальных количествах исходных веществ.

Рассмотрим это на примере реакции разложения некоторого вещества в газовой фазе, порядок которой иногда меняется в зависимости от исходного давления в системе.

В качестве примера для расчета констант скорости газовой реакции по уравнениям реакций первого и второго порядков рассмотрим разложение ацетона:



За время  $t$  давление в системе изменилось от  $p_0$  в начале реакции до значения  $p$ .

Поскольку, согласно уравнению реакции, из  $p_x$  прореагировавшего

ацетона образовалось  $3p_x$  продуктов реакции, общее давление в системе будет равно:

$$p = p_0 - p_x + 3p_x = p_0 + 2p_x.$$

Следовательно:

$$p_x = (p - p_0)/2, \text{ а } p_0 - p_x = (3p_0 - p)/2.$$

Если допустить, что реакция протекает как необратимая реакция первого порядка, то выражение для константы скорости может быть записано в виде:

$$k^I = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{(c_0 - c_x)} = \frac{1}{t} \ln \frac{p_0}{(p_0 - p_x)} = \frac{1}{t} \ln \frac{2p_0}{(3p_0 - p)} \quad (2a)$$

Для необратимых реакций второго порядка константу скорости разложения ацетона запишем в виде:

$$k^{II} = \frac{1}{t} \left\{ \frac{1}{(c_0 - c_x)} - \frac{1}{c_0} \right\} = \frac{RT}{t} \left\{ \frac{2}{(3p_0 - p)} - \frac{1}{p_0} \right\} \quad (7a)$$

Здесь предполагалось, что при температурах разложения ацетона его пары подчиняются уравнению состояния идеальных газов, согласно которому:

$$c_i = p_i/RT.$$

Если преобразовать полученные выражения таким образом, чтобы получились линейные зависимости от времени некоторых функций давления, то можно с помощью линейных графиков легко определять значения констант скорости. Так, из соотношения для  $k^I$ , можно получить выражение:

$$\ln \frac{(3p_0 - p)}{2} = \ln p_0 - k^I t,$$

а из соотношения для  $k^{II}$  – выражение:  $\frac{2}{(3p_0 - p)} = \frac{1}{p_0} + \frac{k^{II} t}{RT}$ .

В первом случае:  $k^I = -\operatorname{tg} \alpha$ , во втором случае:  $k^{II} = RT \cdot \operatorname{tg} \alpha$ .

Как будет показано позже, аналоги двух последних выражений используются также при определении порядка газовых реакций методом линеаризации уравнений.

Глава I. §§ 1 – 6. Задачи.

Задача 1. Активность изотопа Po уменьшается за 14 дней на 6,85 %.

Определите константу скорости распада, период полураспада и время, в течение которого распадется 90 % исходного количества изотопа.

Ответ:  $k^1 = 5,1 \cdot 10^{-3}$  суток<sup>-1</sup>;  $\tau_{1/2} = 135$  суток;  $t = 447$  суток.

Задача 2. Превращение перекиси бензоила в диэтиловый эфир (реакция 1-го порядка) при 333 К прошло за 10 минут на 75,2%. Вычислите константу скорости этой реакции и определите время полупревращения .

Ответ:  $k^1 = 0,14$  мин<sup>-1</sup>;  $\tau_{1/2} = 5,0$  мин.

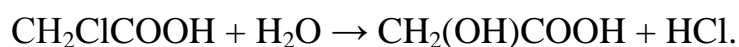
Задача 3. На основании данных таблицы вычислить среднее значение константы скорости разложения перекиси водорода и время, необходимое для разложения 90 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Разложение H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в водном растворе является реакцией 1-го порядка.

t, мин	0	10	20
n – число мл KMnO <sub>4</sub> , израсходованных на титрование H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> в пробе	22,8	13,8	8,25

Ответ:  $k^1 = 5,1 \cdot 10^{-2}$  мин<sup>-1</sup>;  $t = 45,3$  мин.

Задача 4. Монохлоруксусная кислота при действии воды переходит в гликолевую. Реакция протекает по уравнению:



При большом избытке воды реакция является псевдомономолекулярной.

На основании приведенных данных вычислить константу скорости реакции и определить, через сколько времени все три кислоты присутствуют в эквивалентных количествах.

Время (мин.) для отбора пробы	0	600	780	2070
Число см <sup>3</sup> , израсходованных на титрование	12,9	15,8	16,4	20,5

Ответ:  $k^1 = 4,2 \cdot 10^{-4}$  мин<sup>-1</sup>;  $t = 27,58$  час.

Задача 5. Начальный угол вращения плоскости поляризации 20%-го раствора тростникового сахара при 25°C равен +24,09°, конечное вращение равно -10,74°. Средняя константа скорости инверсии равна  $1,116 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$ . Найти процент проинвертированного сахара и угол вращения спустя 100 минут после начала реакции.

Ответ: 67,2%; +0,66°.

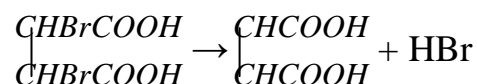
Задача 6. Разложение диметилового эфира:  $\text{CH}_3\text{OCH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO} + \text{H}_2$  вполне удовлетворительно следует уравнению реакции 1-го порядка.

Используя приведенные ниже данные, вычислите константу скорости этой реакции и определите, через сколько минут начальное давление в системе увеличится вдвое.

Время (сек)	0	219	299	564	$\infty$
P, мм рт.ст.	420	954	1054	1198	1258

Ответ:  $k^1 = 4,7 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ ;  $t = 2,5 \text{ мин}$ .

Задача 7. При нагревании раствора дибромянтарной кислоты она разлагается на броммалеиновую и бромистоводородную кислоты согласно уравнению:



На основании приведенных данных вычислите константу скорости реакции и определите, через сколько времени разложится 1/3 начального количества исходной кислоты.

Время (мин.) для отбора пробы	0	214	380
Число мл щелочи, пошедших на титрование пробы	10,095	10,37	10,57

Ответ:  $k^1 = 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$ ;  $t_{1/3} = 26 \text{ час}$ .

Задача 8. При изучении реакции разложения ацетона в газовой фазе были получены следующие данные

P <sub>нач</sub> , мм рт.ст.	300	500
$\tau_{1/2}$ , мин	23,8	24,0

Определите константу скорости этой реакции и время, за которое разложится 75% ацетона при его начальном давлении 300 мм рт.ст.

Ответ:  $k^1 = 0.03 \text{ мин}^{-1}$ ;  $\tau_{3/4} = 47,6 \text{ мин}$ .

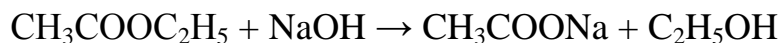
Задача 9. Вещества А, В и С взяты в равных концентрациях ( $c_0 = 1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ). В ходе реакции через 1000 секунд осталось 50% вещества А. Определите константу скорости реакции. Сколько будет израсходовано вещества А через 2000 секунд, если реакция имеет первый порядок?

Ответ:  $k^1 = 6,9 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ ,  $c_x = 0,75 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ .

Задача 10. 0,01 N раствор  $\text{CH}_3\text{COOC}_{27}\text{H}_5$  омыляется 0,002 N раствором NaOH в течение 23 минут на 10 %. Через сколько минут он будет омылен до такой же степени 0,005 N раствором щелочи. Считается, что диссоциация NaOH в таких разбавленных растворах будет полной ( $\alpha_{\text{каж.}} = 1$ ).

Ответ:  $t = 7,4 \text{ мин}$ .

Задача 11. Константа скорости реакции:



при 50°C равна  $5,4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Сколько эфира прореагирует за 10 минут при начальной концентрации исходных веществ, равной  $0,02 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ .

Какова должна быть начальная концентрация эфира и щелочи, чтобы за это время прореагировало 98% исходных веществ?

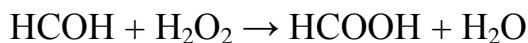
Ответ: 1)  $0,02 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  или 98,5%; 2)  $c_0 = 0,015 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ .

Задача 12. Сколько времени потребуется, чтобы 0,05 N – раствор  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  омылился на 25% при помощи 0,10 N – раствора NaOH, если константа скорости этой реакции равна  $3,19 \text{ (л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1})$ .

Во сколько раз на это потребуется больше времени, если исходные вещества будут разбавлены вдвое?

Ответ:  $t_1 = 12,7 \text{ мин}$ ;  $t_2 = 2t_1$ .

Задача 13. В результате реакции 2-го порядка:



через 2 часа при 60°C прореагировало 0,215 моль·л<sup>-1</sup> исходных веществ, взятых в начале опыта в эквивалентных количествах:  $c_{\text{НСОН}} = c_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,5$  моль·л<sup>-1</sup>.

Вычислите константу скорости реакции и определите время, за которое прореагирует 90 % исходных веществ?

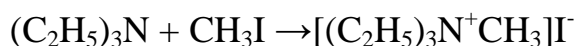
Ответ:  $k^I = 0,75$  л·моль<sup>-1</sup>·час<sup>-1</sup>;  $t = 23,9$  час.

Задача 14. Сколько граммов муравьиной кислоты образуется при окислении формальдегида перекисью водорода через 1 час после начала реакции, если смешать 1л 1N - раствора НСОН с 3л 2N – раствора Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub>?

Константа скорости этой реакции при 60°C равна 0,7544 л·моль<sup>-1</sup>·час<sup>-1</sup>.

Ответ:  $w = 18,8$  г. НСООН.

Задача 15. Скорость реакции 2-го порядка:



в нитробензоле определялась при 298 К по следующим данным, приведенным в таблице.

Время (мин)	20	30	40	60	90
Концентрация соли [(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N <sup>+</sup> CH <sub>3</sub> ]I, (моль·л <sup>-1</sup> )·10 <sup>2</sup>	0,876	1,065	1,208	1,392	1,538

Определите константу скорости этой реакции, если начальные концентрации исходных веществ равнялись 0,198 моль·л<sup>-1</sup>. Через какое время прореагирует 90% исходных веществ?

Ответ:  $k^I = 1,974$  л·моль<sup>-1</sup>·мин<sup>-1</sup>;  $t = 230$  мин

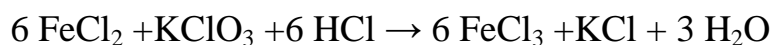
Задача 16. Образование фосгена:  $\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$  является бимолекулярной реакцией. На основании приведенных данных вычислить константу скорости реакции и найти, какова будет концентрация СО и Cl<sub>2</sub> через 2 часа после начала реакции.

Время (мин)	0	12	18	30	42
$(c_{\text{CO}} = c_{\text{Cl}_2}) \cdot 10^2,$ моль л <sup>-1</sup>	1,873	1,794	1,764	1,704	1,644



Ответ:  $k = 0,18 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{мин}^{-1}$ ;  $c = 0,013 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ .

Задача 17. Реакция окисления  $\text{FeCl}_2$  при помощи  $\text{KClO}_3$  в соляной кислоте:



является реакцией 3-го порядка с константой скорости, примерно равной  $1,0 \text{ л}^2\cdot\text{моль}^{-2}\cdot\text{час}^{-1}$ .

Вычислите, какова будет концентрация  $\text{FeCl}_3$  через 1,5 часа, если начальные концентрации реагирующих веществ равны 0,2 N.

Ответ:  $c_{\text{FeCl}_3} = 0,066 \text{ N}$ .

Задача 18. Вещества А, В и С взяты в равных концентрациях ( $c_0 = 1,0 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ ). В ходе реакции через 1000 секунд осталось 50% вещества А. Определите константы скорости реакции, если реакции в трех опытах имеют нулевой, второй и третий порядки, соответственно. Сколько будет израсходовано вещества А через 2000 секунд в каждом из этих опытов?

Ответы: 1)  $n = 0$ ;  $k^0 = 5\cdot 10^{-4} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ ,  $c_x = 1,0 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ .

2)  $n = 2$ ;  $k^{\text{II}} = 1,0\cdot 10^{-3} \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ ,  $c_x = 0,67 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ .

3)  $n = 3$ ;  $k^{\text{III}} = 1,5\cdot 10^{-3} \text{ л}^2\cdot\text{моль}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$ ,  $c_x = 0,62 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ .

### § 7. Определение порядка реакций.

#### а). Метод линеаризации кинетических уравнений.

Учитывая тот факт, что большинство гомогенных реакций протекают как реакции первого или второго порядка, линеаризуем уравнения для расчета констант скорости реакций этих порядков так, чтобы получить линейные зависимости некоторых функций концентрации от времени.

Тогда для реакций первого порядка из уравнения:  $k^{\text{I}} = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{(c_0 - c_x)}$

получим следующую зависимость:  $\ln (c_0 - c_x) = \ln c_0 - k^{\text{I}}t$ , а для реакций второго

порядка из уравнения:  $k = \frac{1}{t} \left\{ \frac{1}{(c_0 - c_x)} - \frac{1}{c_0} \right\}$  получим выражение:

$$\frac{1}{(c_0 - c_x)} = \frac{1}{c_0} + k^{\text{II}} t. \quad (23)$$

Порядок реакции определяется по тому, какой линейной зависимости лучше отвечают опытные данные. Константы скорости находят из углов наклона соответствующих прямых.

На рисунках 4 и 5 изображены соответствующие зависимости.

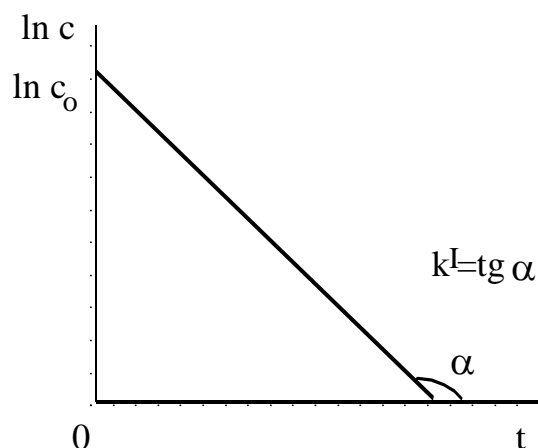


Рис.4. Реакции 1-го порядка.

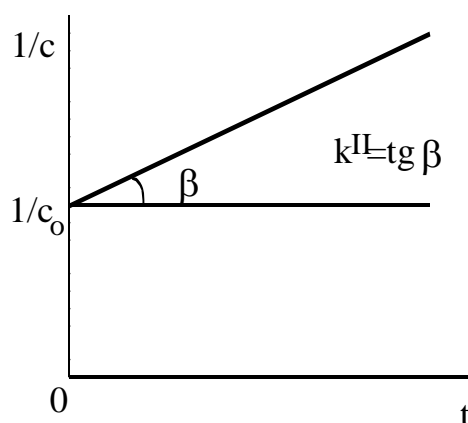


Рис.5. Реакции 2-го порядка.

### б). Дифференциальный метод Вант – Гоффа.

Для простых реакций можно воспользоваться зависимостью начальных скоростей реакций от начальных концентраций исходных веществ. Используя выражение для начальной скорости реакции:  $r_0 = k^{(n)} \cdot c_0^n$  в двух опытах, можно определить порядок реакции по уравнению:

$$n = \frac{\ln(r_0 / r'_0)}{\ln(c_0 / c'_0)} \quad (24)$$

Для большого числа опытов строят зависимость:

$$\ln r_0 = \ln k^{(n)} + n \ln c_0 \quad (25)$$

и по тангенсу угла наклона определяют порядок реакции.

В общем случае скорость реакции запишется в виде:  $r = - \frac{dc}{dt} k^{(n)} c^n. \quad (26)$

После логарифмирования этого уравнения и замены в нём производной отношением конечных разностей  $\Delta c/\Delta t$ , получим для двух опытов выражение для расчета порядка реакции:

$$n = \frac{\ln\left\{\frac{\Delta c_1}{\Delta t_1} / \frac{\Delta c_2}{\Delta t_2}\right\}}{\ln(c_1/c_2)} \quad (27)$$

Если  $\Delta t_1 = \Delta t_2$ , то

$$n = \frac{\ln(\Delta c_1 / \Delta c_2)}{\ln(c_1 / c_2)} \quad (27a)$$

Соотношение:  $\ln(\Delta c/\Delta t) = \ln k + n \ln c$  может быть использовано и для графического определения  $n$  и  $k$ .

Если реакция сложная, то этим же методом определяют сначала порядки реакции по отдельным реагентам, сумма которых дает общий порядок реакции.

#### в). Метод Оствальда – Нойеса.

В этом методе все исходные вещества берутся с одинаковыми концентрациями и проводят два опыта до определенной доли расходования исходных веществ, например, до 1/2, 1/3, 1/4 и т. д.

Пример.  $A + B + C \rightarrow D$ .

При  $t = 0$ :  $c_A = c_B = c_C = c_0$ . Допустим, что  $\left(\frac{c}{c_0}\right)_1 = \left(\frac{c}{c_0}\right)_2 = m = 1/2; 1/3; 1/4; \dots$

Тогда  $c_1 = m \cdot (c_0)_1$ ;  $c_2 = m \cdot (c_0)_2$ ;  $k^{(n)} = \frac{1}{(n-1)t} \left\{ \frac{1}{c^{n-1}} - \frac{1}{c_0^{n-1}} \right\}$ .

Для первого опыта:  $k^{(n)} = \frac{1}{(n-1)t_1} \left\{ \frac{1}{(mc_0)_1^{n-1}} - \frac{1}{(c_0)_1^{n-1}} \right\} = \frac{1}{(n-1)t_1} \left\{ \frac{1-m^{n-1}}{(mc_0)_1^{n-1}} \right\}$ .

Для второго опыта:  $k^{(n)} = \frac{1}{(n-1)t_2} \left\{ \frac{1}{(mc_0)_2^{n-1}} - \frac{1}{(c_0)_2^{n-1}} \right\} = \frac{1}{(n-1)t_2} \left\{ \frac{1-m^{n-1}}{(mc_0)_2^{n-1}} \right\}$ .

Из последних двух уравнений следует:  $\frac{t_2}{t_1} = \left\{ \frac{(c_0)_1}{(c_0)_2} \right\}^{n-1}$ , откуда:

$$n = \frac{\ln(t_2/t_1)}{\ln\{(c_0)_1/(c_0)_2\}} + 1. \quad (28)$$

Частным случаем этого метода является определение порядка реакции по зависимости периода полупревращения исходных веществ от их начальных концентраций. Так, для двух опытов с разными начальными концентрациями исходных веществ получаем:

$$n = \frac{\ln\{(\tau_{1/2})_2 / (\tau_{1/2})_1\}}{\ln\{(c_0)_1 / (c_0)_2\}} + 1. \quad (29)$$

С другой стороны формулу для периода полупревращения:

$$\tau_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k^{(n)}c_0^{n-1}}$$

можно свести к простому выражению:  $\tau_{1/2} = A/c_0^{n-1}$ , после логарифмирования которого получаем уравнение:

$$\ln \tau_{1/2} = \ln A - (n-1) \cdot \ln c_0, \quad (30)$$

используемое для графического определения порядка реакций. С этой целью строят график зависимости  $\ln \tau_{1/2}$  от  $\ln c_0$  и по тангенсу угла наклона прямой определяют порядок реакции:

$$n = \operatorname{tg} \alpha + 1.$$

### § 8. Влияние температуры на скорость реакций. Уравнение Аррениуса.

Из уравнения Аррениуса:  $k = \operatorname{const} \cdot e^{-E_A/RT}$  после логарифмирования получим выражение:

$$\ln k = \ln (\operatorname{const}) - E_A/RT, \quad (31)$$

удобное для графического определения энергии активации. Так, изображая на графике зависимость  $\ln k$  от  $1/T$ , можно определить значение  $E_A$  по тангенсу угла наклона прямой:

$$E_A = R \cdot (-\operatorname{tg} \alpha).$$

Для двух опытов:

$$\ln(k_{T_2} / k_{T_1}) = \frac{E_A \cdot \Delta T}{RT_1 T_2},$$

откуда:

$$E_A = \frac{RT_1 T_2}{\Delta T} \ln(k_{T_2} / k_{T_1}), \quad (32)$$

а для некоторого третьего значения температуры константу скорости реакции

можно определить по формуле:  $\ln k_{T_3} = \ln k_{T_1} + \frac{E_A}{R} \cdot \frac{\Delta T}{T_1 T_3}$  (Здесь  $\Delta T = T_3 - T_1$ ).

Если дана зависимость константы скорости от температуры в виде:

$\ln k_T = -A/T + B$ , то из двух опытов при разных температурах можно определить значения  $A$  и  $B$ , а затем и  $E_A = A \cdot R$ .

Запишем сначала для первой температуры:  $B = \ln k_{T_1} + \frac{A}{T_1}$ . Заменяя  $B$  в

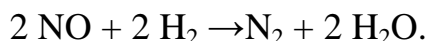
выражении для  $\ln k_T$  при более высокой температуре  $T_2$ , получим:

$$\ln k_{T_2} = -\frac{A}{T_2} + \frac{A}{T_1} + \ln k_{T_1}, \text{ откуда: } A = \frac{T_1 T_2}{\Delta T} \ln(k_{T_2} / k_{T_1}).$$

Аналогично находим: 
$$B = \frac{(T_2 \ln k_{T_2} - T_1 \ln k_{T_1})}{\Delta T}.$$

### Глава I. §§ 7 – 8. Задачи.

Задача 1. Восстановление оксида азота (II) протекает по уравнению:



Определите порядок этой реакции, пользуясь зависимостью между временем расхода половины исходного вещества и начальной концентрацией, на основании следующих опытных данных.

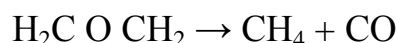
$P_{\text{нач}}$ , мм рт.ст.	340,5	288
$\tau_{1/2}$ , сек	102	140

Ответ:  $n = 3$ .

Задача 2. Найти порядок реакции:  $2 \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$  при  $310^\circ\text{C}$ , если в одном случае давление за 30 минут уменьшилось с 786,8 до 693 мм рт.ст., а в другом случае за тот же промежуток времени с 535,3 до 468,1 мм рт.ст.

Ответ:  $n = 1$ .

Задача 3. Определить порядок реакции разложения окиси этилена:

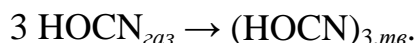


и вычислите константу скорости реакции, если при 687,7 К общее давление реакционной смеси изменяется со временем следующим образом:

Время, мин	0	5	7	9	12	18
P, мм рт.ст.	116,5	122,6	125,7	128,7	133,2	141,4

Ответ:  $n = 1$ ;  $k^1 = 0,01 \text{ мин}^{-1}$ .

Задача 4. Пользуясь дифференциальным методом Вант-Гоффа, определите порядок реакции полимеризации циановой кислоты в циануровую:



В одном опыте давление HOCN снизилось за 23 часа с 188,84 до 153,46 мм рт.ст., в то время как в другом опыте при той же температуре – за 20 часов с 79,07 до 76,81 мм рт.ст.

Ответ:  $n = 3$ .

Задача 5. Определите порядок реакции конверсии p-H<sub>2</sub> в o-H<sub>2</sub> при 923 К, пользуясь зависимостью между временем полупревращения и давлением.

$P \cdot 10^{-5}$ , Па	0,067	0,133	0,267	0,533
$\tau_{1/2}$ , сек	648	450	318	222

Ответ:  $n = 1,5$ .

Задача 6. Реакция:  $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2$  идет в присутствии катализатора. Так, при 27°C получены следующие значения:

Время, мин	0	18	30	42
$c_{\text{CO}} = c_{\text{Cl}_2}$ , моль·л <sup>-1</sup>	0,01873	0,01764	0,01704	0,01644

Определите порядок реакции.

Ответ:  $n = 2$ .

Задача 7. В реакцию введены эквивалентные количества фенолпропионата натрия и йода:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CCOONa} + \text{I}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{IC}=\text{CICOONa}$ .

Определить порядок реакции, если в двух опытах на титрование 25 см<sup>3</sup> пробы пошло следующее количество раствора гипосульфита натрия (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Номер опыта	Первый опыт		Второй опыт	
Время, час	0	29	0	34,5
Количество см <sup>3</sup> Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,96	8,32	21,00	7,00

Ответ:  $n = 2$ .

Задача 8. Раствор N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в CCl<sub>4</sub> разлагается при 40°C, выделяя кислород со следующей скоростью:

Время, мин	20	40	60	80	100	∞
O <sub>2</sub> , см <sup>3</sup>	11,4	19,9	23,9	27,2	29,5	34,75

Определить порядок реакции и константу скорости.

Ответ:  $n = 1$ ;  $k^1 = 0,02 \text{ мин}^{-1}$ .

Задача 9. Перекись водорода в присутствии коллоидальной платины разлагается с выделением кислорода. В одном из опытов получились следующие результаты:

Время в мин.	10	30	∞
Объём кислорода в см <sup>3</sup>	3,3	8,1	13,6

Определить порядок реакции и время, в течение которого разложится 1/3 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Ответ:  $n = 1$ ;  $t = 16,9 \text{ мин}$ .

Задача 10. Константа скорости реакции разложения йодистого водорода равна  $8,09 \cdot 10^{-5} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  при 356°C и  $5,88 \cdot 10^{-4} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  – при 389°C.

Вычислить энергию активации этой реакции и константу скорости при 374°C.

Ответ:  $E_A = 208,2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ;  $k_{647,2} = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Задача 11. В растворе содержатся 0,1 моля этилацетата и 0,1 моля едкого натра. При 10°C в течение 15 минут реагирует 10% эфира, а при 25°C за тот же промежуток времени 20%.

Вычислить, сколько эфира омылится при 55°C в течение 5 минут.

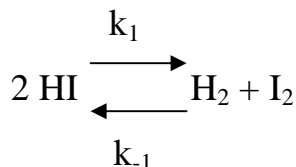
Ответ: 25,3%.

Задача 12. Константа скорости омыления этилацетата едким натром при 9,4°C равна  $2,37 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ , а при 14,4°C равна  $3,204 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ .

Определите энергию активации этой реакции и найдите значение константы скорости при 45°C.

Ответ:  $E_A = 40,8 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ;  $k_{318,2\text{K}} = 16,5 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{мин}^{-1}$ .

Задача 13. Для реакции разложения йодистого водорода:



при двух разных температурах получены следующие значения констант скорости реакции ( $\text{см}^3\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ ):

$T, \text{K}$	$k_1$	$k_{-1}$
666,8	0,259	15,59
698,6	1,242	67,00

Найти значения энергий активации прямой и обратной реакций и константу равновесия реакции при 533 K.

Ответ:  $E_1 = 190,9 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  $E_{-1} = 177,6 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ;  $K_c = 9,1 \cdot 10^{-3}$ .

Задача 14. Константа скорости реакции третьего порядка, протекающей между оксидом азота – II и кислородом по уравнению:  $2 \text{ NO} + \text{ O}_2 \rightarrow 2 \text{ NO}_2$  при 0°C равна  $3,63 \cdot 10^{-3}$ , а при 86°C равна  $1,12 \cdot 10^{-3} \text{ л}^2\cdot\text{моль}^{-2}\cdot\text{мин}^{-1}$ .

Вычислите энергию активации этой реакции и константу скорости при 50°C.

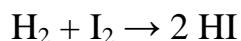
Ответ:  $E_A = - 11,1 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ;  $k_{323\text{K}} = 1,70 \cdot 10^{-3} \text{ л}^2\cdot\text{моль}^{-2}\cdot\text{мин}^{-1}$ .

Задача 15. Константы скорости реакции:  $2 \text{ NO} + \text{ Cl}_2 \rightarrow 2 \text{ NOCl}$  равны, соответственно,  $5,5 \text{ л}^2\cdot\text{моль}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$  при 0°C и  $19,4 \text{ л}^2\cdot\text{моль}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$  при 60,2°C.

Вычислите, при какой температуре константа скорости будет равна  $1,0 \cdot 10^7 \text{ см}^6\cdot\text{моль}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$ ?

Ответ:  $T_3 = 298 \text{ K}$ .

Задача 16. Боденштейн показал, что для реакции образования йодистого водорода:



константы скорости равны, соответственно,  $4,45 \cdot 10^{-5} \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{мин}^{-1}$  при 283°C



и  $1,335 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{мин}^{-1}$  при  $508^\circ\text{C}$ . Вычислите значение константы скорости этой реакции при  $400^\circ\text{C}$ , выразив её в  $(\text{см}^3\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1})$ .

Ответ:  $k_{673 \text{ К}} = 0,38 \text{ см}^3\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ .

Задача 17. Константа скорости омыления уксусноэтилового эфира раствором едкого натра при  $9,4^\circ\text{C}$  равна  $2,37 \text{ мин}^{-1}$ , а при  $14,4^\circ\text{C}$  –  $3,204 \text{ мин}^{-1}$ . Вычислить энергию активации реакции и температуру, при которой константа скорости реакции равна 4.

Ответ:  $E_A = 40,75 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ;  $T_3 = 291,4 \text{ К}$  ( $18,2^\circ\text{C}$ ).

Задача 18. В приведенной ниже таблице даны значения констант скорости превращения дибромянтарной кислоты в монобромоксиянтарную при различных температурах (в  $^\circ\text{C}$ ):

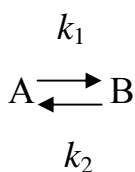
Температура	15	40	89	101
Константа скорости, $\text{мин}^{-1}$	$9,67\cdot 10^{-6}$	$8,63\cdot 10^{-5}$	$1,56\cdot 10^{-2}$	$3,18\cdot 10^{-2}$

Вычислить энергию активации этой реакции и найти константу скорости при  $25^\circ\text{C}$ .

Ответ:  $E_A = 65,6 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ;  $k_{298 \text{ К}} = 2,35\cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$ .

## Глава II. Кинетика сложных реакций.

### § 1. Обратимые реакции первого порядка.



а). Допустим, что в начале реакции концентрации веществ А и В соответственно равнялись  $a$  и  $b$ ,. К моменту времени эти величины изменятся до значений  $(a + x)$  и  $(b + x)$ .

Скорость этой реакции запишется в виде:

$$r = - \frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_2(b+x) = (k_1 + k_2) \left\{ \frac{k_1 a - k_2 b}{k_1 + k_2} - x \right\} \quad (1)$$

При равновесии:  $\frac{dx}{dt} = 0$ , поэтому  $\left\{ \frac{k_1 a - k_2 b}{k_1 + k_2} \right\} = x_\infty$ . В этом случае скорость

реакции может быть записана как:

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2) \cdot (x_\infty - x). \quad (1a)$$

После интегрирования получим:  $k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{x_\infty}{(x_\infty - x)}$ , откуда

$$x = x_\infty [1 - e^{-(k_1 + k_2)t}]. \quad (2)$$

Поскольку при равновесии:  $K = \frac{(b + x_\infty)}{(a - x_\infty)} = \frac{k_1}{k_2}$ , можно получить выражения

для  $k_1$  и  $k_2$ :

$$k_1 = \frac{K}{(K + 1)t} \ln \frac{x_\infty}{(x_\infty - x)}; \quad k_2 = \frac{1}{(K + 1)t} \ln \frac{x_\infty}{(x_\infty - x)} \quad (3)$$

Если одно из веществ, например, В берется в избытке. то по скорости расходования вещества А можно определить период его полупревращения. Для этого запишем следующее исходное для расчета  $\tau_{1/2}$  выражение:

$$x = a/2 = x_\infty [1 - e^{-(k_1 + k_2)\tau_{1/2}}]. \quad (4)$$

После подстановки в него значения  $x_\infty = \left\{ \frac{k_1 a - k_2 b}{k_1 + k_2} \right\}$  найдём, что период

полупревращения вещества А равен:  $\tau_{1/2} = \frac{1}{(k_1 + k_2)} \ln \left[ \frac{2(k_1 a - k_2 b)}{(k_1 - k_2)a - 2k_2 b} \right] \quad (5)$

Рассмотрим два крайних случая: 1)  $k_1 \gg k_2$ , когда  $\tau_{1/2} = \ln 2 / k_1$  и

$$2) k_1 = k_2, \text{ когда } \tau_{1/2} = \frac{1}{2k_1} \ln \left( \frac{b-a}{b} \right).$$

Очевидно, что при  $b \approx a$  величина  $\tau_{1/2} \rightarrow -\infty$ , т.е реакция практически не идет.

б). Если исходные концентрации веществ А и В были одинаковы и равнялись  $a$ , выражение для скорости реакции запишется в виде:

$$r = \frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2) \left[ \frac{(k_1 - k_2)a}{(k_1 + k_2)} - x \right]. \quad (6)$$

Ясно, что реакция идет слева направо, если  $k_1 > k_2$ . Обозначим  $L = \frac{(k_1 - k_2)a}{(k_1 + k_2)}$ .

Тогда, после интегрирования выражения (6) получим уравнение вида:

$$(k_1 + k_2) = \frac{1}{t} \ln \frac{L}{(L-x)}, \quad (7)$$

откуда 
$$x = L[1 - e^{-(k_1+k_2)t}]. \quad (8)$$

Значения отдельных констант получаются из уравнений:

$$k_1 = \frac{(a+L)}{2at} \ln \frac{L}{(L-x)} \text{ и } k_2 = \frac{(a-L)}{2at} \ln \frac{L}{(L-x)}. \quad (9)$$

По аналогии со случаем а) можно найти, что период полупревращения вещества А в общем случае равен:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{(k_1 + k_2)} \ln \left[ \frac{2(k_1 - k_2)}{k_1 - 3k_2} \right] \quad (10)$$

Очевидно, что при условии:  $k_1 \gg k_2$ , как и в предыдущем случае,  $\tau_{1/2} = \ln 2/k_1$ .

Если же  $k_1 = k_2 = k$ , то  $\tau_{1/2} = \frac{1}{2k} \ln \left( \frac{0}{2k} \right) = -\infty$  (реакция не идет).

в). Наконец, если в начале реакции, как это обычно и бывает, берется только вещество А, получим для скорости реакции выражение:

$$r = \frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_2x = (k_1 + k_2) \left[ \frac{k_1 a}{(k_1 + k_2)} - x \right]. \quad (11)$$

Введя обозначение:  $L = \frac{k_1 a}{(k_1 + k_2)}$  найдём, что  $\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2)(L - x)$ , откуда

после интегрирования получим:  $(k_1 + k_2) = \frac{1}{t} \ln \frac{L}{(L-x)}$  и  $x = L[1 - e^{-(k_1+k_2)t}]$ .

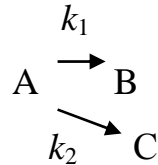
$$\text{Соответственно: } k_1 = \frac{L}{at} \ln \frac{L}{(L-x)} \text{ и } k_2 = \frac{(a-L)}{at} \ln \frac{L}{(L-x)}. \quad (12)$$

Из соотношений для  $L$  и  $x$ , после умножения их на  $(k_1 + k_2)$ , получим для периода полупревращения вещества А (когда  $x = a/2$ ) следующее выражение:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{(k_1 + k_2)} \ln \frac{2k_1}{(k_1 - k_2)}. \quad (13)$$

Очевидно, что при  $k_1 \gg k_2$  реакция идёт как необратимая и период полупревращения вещества А будет равен:  $\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$ , как и в разделах а) и б) этого параграфа. В другом случае, когда  $k_1 = k_2$ ,  $\tau_{1/2} = \infty$ .

§ 2. Параллельные реакции первого порядка.



К моменту времени  $t$  концентрации ( или количества) веществ А, В и С будут равны, соответственно,  $a - x$ ,  $x_B$  и  $x_C$ . Суммарная скорость реакции запишется в виде:

$$r = \frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2)(a - x), \quad (14)$$

откуда после интегрирования получим:  $(k_1 + k_2) = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{(a-x)}$ ; (15)

$$(a - x) = a \cdot \exp[-(k_1 + k_2)t] \quad \text{и} \quad x = a\{1 - \exp[-(k_1 + k_2)t]\}. \quad (16)$$

С другой стороны:  $\frac{dx_B}{dt} = k_1(a - x)$ , а  $\frac{dx_C}{dt} = k_2(a - x)$ . Отсюда следует, что:

$$\frac{dx_B}{dx_C} = \frac{k_1}{k_2}; dx_B = \frac{k_1}{k_2} dx_C; x_B = \frac{k_1}{k_2} x_C \text{ т.е. } \frac{x_B}{x_C} = \frac{k_1}{k_2}. \quad (17)$$

В свою очередь  $x_B = \frac{k_1}{(k_1 + k_2)} x = \frac{ak_1}{(k_1 + k_2)} [1 - e^{-(k_1 + k_2)t}]$  и

$$x_C = \frac{ak_2}{(k_1 + k_2)} [1 - e^{-(k_1 + k_2)t}], \quad (18)$$

а константы скорости образования веществ В и С будут равны:

$$k_1 = \frac{x_B}{x} \frac{1}{t} \ln \left[ \frac{a}{(a-x)} \right]; k_2 = \frac{x_C}{x} \frac{1}{t} \ln \left[ \frac{a}{(a-x)} \right] \quad (19)$$

Найдём значение периода полураспада вещества А. Из соотношения:

$$x = a/2 = a\{1 - \exp[-(k_1 + k_2)\tau_{1/2}]\}$$

найдем, что  $(k_1 + k_2)\tau_{1/2} = \ln 2$ , откуда:  $\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{(k_1 + k_2)}$ . (20)

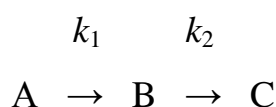
Рассмотрим теперь случай определения периода полураспада вещества А по времени накопления половины максимального количества одного из продуктов реакции, например, вещества В.

В этом случае  $\frac{x_{B,\infty}}{2} = \frac{ak_1}{2(k_1+k_2)} = \frac{ak_1}{(k_1+k_2)} [1 - e^{-(k_1+k_2)\tau_{1/2}}]$ , откуда

получаем то же значение для периода полураспада, как и по исходному

веществу А:  $\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{(k_1+k_2)}$ .

### 3. Последовательные реакции первого порядка.



Обозначим текущие концентрации веществ А, В и С, соответственно буквами  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , а начальную концентрацию вещества А буквой  $a$ .

Тогда скорость убыли вещества А будет равна:  $-\frac{dx}{dt} = k_1x$ , а его текущая

концентрация  $x = ae^{-k_1t}$ . (21)

Скорость образования и расходования вещества В запишется в виде:

$$\frac{dy}{dt} = k_1x - k_2y, \text{ откуда } \frac{dy}{dt} + k_2y = k_1ae^{-k_1t}$$

Решением этого уравнения будет:

$$y = \frac{k_1a}{(k_2 - k_1)} (e^{-k_1t} - e^{-k_2t}). \quad (22)$$

Скорость образования вещества С запишем в виде:

$$\frac{dz}{dt} = k_2y = \frac{k_1k_2a}{(k_2 - k_1)} (e^{-k_1t} - e^{-k_2t}),$$

откуда получаем:  $z = a[1 - \frac{k_2}{(k_2 - k_1)} e^{-k_1t} + \frac{k_1}{(k_2 - k_1)} e^{-k_2t}]$ . (23)

В начальный момент времени ( $t \rightarrow 0$ ):  $\lim \frac{dx}{dt} = -ak_1e^{-k_1t} = -ak_1$ ;

$$\lim \frac{dy}{dt} = \frac{k_1a}{(k_2 - k_1)} [k_2e^{-k_2t} - k_1e^{-k_1t}] = ak_1;$$

$$\lim \frac{dz}{dt} = a \left[ \frac{k_1 k_2}{(k_2 - k_1)} e^{-k_1 t} - \frac{k_1 k_2}{(k_2 - k_1)} e^{-k_2 t} \right] = 0.$$

На рисунке 6 изображена зависимость  $x$ ,  $y$  и  $z$  от времени.

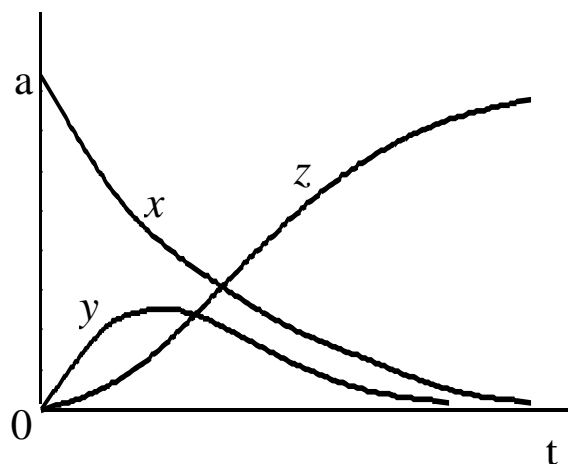


Рис.6

Как видно из рисунка, кривая зависимости  $y$  от  $t$  имеет максимальное значение  $y_{max}$ , которому отвечает время  $t_{max}$ . Это время совпадает с точкой перегиба для кривой зависимости  $z$  от  $t$ . Значения  $t_{max}$  и  $y_{max}$  определяются из следующих уравнений:

$$t_{max} = \frac{\ln(k_2 / k_1)}{(k_2 - k_1)} \text{ и } y_{max} = a \xi^{\xi / (1 - \xi)}, \quad (24)$$

где  $\xi = k_2 / k_1$ .

а). Если  $\xi \rightarrow \infty$  ( $k_2 \gg k_1$ ), то  $\lim t_{max} = \lim \frac{\ln \xi}{k_1(\xi - 1)} = \lim \frac{1}{k_1 \xi} = 0$ . и  $\lim y_{max} = a \xi^{-1} = 0$ .

б). Если  $\xi \rightarrow 0$  ( $k_2 \ll k_1$ ), то  $\lim t_{max} = \frac{-\infty}{-k_1} = \infty$ , а  $\lim y_{max} = a$ .

#### § 4. Соотношение между опытными и истинными константами скорости.

Допустим, что для реакции типа:  $\nu_A A + \nu_B B \rightarrow P$  определены по изменению концентрации вещества А опытная константа скорости  $k'$  и порядок  $n_A$ . Скорость изменения концентрации А запишем согласно основному постулату кинетики:

$$- \frac{dc_A}{dt} = k' c_A^{n_A}.$$

Требуется найти выражение для истинной константы скорости реакции.

Истинная скорость реакции запишется в виде:

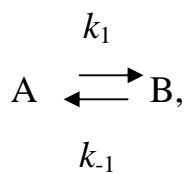
$$-\frac{1}{\nu_A} \frac{dc_A}{dt} = k c_A^{n_A} c_B^{n_B}. \quad (25)$$

Сопоставляя оба уравнения, находим, что:  $k' c_A^{n_A} = \nu_A k c_A^{n_A} c_B^{n_B}$  откуда истинная константа скорости реакции будет равна:

$$k = \frac{k'}{\nu_A c_B^{n_B}} \quad (26)$$

### Глава II. §§. 1 – 4. Задачи.

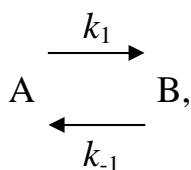
Задача 1. Напишите выражение для  $\tau_{1/2}$  в обратимой реакции 1-го порядка:



если  $[B]_0 = 0$ . Чему будет равно  $\tau_{1/2}$  при условиях: а)  $k_1 = k_{-1}$  и б)  $k_{-1} \rightarrow 0$  ?

Ответ: а)  $\tau_{1/2} \rightarrow \infty$ ; б)  $\tau_{1/2} = \ln 2 / k_1$ .

Задача 2. Напишите выражение для  $\tau_{1/2}$  в обратимой реакции 1-го порядка:

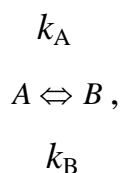


если  $[A]_0 = [B]_0 = a$ .

Чему будет равно  $\tau_{1/2}$  при условиях: а)  $k_1 \gg k_{-1}$ ; б)  $k_1 = k_{-1}$ ?

Ответ: а)  $\tau_{1/2} = \ln 2 / k_1$ ; б)  $\tau_{1/2} \rightarrow -\infty$ .

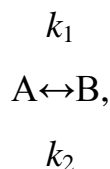
Задача 3. Чему равно отношение констант скорости  $k_A/k_B$  в обратимой реакции первого порядка:



если начальные концентрации веществ А и В изменились к концу реакции, соответственно. с 6 до 2,33 для А и с 1 до 4,67 для В.

Ответ:  $k_A/k_B = 2$ .

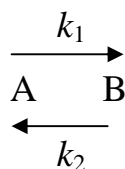
Задача 4. До каких значений изменятся концентрации веществ А и В в конце обратимой реакции 1-го порядка:



если их начальные концентрации равнялись 6 для А и 1 для В, а константа равновесия этой реакции равна 0,4.

Ответ: при  $t \rightarrow \infty$ :  $c_A = 5$ ,  $c_B = 2$ .

Задача 5. Обратимая реакция 1-го порядка:



прошла с двумя начальными концентрациями вещества А.

Пересекутся ли касательные к начальным участкам кинетических кривых на оси времени, если  $[B]_0 = 0$ ?

Ответ: при  $t \rightarrow 0$   $\lim \Delta t = 1/k_1$ .

Задача 6. Реакция:  $A \rightarrow B$  прошла с тремя различными начальными концентрациями вещества А. Пересекутся ли касательные к начальным участкам кинетических кривых в одной точке на оси времени  $t$ ?

Ответ:  $\lim_{t \rightarrow 0} \Delta t = 1/k_1$ .

Задача 7. Нарисуйте зависимость концентрации вещества В от концентрации вещества С, получающуюся в ходе превращения вещества А по двум параллельно протекающим необратимым реакциям 1-го порядка в вещества В и С. Чему равно это отношение.

Ответ:  $c_B/c_C = k_B/k_C$ .

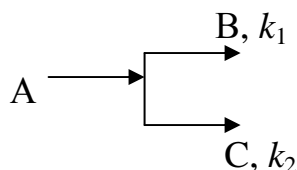


Задача 8. При превращении А в вещества В и С по двум параллельным необратимым реакциям 1-го порядка определена суммарная константа скорости превращения вещества А.

Определите значения отдельных констант скорости образования веществ В и С.

Ответ:  $k_B = \frac{x_B}{x_B + x_C}; k_C = \frac{x_C}{x_B + x_C}.$

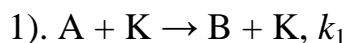
Задача 9. Чему равны времена накопления половины от предельной концентрации веществ В и С ( $[B]_{\infty}/2$  и  $[C]_{\infty}/2$ ) в необратимых параллельных реакциях 1-го порядка:



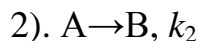
Рассмотрите случаи: а)  $k_1 = k_2$  и б)  $k_1 \gg k_2$ . Чему равно отношение этих времён?

Ответ: а)  $\tau_{1/2} = \ln 2 / (k_1 + k_2) = \ln 2 / 2k_1$ ; б)  $\tau_{1/2} = \ln 2 / k_1; (\tau_{1/2})_{B_{\infty}} = (\tau_{1/2})_{C_{\infty}}.$

Задача 10. Превращение вещества А в В идет по двум параллельным необратимым реакциям первого порядка:



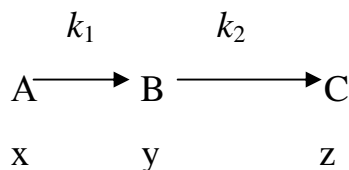
и



где К – катализатор. Определите отношение констант  $k_1[K]$  и  $k_2$ , если экспериментально найдена суммарная константа скорости превращения вещества А в В как реакции первого порядка.

Ответ:  $k_1[K]/k_2 = t_2/t_1.$

Задача 11. Определите  $t_{\max}$  и  $y_{\max}$  в последовательной реакции 1-го порядка:



при  $k_1 = 1$  и двух соотношениях констант: а)  $\xi = k_2/k_1 = 0,01$  и б)  $\xi = k_2/k_1 = 100$ .

Ответ: а)  $\tau_{\max} = 4,60; y_{\max} = 0,95$ ; б)  $\tau_{\max} = 0,046; y_{\max} = 0,00$ .

Задача 12. При окислении *n*-декана (А) кислородом образуются гидроперекись (В) , кетон (С) и спирт (D). Предложите механизм реакции, включающий две параллельные и одну последовательную реакции, если известно, что скорости образования этих продуктов при  $t \rightarrow 0$  соотносятся следующим образом:  $r_C/r_D \rightarrow \text{const}$ , а  $r_C/r_B \rightarrow 0$ .

Ответ:  $A \rightarrow B \rightarrow C$ .

↓

D

Задача 13. В реакции  $3A + B = D$  по изменению концентрации вещества А определены порядок по А ( $n_A$ ) и эмпирическая константа  $k'$ . Напишите выражение для расчета истинной константы скорости реакции  $k$ . Что надо знать дополнительно для расчета её величины?

Ответ:  $k = \frac{k'}{3c_B^{n_B}}$ .

Задача 14. В реакции  $A + 2B = D$  по веществу А были определены суммарный порядок и эмпирическая константа  $k'$ .

Напишите формулу для расчета истинной константы скорости реакции  $k$ . Что нужно знать для расчета её значения?

Ответ:  $k = k' \left(\frac{1}{2}\right)^{n_B}$ .

Задача 15. В реакции  $A + 2B \rightarrow D$  по изменению концентрации вещества А в ходе реакции определены порядок по веществу А и эмпирическая константа скорости  $k_{on}$ .

Чему будет равна истинная константа скорости реакции  $k$ ? Достаточно ли знать дополнительно порядок по веществу В для расчета  $k$ ?

Ответ:  $k = k_{on}/(2c_A)^{n_B}$ .

Задача 16. Реакция  $A \rightarrow B$  необратима и имеет минус первый порядок. Идет ли до конца реакция? Если да, то чему равно время окончания такой реакции?

Ответ:  $t = c_0^2/2k^{(-1)}$ .

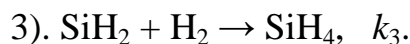
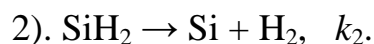
## §5. Механизм сложных реакций

### а). Принцип квазистационарных концентраций

Одной из задач кинетики является установление кинетического уравнения сложной реакции на основе её механизма. При решении этой задачи используют основные принципы кинетики, включая принцип квазистационарных концентраций. Согласно последнему концентрация промежуточных активных частиц не меняется со временем, т.е. скорость изменения их концентраций в закрытой системе равна нулю.

Применение этого принципа приводит к замене части дифференциальных уравнений алгебраическими, что позволяет получать кинетические уравнения сложных реакций в аналитическом виде, удобном для их решения.

Рассмотрим на примере разложения силана ( $\text{SiH}_4$ ) применение принципа для установления кинетического уравнения этой сложной реакции. Разложение силана происходит по следующему механизму:



Скорость реакции запишем в виде:  $-\frac{d[\text{SiH}_4]}{dt} = k_1[\text{SiH}_4] - k_3[\text{SiH}_2][\text{H}_2]$ .

Скорость изменения концентрации промежуточного вещества  $\text{SiH}_2$

принимается равным нулю:  $\frac{d[\text{SiH}_2]}{dt} = k_1[\text{SiH}_4] - k_2[\text{SiH}_2] - k_3[\text{SiH}_2][\text{H}_2] = 0$ .

Из последнего уравнения:

$$[\text{SiH}_2]_{\text{кв.стат.}} = \frac{k_1[\text{SiH}_4]}{k_2 + k_3[\text{H}_2]},$$

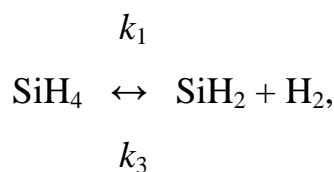
а скорость реакции будет равна:  $-\frac{d[\text{SiH}_4]}{dt} = k_1[\text{SiH}_4] - \frac{k_1 k_2 [\text{SiH}_4][\text{H}_2]}{k_2 + k_3[\text{H}_2]}$

или окончательно:

$$-\frac{d[\text{SiH}_4]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\text{SiH}_4]}{k_2 + k_3[\text{H}_2]}$$

### б). Метод квазиравновесных концентраций.

Метод предполагает установление равновесия между исходным веществом и промежуточными веществами. Например, для рассмотренной реакции предполагается равновесие типа:



с константой равновесия, равной:

$$K_c = \frac{1}{k_3} = \frac{[\text{SiH}_2][\text{H}_2]}{\{[\text{SiH}_4]_0 - [\text{SiH}_2]\}}$$

$k_2$

Скорость разложения силана определяется стадией:  $\text{SiH}_2 \rightarrow \text{Si} + \text{H}_2$  с

константой скорости  $k_2$ :  $-\frac{d[\text{SiH}_4]}{dt} = \frac{d[\text{SiH}_2]}{dt} = k_2[\text{SiH}_2]$ .

Из выражения для константы равновесия находим:

$$K_c[\text{SiH}_4]_0 = \{K_c + [\text{H}_2]\}[\text{SiH}_2], \text{ откуда:}$$

$$[\text{SiH}_2] = \frac{K_c[\text{SiH}_4]}{K_c + [\text{H}_2]},$$

а скорость разложения силана будет равна:  $-\frac{d[\text{SiH}_4]}{dt} = \frac{k_2 K_c [\text{SiH}_4]_0}{K_c + [\text{H}_2]}$ .

После замены  $K_c$  в этом уравнении отношением  $k_1/k_3$ , получим уравнение для скорости реакции, похожее на полученное ранее методом

квазистационарных концентраций:  $-\frac{d[\text{SiH}_4]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\text{SiH}_4]_0}{k_1 + k_3 [\text{H}_2]}$ .

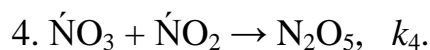
## Глава II. §.5. Задачи.

Задача 1. Показать, что озон разлагается по уравнению:

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = 2k[\text{N}_2\text{O}_5]^{2/3}[\text{O}_3]^{2/3},$$

если механизм разложения  $\text{O}_3$  в присутствии  $\text{N}_2\text{O}_5$  (по Шумахеру) записать в виде:

1.  $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\dot{\text{N}}\text{O}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2, \quad k_1.$
2.  $\dot{\text{N}}\text{O}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \dot{\text{N}}\text{O}_3 + \text{O}_2, \quad k_2 \quad (k_2 < k_4).$
3.  $\dot{\text{N}}\text{O}_3 + \dot{\text{N}}\text{O}_3 \rightarrow 2 \dot{\text{N}}\text{O}_2 + \text{O}_2, \quad k_3.$

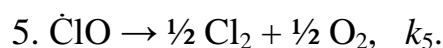
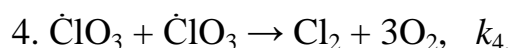
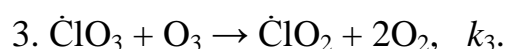
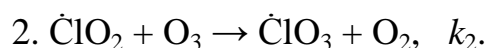
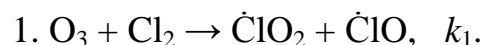


При решении учесть, что  $[N_2O_5][\dot{N}O_3]_{\text{стац}} \ll [N_2O_5][O_3]$ .

Задача 2. Показать, что озон разлагается по уравнению:

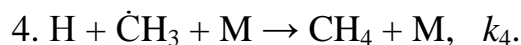
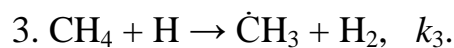
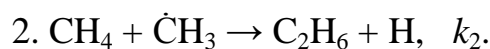
$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k[Cl_2]^{1/2}[O_3]^{3/2} \quad (Cl_2) \ll [O_3]$$

если механизм распада озона в присутствии хлора выглядит (по Боденштейну и Шумахеру) следующим образом:



При решении учесть, что все оксиды хлора – промежуточные вещества.

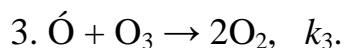
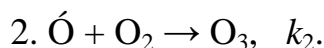
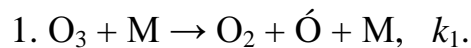
Задача 3. Механизм пиролиза метана можно представить в виде:



Предполагая, что концентрации H и  $\dot{C}H_3$  стационарны, получите кинетическое уравнение реакции.

Ответ:  $-\frac{d[CH_4]}{dt} = \frac{d[C_2H_6]}{dt} = (k_1 k_2 k_3 / k_4)^{1/2} [CH_4]^{3/2} [M]^{-1/2}.$

Задача 4. Простейший механизм распада озона имеет вид:

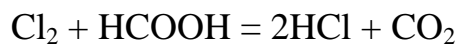


Предполагая концентрацию атомов кислорода стационарной, получите кинетическое уравнение реакции. Сравните скорость распада озона со скоростью образования молекулярного кислорода.

Ответ:  $r_{O_3} = - \frac{d[O_3]}{dt} = \frac{2k_1k_3[O_3]^2[M]}{k_2[O_2] + k_3[O_3]}$ ;  $r_{O_2} = \frac{d[O_2]}{dt} = \frac{3k_1k_3[O_3]^2[M]}{k_2[O_2] + k_3[O_3]}$ ;

$$r_{O_3}/r_{O_2} = 2/3.$$

Задача 5. При фотохимическом хлорировании муравьиной кислоты:



получено кинетическое уравнение:

$$\frac{d[HCl]}{dt} = k[Cl_2][HCOOH].$$

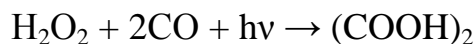
Выведите это уравнение, предполагая следующий механизм реакции:

1.  $Cl_2 + h\nu \rightarrow \dot{Cl} + \dot{Cl}, k_1.$
2.  $\dot{Cl} + HCOOH \rightarrow HCl + \dot{COOH}, k_2.$
3.  $\dot{COOH} + Cl_2 \rightarrow HCl + CO_2 + \dot{Cl}, k_3.$

стенка

4.  $\dot{Cl} \rightarrow Cl_{адс}, k_4.$

Задача 6. Выведите кинетическое уравнение для разложения перекиси водорода при фотохимическом образовании щавелевой кислоты:



Ниже приведен механизм этой реакции:

0.  $H_2O_2 + h\nu \rightarrow \dot{OH} + \dot{OH}, r_0.$

Здесь  $r_0$  – скорость «нулевой» стадии.

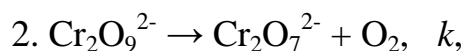
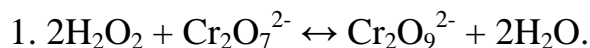
1.  $\dot{OH} + CO \rightarrow \dot{COOH}, k_1.$
2.  $\dot{COOH} + H_2O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O + \dot{OH}, k_2.$
3.  $\dot{COOH} + \dot{COOH} \rightarrow (COOH)_2, k_3.$

Ответ:  $-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = r_0 + k_2(2r_0/k_3)^{1/2}[H_2O_2].$

Задача 7. Для разложения перекиси водорода, катализируемой ионами  $Cr_2O_7^{2-}$ , обнаружено, что в зависимости от температуры порядок реакции изменяется от 0 до 2.

Исходя из механизма реакции:

$$K_c$$

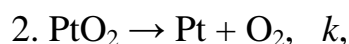
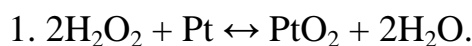


найдите кинетическое уравнение реакции и объясните изменение её порядка с температурой.

$$\text{Ответ: } \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{kK_c[\text{H}_2\text{O}_2]^2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_0}{1 + K_c[\text{H}_2\text{O}_2]^2}.$$

Задача 8. Для разложения перекиси водорода на катализаторе Pt/SiO<sub>2</sub> В.П.Лебедев предложил следующий механизм:

$$K_a$$

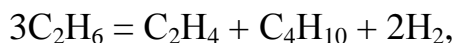


где  $K_a$  – константа адсорбционного равновесия, а  $k$  – константа скорости распада активного промежуточного соединения PtO<sub>2</sub>.

Напишите кинетическое уравнение этой реакции.

$$\text{Ответ: } \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = \frac{kK_a[\text{H}_2\text{O}_2]^2}{1 + K_a[\text{H}_2\text{O}_2]^2} [\text{Pt}]_0.$$

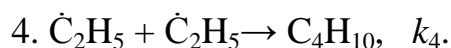
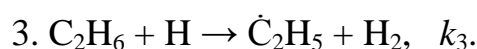
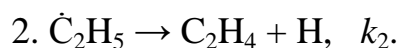
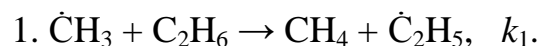
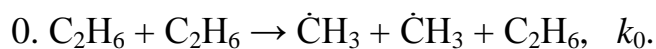
Задача 9. Показать, что при пиролизе этана, происходящем по реакции:



скорость образования этилена пропорциональна концентрации этана:

$$\frac{d[\text{C}_2\text{H}_4]}{dt} = k_2(k_0/k_4)^{1/2}[\text{C}_2\text{H}_6],$$

если механизм пиролиза представить в виде следующей схемы:





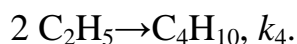
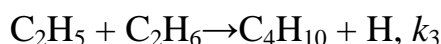
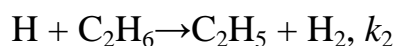
**Первая рубежная контрольная работа**  
**(по феноменологической кинетике)**

*Вариант I.*

Задача 1. Для реакции  $A \rightarrow B$ , на основании приведенных ниже данных, определите порядок, константы скорости и энергию активации. Какая доля  $A$  превратится в  $B$  через 40 минут при  $27^\circ\text{C}$ ?

$t$ , мин	0	3	7	15	30	60
$c_A$ , моль·л <sup>-1</sup> ( $27^\circ\text{C}$ )	3,00	2,97	2,93	2,85	2,70	2,40
$c_A$ , моль·л <sup>-1</sup> ( $77^\circ\text{C}$ )	3,00	2,71	2,33	1,57	0,13	—

Задача 2. Химическая реакция  $2\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_{10} + \text{H}_2$  может идти по следующему механизму:



Используя метод квазистационарных концентраций, получите выражение для скорости этой реакции.

Задача 3. Для реакции:  $3A + B \rightarrow D$  были определены порядок по веществу  $A$ , равный  $n_A$  и эмпирическая константа скорости  $k_{on}$ . Напишите уравнение, позволяющее рассчитать константу скорости  $k$  через эмпирическую константу  $k_{on}$ . Какие дополнительные данные вам потребуются?

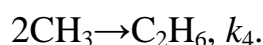
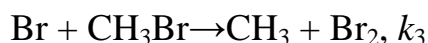
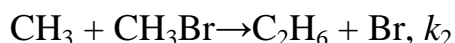
*Вариант II.*

Задача 1. Для реакции:  $2A \rightarrow B$  определите порядок реакции, константы скорости, период полупревращения вещества  $A$  и энергию активации. Исходная концентрация  $A$  равна  $7,04$  моль·л<sup>-1</sup>.

Кинетические данные для двух температур приведены в таблице.

$t$ , сек	0,5	1,0	3,0	5,0	8,0	20
$c_B$ , моль·л <sup>-1</sup> (127°C)	0,0084	0,0167	0,045	0,0828	0,132	0,320
$c_B$ , моль·л <sup>-1</sup> (177°C)	0,328	0,627	1,565	2,199	2,786	3,45

Задача 2. Химическая реакция  $2\text{CH}_3\text{Br} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{Br}_2$  может идти по следующему механизму:



Используя метод квазистационарных концентраций, получите выражение для скорости реакции при  $t \rightarrow 0$  и при  $t \rightarrow \infty$ .

Задача 3. Реакция разложения :  $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$  идет по второму порядку с константой скорости  $k = 5,95 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  при 600 К и 1 атм.

Вычислите скорость реакции при этих условиях, выразив её в молекулах·см<sup>-3</sup>·с<sup>-1</sup>.

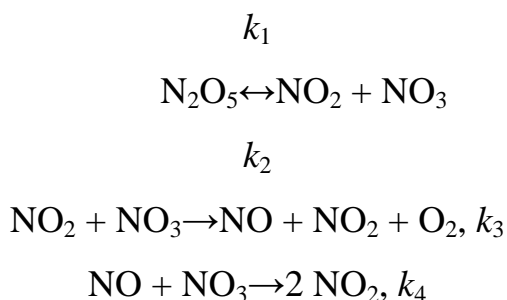
### Вариант III.

Задача 1. За ходом реакции между соединениями А и В следили по изменению концентрации вещества А. Были получены следующие зависимости  $c_A$  от времени для температур 7 и 110°C.

$t$ , мин	0	2	4	12	18	40	70
$c_A$ , моль·л <sup>-1</sup> (7°C)	0,5	0,285	0,220	0,135	0,113	0,077	0,058
$c_A$ , моль·л <sup>-1</sup> (110°C)	0,5	0,121	0,086	0,050	0,041	0,028	0,021

Определите порядок, константы скорости и энергию активации реакции.

Задача 2. Пользуясь механизмом термического разложения  $\text{N}_2\text{O}_5$ :



и, предполагая концентрации  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_3$  стационарными, выведите кинетическое уравнение реакции.

Задача 3. Как соотносятся времена достижения половины максимальной концентрации веществ В и С, образующихся в параллельных необратимых реакциях первого порядка из вещества А, если при  $t = 0$   $[\text{A}] = [\text{A}]_0$ , а концентрации В и С равны нулю. Рассмотрите случаи:  $k_1 = k_2$  и  $k_1 > k_2$ .

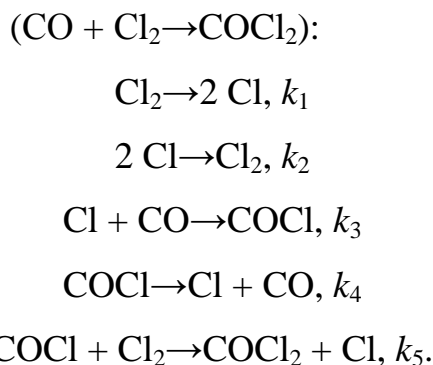
*Вариант IV.*

Задача 1. Для реакции димеризации бутадиена при  $326^\circ\text{C}$  и начальном давлении  $p_0 = 632$  мм рт.ст. были получены следующие данные:

$t$ , мин	0	3,25	6,12	10,08	14,30	20,78	60,87
$p$ , мм рт.ст.	632,0	618,5	606,6	591,6	576,1	556,9	482,8

Определите порядок реакции и константы скорости при  $326^\circ\text{C}$  и  $369^\circ\text{C}$ , если энергия активации реакции равна  $96,94$  кДж·моль<sup>-1</sup>.

Задача 2. Предложен следующий механизм образования фосгена



Получите уравнение для скорости образования фосгена, предположив, что концентрации  $\text{Cl}$  и  $\text{COCl}$  малы. Какой вид примет уравнение, если предположить, что реакции (1) - (2) и (3) - (4) — равновесны?

Задача 3. Реакция  $A \rightarrow B$  необратима и имеет минус первый порядок по веществу А. Идет ли такая реакция до конца? Если да, то чему равно время окончания такой реакции?

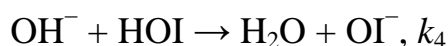
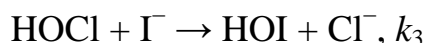
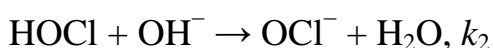
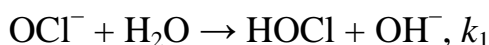
*Вариант V.*

Задача 1. Кинетику распада ацетона  $CH_3COCH_3 \rightarrow C_2H_4 + H_2 + CO$  изучали при  $250^\circ C$  и постоянном объёме. Изменение общего давления в системе приведено в таблице:

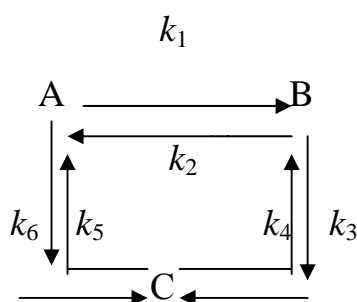
$t$ , сек	0	390	780	1200
$P$ , атм	0,410	0,536	0,642	0,729

Определите порядок реакции и константу скорости, выразив её в  $\text{мин}^{-1}$ . Как изменится константа скорости при повышении температуры на  $1^\circ C$ , если энергия активации этой реакции равна  $80 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ?

Задача 2. Для ионной реакции  $I^- + OCl^- \rightarrow OI^- + Cl^-$  обнаружено, что в водном растворе реакция имеет первый порядок по  $I^-$  и по  $OCl^-$ . Вода катализирует процесс, а  $OH^-$  действует как ингибитор. Согласуется ли с этими данными представленный ниже механизм, если  $HOCl$  и  $HOI$  являются промежуточными веществами?



Задача 3. Реакция протекает по схеме:



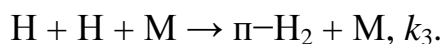
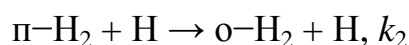
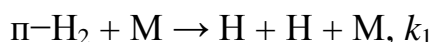
Покажите, что имеет место равенство:  $k_1 \cdot k_3 \cdot k_5 = k_2 \cdot k_4 \cdot k_6$ .

*Вариант VI.*

Задача 1. В необратимой реакции первого порядка за 20 минут при 125°C превратилось 60% исходного вещества, а при 145°C для достижения такой степени превращения потребовалось всего 5,5 минут.

Определите константы скорости и энергию активации этой реакции.

Задача 2. Получите кинетическое уравнение для реакции гомогенного превращения пара-водорода в орто-водород, зная, что реакция идет по следующему механизму:

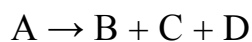


Задача 3. Необратимую реакцию первого порядка проводят с различными количествами исходного вещества. Пересекутся ли в одной точке на оси абсцисс касательные к начальным участкам кинетических кривых?

Ответ поясните.

*Вариант VII.*

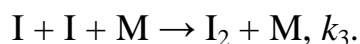
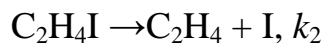
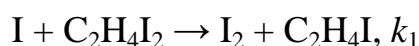
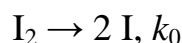
Задача 1. Определите порядок газофазной реакции:



по изменению давления в системе ( $V = \text{const}$ ). Вычислите среднее значение константы скорости реакции на основе приведенных ниже данных.

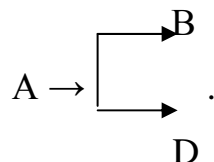
$t, \text{ мин}$	0	6,5	13,0	19,9
$P \cdot 10^{-3}, \text{ Па}$	41,6	54,5	63,7	74,2

Задача 2. Напишите кинетическое уравнение для скорости превращения  $\text{C}_2\text{H}_4\text{I}_2$ , если известно, что реакция протекает по следующей схеме:



При выводе уравнения учтите, что концентрации  $C_2H_4I$  и  $I$  стационарны во времени.

Задача 3. Имеют место две необратимые параллельные реакции первого порядка превращения вещества  $A$  в вещество  $B$  с константой скорости  $k_1$  и в вещество  $D$  с константой скорости  $k_2$ :



Каково будет соотношение констант  $k_1$  и  $k_2$ , если образовалось одинаковое количество веществ  $B$  и  $D$ ?

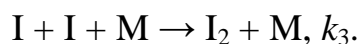
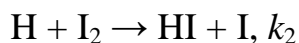
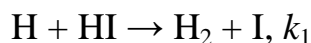
*Вариант VIII.*

Задача 1. В системе идет реакция  $A \rightarrow B$ , для которой ниже даны зависимости концентрации  $A$  от времени и температуры:

$t$ , сек	0	600	900	1200	1500	1800
$c_A$ , моль·л <sup>-1</sup> (300°C)	1,00	0,898	0,855	0,806	0,769	0,735
$c_A$ , моль·л <sup>-1</sup> (500°C)	1,00	0,746	0,658	0,592	0,541	0,490

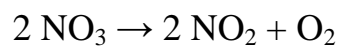
Определите константы скорости реакции, её порядок, энергию активации и период полупревращения вещества  $A$ .

Задача 2. Фотолиз  $HI$  можно описать механизмом:



Считая концентрации  $H$  и  $I$  стационарными, выведите кинетическое уравнение реакции разложения йодистого водорода:  $2 HI \rightarrow H_2 + I_2$ .

Задача 3. Вычислите начальную скорость реакции:



при 310°K в молекулах·см<sup>-3</sup>·мин<sup>-1</sup>, если константа скорости этой реакции равна 1,5·10<sup>2</sup> л·моль<sup>-1</sup>·час<sup>-1</sup>, а начальное давление равно 2,67·10<sup>4</sup> Па ( $V = \text{const}$ ).

## Часть II. Теория химической кинетики.

### Глава. III Теория столкновений.

#### § 1. Бимолекулярные реакции.

а). Частота столкновений – число столкновений в 1 сек в цилиндре столкновений сечением  $\pi d_{1,2}^2$  одной молекулы типа А диаметром  $d_1$ , движущейся со средней скоростью  $\langle v_1 \rangle$ , с неподвижными молекулами типа В диаметром  $d_2$  и концентрацией  $n_2$  см<sup>-3</sup>. Она обозначается буквой  $\nu$  и определяется формулой:

$$\nu = \pi d_{1,2}^2 \langle v_1 \rangle n_2 \{ \text{с}^{-1} \}. \quad (1)$$

б). Общее число столкновений  $n_1$  молекул А с  $n_2$  молекулами В в 1 см<sup>3</sup> в 1 сек равно:

$$z_{1,2} = \pi d_{1,2}^2 \langle v \rangle n_1 n_2 \cdot \text{молекул} \cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}. \quad (2)$$

Здесь  $\langle v \rangle = (\langle v_1 \rangle + \langle v_2 \rangle) / 2$ . С другой стороны:  $\langle v \rangle = \left( \frac{8RT}{\pi \mu} \right)^{1/2}$  см·с<sup>-1</sup>, где

$$\mu = \frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)} \text{ и } R = 8,314 \cdot 10^7 \text{ эрг} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

С учетом этих обозначений можно записать:

$$z_{1,2} = d_{1,2}^2 n_1 n_2 \left( \frac{8\pi RT}{\mu} \right)^{1/2} \text{молекул} \cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}. \quad (3)$$

в). Число активных столкновений молекул А и В или, что то же самое, (скорость реакции между молекулами А и В) равно:

$$z_{1,2} \cdot \exp(-E_a/RT) = r = d_{1,2}^2 n_1 n_2 \left( \frac{8\pi RT}{\mu} \right)^{1/2} \cdot \exp(-E_a/RT) \text{молекул} \cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}. \quad (4)$$

Число активных столкновений одинаковых молекул А (скорость реакции между ними) будет равно:

$$z_{1,1} \cdot \exp(-E_a/RT) = r = 1/2 d^2 n^2 (16\pi RT/M_A)^{1/2} \cdot \exp(-E_a/RT)$$

или, что тоже самое

$$r = d^2 n^2 (4\pi RT/M_A)^{1/2} \cdot \exp(-E_a/RT) \text{молекул} \cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}. \quad (5)$$

В экспоненте  $R$  берется в тех же единицах, что и энергия активации  $E_a$  (чаще всего в Джоулях).



г). Константа скорости бимолекулярной реакции типа:  $A + B \rightarrow C + D$ :

$$k^{\text{II}} = r/(n_1 n_2) = d^2_{1,2} (8\pi RT/\mu)^{1/2} \cdot \exp(-E_a/RT) \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}. \quad (6)$$

В реакции между одинаковыми молекулами ( $A + A = A_2$ ) выражение приобретает вид:

$$k^{\text{II}} = d^2 (4\pi RT/M_A)^{1/2} \cdot \exp(-E_a/RT) \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}. \quad (7)$$

Оба эти выражения получены впервые Траутцем и Льюисом и получили название уравнений Траутца – Льюиса. Расчет по этим уравнениям для многих реакций дает значения констант, отличающиеся в меньшую сторону от опытных.

В связи с этим в эти выражения стали вводить так называемые стерические множители  $P$ , сглаживающие разницу между вычисленными и опытными значениями констант скорости.

Часто скорости реакций определяют в молях реагентов в литре, реагирующих в 1 сек, вследствие чего получают следующее соотношение между константами:

$$k^{\text{II}}_{\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}} = 6,02 \cdot 10^{20} k^{\text{II}} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Иногда выражение для константы скорости реакции записывают в виде:

$$k^{\text{II}} = P z_0 \cdot \exp(-E_a/RT), \quad (8)$$

где  $z_0$  есть частота столкновений между двумя различными или одинаковыми молекулами.

Для различных молекул:  $z_0 = 6,02 \cdot 10^{20} \cdot d^2_{1,2} (8\pi RT/\mu)^{1/2} \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ , так что при  $300^\circ\text{C}$   $z_0 \approx 10^{11} - 10^{12} \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ .

д). Классическая энергия активации  $E_a$  вычисляется следующим образом из опытной (Аррениусовской) энергии активации для реакций любых порядков:

$$k = \text{const} \cdot T^{1/2} \exp(-E_a/RT) = \text{const}' \cdot \exp(-E_a/RT). \quad (9)$$

После логарифмирования и последующего дифференцирования этого выражения по температуре получим:  $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2} = \frac{1}{2T} + \frac{E_a}{RT^2} = \frac{E_a + RT/2}{RT^2}$ ,

откуда

$$E_a = E_A - RT/2. \quad (10)$$

е). Определение эффективного диаметра столкновений:  $d_{эф} = d_{1,2} = r_1 + r_2$ , где  $r_i$  – радиус сталкивающейся частицы (молекулы, атома, иона).

Для газов или жидкостей вычисляют  $d_{эф}$  из кинетических коэффициентов (вязкости  $\eta$ , теплопроводности  $\lambda$  или диффузии  $D$ ):

$$d_{эф} = 0,1792 \{ (mkT)^{1/2} / \eta \}, \quad (11)$$

где размерность динамической вязкости дана в (г·см<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>).

Используя соотношения:  $\lambda = 2,5\eta C_V/m$  и  $D = 6\eta/5\rho$ , можно получить выражения, связывающие  $d_{эф}$  с  $\lambda$  или с  $D$ .

Для газов  $d_{эф}$  иногда определяют с помощью уравнения Ван-дер-Ваальса:

$$d_{эф} = \left\{ \frac{1,5b}{\pi N_A} \right\}^{1/3}, \quad (11a)$$

где  $b = \frac{V_{кр}}{3} = \frac{RT_{кр}}{8P_{кр}}$ , а ( $R = 82 \text{ см}^3 \cdot \text{атм} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ ).

Можно вычислять также  $d_{эф}$  с помощью формулы Сэзерленда:

$$d_T^2 = d_{T \rightarrow \infty}^2 (1 + \varphi_0/RT), \quad (11б)$$

где  $\varphi_0$  – некоторая постоянная вещества, выраженная в Дж·моль<sup>-1</sup>.

Наконец, для конденсированных фаз при плотной упаковке шаров радиусом  $r$  объём шара равен:  $V_0 = 8r^3/\sqrt{2} = M/\rho N_A$ .

Отсюда:

$$r = 0,665 \cdot 10^{-8} (M/\rho)^{1/3}, \text{ а} \\ d_{1/2} = r_1 + r_2 = 0,665 \cdot 10^{-8} \{ (M_1/\rho_1)^{1/3} + (M_2/\rho_2)^{1/3} \}. \quad (11в)$$

### Глава III. § 1. Задачи.

Задача 1. Приняв средний диаметр молекул  $\text{H}_2$  и  $\text{I}_2$  равным  $2,0 \text{ \AA}$ , вычислить константу скорости образования йодистого водорода:  $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2 \text{ HI}$  при  $700 \text{ К}$ , если опытная энергия активации равна  $165609 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$ , стерический фактор реакции равен  $0,47$ . Молярная масса атома йода равна  $126,9 \text{ г}$ .

Ответ:  $k_{II} = 70,7 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Задача 2. Термическое разложение  $\text{NO}_2$  является гомогенной бимолекулярной реакцией:  $2 \text{NO}_2 = 2 \text{NO} + \text{O}_2$ . При 627 К константа скорости реакции равна  $1,81 \cdot 10^3 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Вычислите энергию активации этой реакции  $E_A$ , если молекулярный диаметр  $\text{NO}_2$  равен  $3,33 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ .

Ответ:  $E_A = 130,3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

Задача 3. Опытное значение константы скорости реакции между йодистым метилом и этилатом натрия:  $\text{CH}_3\text{I} + \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} = \text{NaI} + \text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_5$ , протекающей в растворе этилового спирта при 18°C, найдено равным  $4,96 \cdot 10^{-4} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Приняв радиусы молекул равными, соответственно, 2,64 и 2,74 Å, вычислить с помощью теории столкновений истинную энергию активации. Стерический множитель в этой реакции составляет  $P = 0,8$ , а молярные массы атомов йода и натрия равны 126,9 и 22,99 г., соответственно.

Ответ:  $E_a = 80,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

Задача 4. Вычислите константу скорости реакции разложения йодистого водорода:  $2\text{HI} = \text{H}_2 + \text{I}_2$  при 556 К.

Известно, что энергия активации этой реакции  $E_A = 186,44 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ , стерический множитель  $P = 0,3$ .

Эффективный диаметр йодистого водорода при  $T \rightarrow \infty$  равен  $2,69 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ , постоянная  $\phi_0$  в уравнении Сёзерленда равна  $3242,6 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Молярная масса атома йода равна 126,9 г.

Ответ:  $k^{\text{II}} = 7,5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Задача 5. Константа скорости взаимодействия йодистого пропена с диметиламином в этиловом спирте с образованием йодида четырехзамещенного аммония:  $\text{C}_3\text{H}_5\text{I} + (\text{CH}_3)_2\text{NH} = (\text{CH}_3)_2\text{C}_3\text{H}_5\text{NHI}$  при 60°C составляет  $2,75 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Определите скорость реакции (число молекул, соединяющихся одна с другой) в этих условиях. Вычислите также средний диаметр взаимодействующих молекул, если опытное значение энергии активации было найдено равным  $63053 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$ , а стерический фактор равен  $2,5\cdot 10^{-5}$ .

Молярная масса атомов йода равна  $126,9 \text{ г}$ .

Ответ:  $r = 1,7\cdot 10^{18} \text{ молекул}\cdot\text{см}^{-3}\cdot\text{с}^{-1}$ ;  $d_{1,2} = 7,8 \text{ \AA}$ .

Задача 6. Бимолекулярная реакция в газовой фазе:  $2 \text{ A} \rightarrow \text{B} + \text{C}$  имеет энергию активации, равную  $E_A = 100,42 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ .

Молярная масса и диаметр А, соответственно, равны,  $60 \text{ г}$  и  $3,5\cdot 10^{-8} \text{ см}$ .

Вычислите константу скорости реакции при  $27^\circ\text{C}$ .

Ответ:  $k^{\text{II}} = 2,6\cdot 10^{-7} \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ .

Задача 7. Термическое разложение оксида хлора-1:  $2\text{Cl}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Cl}_2 + \text{O}_2$  протекает как бимолекулярная реакция.

Определите константу скорости этой реакции при  $384 \text{ К}$ , если энергия активации этой реакции  $E_A = 92048 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$ , диаметр оксида хлора равен  $4,8 \text{ \AA}$ . Молярная масса атомов хлора равна  $35,45 \text{ г}$ .

Ответ:  $k^{\text{II}} = 4,7\cdot 10^{-2} \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ .

Задача 8. Термическое разложение уксусного альдегида:

$\text{CH}_3\text{COH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$  при  $800 \text{ К}$  и  $1 \text{ атм}$  протекает как бимолекулярная необратимая реакция. Величина энергии активации этой реакции  $E_A = 190,37 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$ , диаметр ацетальдегида равен  $5\cdot 10^{-8} \text{ см}$ .

Определите скорость этой реакции .

Ответ:  $r = 2,0\cdot 10^{16} \text{ молекул}\cdot\text{см}^{-3}\cdot\text{с}^{-1}$ .

Задача 9. Опытное значение константы скорости образования этана из этилена и водорода:  $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$  при  $787 \text{ К}$  равно  $1,77\cdot 10^{-2} \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ .

Приняв средний диаметр молекул равным  $2,0 \text{ \AA}$ , вычислить опытную энергию активации этой реакции. Стерический множитель  $P = 0,05$ .

Ответ:  $E_A = 181,2\cdot\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ .

Задача 10. Константа скорости реакции взаимодействия бромистого этила с диэтилсульфидом в бензиловом спирте:  $C_2H_5Br + (C_2H_5)_2S = (C_2H_5)_3SBr$  при  $80^\circ C$  составляет  $2,44 \cdot 10^{-4}$  л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>.

Определите скорость реакции (число молекул, соединяющихся одна с другой) в этих условиях. Вычислите также средний диаметр взаимодействующих молекул, если опытное значение энергии активации было найдено равным  $102382$  Дж·моль<sup>-1</sup>.

Молярные массы атомов серы и брома равны, соответственно,  $32,06$  и  $79,904$  г. Реакция протекает с нормальной скоростью.

Ответ:  $r = 1,5 \cdot 10^{16}$  молекул·см<sup>-3</sup>·с<sup>-1</sup>;  $d_{1,2} = 1,7 \text{ \AA}$ .

## § 2. Мономолекулярные реакции.

а). Константа скорости реакции типа:  $A \rightarrow P$ .

Ранее было показано, что при столкновении одинаковых молекул выражение для скорости реакции записывается в виде:

$$r = d^2 n^2 (4\pi RT/M_A)^{1/2} \exp(-E_a/RT). \quad (5a)$$

Учитывая, что мономолекулярные реакции идут через столкновения двух активных молекул, константа скорости таких реакций определяется уравнением:

$$k^I = d^2 n (4\pi RT/M_A)^{1/2} \exp(-E_a/RT) \{c^{-1}\}. \quad (7a)$$

Здесь  $n$  – число молекул в  $1 \text{ см}^3$ , равное:  $n = N_A p/RT$ , где  $p$  дано в атм,  $R = 82 \text{ см}^3 \cdot \text{атм} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$  и  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$  молекул·моль<sup>-1</sup>.

Подставив значение  $n$  в выражение для константы скорости, получаем:

$$k^I = d^2 N_A (p/RT) (4\pi RT/M_A)^{1/2} \exp(-E_a/RT) \{c^{-1}\}. \quad (12)$$

При расчетах численных значений констант скорости по этой формуле следует обратить внимание на различную размерность и, соответственно, различные численные значения газовой постоянной в трех скобках.

Так, в первой скобке  $R = 82 \text{ см}^3 \cdot \text{атм} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ ; во второй скобке  $R = 8,314 \cdot 10^7$  эрг·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>; в третьей скобке  $R = 8,314$  Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>.

Значение  $E_a$ , как и прежде, вычисляют из опытной энергии активации по формуле:

$$E_a = E_A - RT/2.$$

б). Теория Линдемана является основой мономолекулярных реакций и схематически может быть представлена в следующем виде:

1.  $A + A \rightarrow A^* + A, k_1;$
2.  $A^* + A^* \rightarrow A + A, k_2;$
3.  $A^* \rightarrow P, k_3.$

Считая концентрацию  $A^*$  квазистационарной, получим:

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A]^2 - k_2[A^*][A] - k_3[A] = 0, \text{ откуда: } [A^*] = \frac{k_1[A]^2}{k_3 + k_2[A]}$$

Скорость реакции (скорость образования продукта реакции P) будет равна:

$$r = k_3[A^*] = \frac{k_1 k_3 [A]^2}{k_2 [A] + k_3} = \frac{k_1 k_3 / k_2}{1 + k_3 / k_2 [A]} [A] = k_1 [A]. \quad (13)$$

Величину  $k_1$  обычно называют эффективной константой скорости.

При высоких давлениях газа, когда  $k_2[A] \gg k_3$ ,

$$r = k_1 k_3 [A] / k_2 = k_\infty [A], \quad (13a)$$

то есть реакция в этих условиях является истинно мономолекулярной.

В другом крайнем случае, когда давление низкое и  $k_2[A] \ll k_3$ ,

$$r = k_1 [A]^2 = k_{\text{бим}} [A]^2 \quad (13б)$$

и реакция идёт как бимолекулярная.

В промежуточном случае, когда, например  $k_2[A] = k_3$ , находим, что:

$$\frac{k_1}{k_\infty} = \frac{1}{1 + k_3 / k_2 [A]} = \frac{1}{2}. \quad (13в)$$

Давление, отвечающее этому соотношению, называют давлением перехода (от одного порядка к другому) и обозначают как  $p_{1/2} = k_3 / k_2 = k_\infty / k_1$ .

Опыты показывают, что вычисленное значение  $p_{1/2}$  оказывается на несколько порядков больше опытного.

Это связано с тем, что вычисленные значения констант скорости мономолекулярных реакций по теории столкновений на несколько порядков меньше опытных.

Наблюдаемые расхождения объясняются тем, что в расчетах констант скорости (особенно  $k_1$ ) не учитывался вклад энергии внутренних степеней свободы в активацию молекул. По этой причине скорость активации оказывалась слишком низкой, чтобы объяснить наблюдаемую скорость реакции.

Так, для реакции изомеризации цис-бутена-2 в транс-бутен-2 расхождение между опытным и вычисленным значениями давлений перехода составило при 742 К примерно 8 порядков.

в). Теория Хиншельвуда. Согласно этой теории активация молекул А при столкновении идет в узкий интервал энергии ( $\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon$ ) шириной  $d\varepsilon$ . Вероятность накопления критической энергии  $E_0$  за счет поступательных и колебательных степеней свободы равна:

$$z_E/z = \frac{(E_0/RT)^{s-1}}{(s-1)!} e^{-E_0/RT} = A_T e^{-E_0/RT}. \quad (14)$$

Здесь  $(s - 1)$  – число колебательных степеней свободы, равное  $(3n - 6)$  в пределе для нелинейных молекул и  $(3n - 5)$  для линейных молекул, где  $n$  – число атомов в молекуле.

Число  $A_T$  показывает во сколько раз константа скорости увеличивается при учете  $(s - 1)$  колебательных степеней свободы в активации молекул.

В свою очередь энергия  $E_0$  следующим образом связана с опытной энергией активации:

$$E_0 = E_A + (s - 3/2)RT.$$

Так, для реакции с энергией активации  $E_0 = 87,87 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$  при 300 К величина  $A_T$  меняется следующим образом:

$s - 1$	0	1	2	3	4	5	6	7
$A_T$	1,0	35,23	620,5	7287	$6,4\cdot 10^4$	$4,52\cdot 10^5$	$2,66\cdot 10^6$	$1,34\cdot 10^7$

Расчеты давления перехода для упомянутой выше реакции изомеризации цис-бутена-2 показали хорошее согласие с опытным значением при учете 17 колебательных степеней свободы (колебаний) в активации молекулы из 30 имеющихся в ней.

В то же время в широком интервале изменения давлений вычисленная по теории Линдемана – Хиншельвуда зависимость эффективной константы от давления плохо согласуется с опытной.

Причина расхождения обусловлена не учитываемой в теории зависимостью константы  $k_3$  от энергии молекулы.

### Глава III. § 2. Задачи.

Задача 1. Опытное значение константы скорости реакции разложения  $N_2O$ :



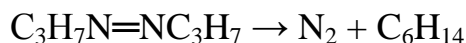
при 1085 К и  $P = 810$  мм рт.ст. равно  $4,7 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ .

Приняв диаметр молекулы  $N_2O$  равным  $3,3 \cdot 10^{-8}$  см, вычислить с помощью теории столкновений энергию активации этой реакции, считая  $A_T = 30$ .

Определите также число колебательных степеней свободы ( $s-1$ ), участвующих в активации молекулы  $N_2O$ .

Ответ:  $E_a = 288,6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ;  $(s-1) = 1$ .

Задача 2. Константа скорости мономолекулярной реакции разложения азоизопропана:



выражается эмпирическим уравнением:  $k = 5,71 \cdot 10^{13} \cdot \exp(-171126 \text{ Дж}/RT) \text{ с}^{-1}$ .

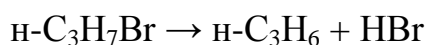
Найти максимально возможное с точки зрения теории столкновений значение предэкспоненциального множителя при 563 К, приняв диаметр молекулы азоизопропана и его концентрацию равными, соответственно,  $5 \text{ \AA}$  и  $4,464 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ . Сравните полученное значение с опытным.

Определите также число колебательных степеней свободы ( $s-1$ ), участвующих в активации молекул азоизопропана.



Ответ:  $z'_{on}/z_0 = 1,2 \cdot 10^4$ ;  $(s-1) = 3$ .

Задача 3. Блэди и Мерфи установили, что пиролиз нормального пропилбромиды:

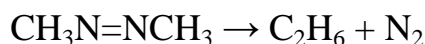


в газовой фазе идет как мономолекулярная реакция со значением константы скорости  $k^I = 1,126 \text{ с}^{-1}$  при 855 К и 1 атм.

Определите число колебательных степеней свободы  $(s-1)$ , участвующих в активации молекул н-пропилбромиды, если опытная энергия активации реакции равна  $214,22 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ , а диаметр молекулы равен  $5,0 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ . ( $M_{\text{Br}} = 80$ ).

Ответ:  $E_a = 210,7 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ;  $(s-1) = 3$ .

Задача 4. Опытное значение энергии активации реакции разложения азометана:



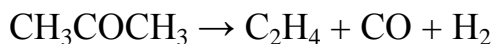
равно  $219,41 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ .

Приняв диаметр молекулы азометана равным  $3,98 \text{ \AA}$ , вычислите константу скорости реакции при  $330^\circ\text{C}$  и 487 мм рт.ст. и сравните с опытной величиной  $k^I = 2,96 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ .

Определите также число колебательных степеней свободы  $(s-1)$ , участвующих в активации молекул азометана.

Ответ:  $k^I = 2,1 \cdot 10^{-10} \text{ с}^{-1}$ ;  $(s-1) = 6$ .

Задача 5. Опытная константа скорости разложения ацетона:



при 835 К и 1 атм найдена равной  $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ .

Вычислите диаметр молекулы ацетона, если известно, что опытное значение энергии активации равно  $286,60 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ , а рассчитанная по теории столкновений константа скорости в  $2,88 \cdot 10^5$  раз меньше опытной.

Определите также число колебательных степеней свободы  $(s-1)$ , участвующих в активации молекул ацетона.

Ответ:  $d = 5,0 \text{ \AA}$ ;  $(s-1) = 4$ .

Задача 6. Опытное значение константы скорости реакции разложения диметилового эфира:



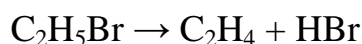
при 504°C и 550 мм рт.ст. найдено равным  $5,4 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ .

Приняв диаметр молекулы эфира равным  $4,5 \text{ \AA}$  определите истинную энергию активации, учитывая, что вычисленная по теории столкновений константа скорости в  $4,3 \cdot 10^4$  раз меньше опытной.

Найдите также число колебательных степеней свободы ( $s-1$ ), участвующих в активации молекул эфира.

Ответ:  $E_a = 255,3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ;  $(s-1) = 3$ .

Задача 7. Пиролиз этилбромида:



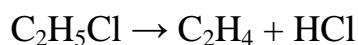
при 833 К и 1 атм идет с опытными значениями: константы скорости

$k^I = 0,141 \text{ с}^{-1}$  и энергии активации  $E_A = 219,24 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ .

Определите число колебательных степеней свободы ( $s - 1$ ), участвующих в активации молекул этилбромида, имеющих диаметр  $d = 5,0 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ . ( $M_{\text{Br}} = 80$ ).

Ответ:  $k^I = 5,8 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ ;  $(s-1) = 3$ .

Задача 8. Вычислите максимальную скорость мономолекулярной реакции распада этилхлорида:



при 750 К и 1 атм, если опытная энергия активации реакции

$E_A = 254,39 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ , диаметр молекул этилхлорида равен  $4,5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$

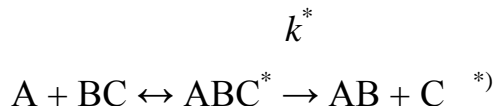
и  $(s-1) = 5$ . ( $M_{\text{Cl}} = 35,5$ ).

Ответ:  $r = 6,0 \cdot 10^{16} \text{ молекул}\cdot\text{см}^{-3}\cdot\text{с}^{-1}$ .

## Глава IV. Теория активированного комплекса.

### § 1. Статистический расчет константы скорости реакции.

Для реакции:



согласно основному постулату химической кинетики выражение для скорости реакции запишем в виде:  $r = k^{\text{II}} c_{ACBC} = k^* c_{ABC^*}$ . (1)

Константа скорости распада активированного комплекса равна:

$$k^* = \frac{1}{\tau^*} = \frac{x}{\delta} = \left(\frac{kT}{2\pi m^*}\right)^{1/2} \cdot \frac{1}{\delta}. \quad (2)$$

Константа скорости реакции будет равна:

$$k^{\text{II}} = \frac{c_{ABC^*}}{c_{ACBC}} \left(\frac{kT}{2\pi m^*}\right)^{1/2} \cdot \frac{1}{\delta} = K_C \cdot \left(\frac{kT}{2\pi m^*}\right)^{1/2} \frac{1}{\delta}. \quad (3)$$

При расчете константы равновесия через молекулярные суммы по состояниям следует учесть, что в поступательную сумму активированного комплекса не входит сумма по состояниям одномерного движения вдоль координаты реакции. Вследствие этого запишем:

$$K_C = K_C^* \cdot Q_{\text{ном}(1)}^* = K_C^{\ddagger} \left(\frac{2\pi m^* kT}{h^2}\right)^{1/2} \delta.$$

Уравнение для расчета константы скорости приобретет вид:

$$k^{\text{II}} = K_C^* \left(\frac{2\pi m^* kT}{h^2}\right)^{1/2} \delta \left(\frac{kT}{2\pi m^*}\right)^{1/2} \frac{1}{\delta} = \frac{kT}{h} K_C^* \quad (4)$$

---

\*)Здесь и в дальнейшем тексте «Сборника задач по химической кинетике» и «Решений к задачам по химической кинетике» все величины, относящиеся к активированным комплексам, обозначаются звездочкой в правом углу соответствующей величины.

Выражая константу равновесия через молекулярные суммы по состояниям ( $Q_i$ ), получим основное уравнение для расчета константы скорости реакции:

$$k^{\text{II}} = \frac{kT}{h} \frac{Q^*}{Q_A Q_{BC}} e^{-E_A/RT}, \quad (5)$$

где  $Q = Q_{\text{эл}} Q_{\text{пост}} Q_{\text{вр}} Q_{\text{кол}}$ . В свою очередь:

$$Q_{\text{эл}} = g_0 + g_1 e^{-\varepsilon_1/kT} + g_2 e^{-\varepsilon_2/kT} + \dots, (\varepsilon_i = hc\omega_i); \quad (6)$$

$$Q_{\text{пост}} = \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2}; \quad (7)$$

Для линейного активированного комплекса имеем:

$$Q_{\text{вр}(2\text{ат})} = Q_{\text{вр}(лин,3\text{ат})} = \frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2} = \frac{kT}{\sigma hc B_e}; \quad (8)$$

$$Q_{\text{кол}(3\text{ат},лин)}^* = \prod_i \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{hc\omega_i^*}{kT}\right) \right\}^{-(3n-6)}. \quad (9)$$

Для данной реакции:  $Q_{\text{кол}}^* = \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{hc\omega_s^*}{kT}\right) \right\}^{-1} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{hc\omega_d^*}{kT}\right) \right\}^{-2}$ , где

индексы  $s$  и  $d$  относятся к валентному и деформационному колебаниям активированного комплекса.

После подстановки значений сумм в основное уравнение для расчета константы скорости реакции с образованием линейного активированного комплекса получим:

$$k^{\text{II}} = \kappa \frac{g_{ABC^*}}{g_A g_{BC}} \frac{h^2 N_A^{3/2}}{(8\pi^3 k)^{1/2}} \frac{1}{T^{1/2}} \left( \frac{M^*}{M_A M_{BC}} \right)^{3/2} \frac{B_{e,BC} \cdot \sigma_{BC}}{B_{e,ABC^*} \sigma_{ABC^*}} \times \\ \times \frac{\{1 - \exp(-hc\omega_{BC}/kT)\}}{\{1 - \exp(-hc\omega_s^*/kT)\} \{1 - \exp(-hc\omega_d^*/kT)\}^{-2}} \cdot e^{-E_a/RT} \quad (10)$$

Расчеты можно облегчить, если учесть, что дробь:  $\frac{h^2 N_A^{3/2}}{(8\pi^3 k)^{1/2}} = 1,109 \cdot 10^{-10}$ ,

$\frac{hc}{k} = 1,438 \text{ см} \cdot \text{К}^{-1}$  и  $Q_{\text{кол}(1)} \approx 1$ , когда  $\frac{\omega_i}{T} \geq 3$ .

Если же трехатомный комплекс – нелинейный, то его вращательная сумма по состояниям оказывается равной:

$$Q_{вр(Зат, нелин)}^* = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \cdot \left(\frac{kT}{hc}\right)^{3/2} (A \cdot B \cdot C)^{1/2}, \quad (11)$$

где  $A$ ,  $B$  и  $C$  – вращательные постоянные для асимметричного волчка.

Поскольку число колебаний в таком комплексе будет равно 2, его колебательная сумма по состояниям запишется в виде:

$$Q_{кол(Зат, нелин)}^* = \{1 - \exp(-hc\omega_s/kT)\}^{-1} \{1 - \exp(-hc\omega_d/kT)\}^{-1} \quad (12)$$

Выражение для константы скорости в этом случае будет иметь вид:

$$k^{II} = \kappa \frac{g_{ABC}^*}{g_A g_{BC}} \left(\frac{h^3 N_A^3}{8\pi^2 c}\right)^{1/2} \left(\frac{M^*}{M_A M_{BC}}\right)^{3/2} \frac{B_{e,BC} \cdot \sigma_{BC}}{(A \cdot B \cdot C)^{1/2} \cdot \sigma_{ABC}^*} \times \\ \times \frac{\{1 - \exp(-hc\omega_{BC}/kT)\}}{\{1 - \exp(-hc\omega_s^*/kT)\} \{1 - \exp(-hc\omega_d^*/kT)\}} e^{-E_0/RT}. \quad (13)$$

В этом выражении дробь  $\left(\frac{h^3 N_A^3}{8\pi^2 c}\right)^{1/2}$  в системе CGSE равна  $1,64 \cdot 10^{-10}$ .

Остальные величины вычисляются в таких же единицах, как и в выражении (10) для линейного активированного комплекса.

## § 2. Соотношения между энергиями $E_A$ и $E_0$ в различных реакциях.

а).  $ABC \leftrightarrow ABC^* \rightarrow P$ , ( $P$  – продукты реакции);  $k^I = AT \exp(-E_0/RT)$ ;  $E_0 = E_A - RT$ .

б).  $A + B \leftrightarrow AB^* \rightarrow AB$ ;  $k^{II} = AT^{1/2} \exp(-E_0/RT)$ ;  $E_0 = E_A - RT/2$ .

в).  $A + BC \leftrightarrow ABC^* \rightarrow AB + C$ ;  $k^{II} = AT^{1/2} \exp(-E_0/RT)$ ;  $E_0 = E_A + RT/2$ .

с).  $AB + CD \leftrightarrow ABCD^* \rightarrow AC + BD$ ;  $k^{II} = AT \exp(-E_0/RT)$ ;  $E_0 = E_A + RT$

д).  $A_m + B_n \leftrightarrow A_m B_n^* \rightarrow A_p B_q + A_{m-p} B_{n-q}$ ;  $k^{II} = AT^2 \exp(-E_0/RT)$ ;  $E_0 = E_A + 2RT$ .

е).  $2AB + C_2 \begin{array}{l} \xrightarrow{ABC^*} \\ \xleftrightarrow{ABC^*} \end{array} \rightarrow 2ABC$ ;  $k^{III} = AT^3 \exp(-E_0/RT)$  при учете внутреннего

вращения. Тогда:

$$E_0 = E_A + 3RT.$$

Если же внутреннее вращение не учитывать, то для той же реакции:

$$k^{\text{III}} = AT^{7/2} \exp(-E_0/RT) \text{ и } E_0 = E_A + 7/2RT.$$

Ниже приведены две таблицы свойств исходных веществ и активированных комплексов, необходимые для расчета констант скоростей реакций в задачах студентов.

§ 3,а). *Таблица молекулярных постоянных веществ, используемых при решении задач.*

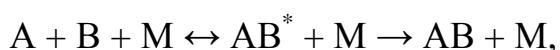
Свой- ства	$M,$	$r_e, \text{Å}$	$\sigma$	$g_{0, \text{эл}}$	$g_{1, \text{эл}}$	$\omega_{1, \text{эл}},$ $\text{см}^{-1}$	$g_{2, \text{эл}}$	$\omega_{2, \text{эл}},$ $\text{см}^{-1}$	$\omega_{e, \text{кол}},$ $\text{см}^{-1}$	$B_e,$ $\text{см}^{-1}$	$I \cdot 10^{40},$ $\text{г} \cdot \text{см}^2$
Веще- ства	$\frac{z}{\text{моль}}$										
H	1	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-
D	2	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-
O	16	-	-	5	3	158,3	1	227,0	-	-	-
F	19	-	-	4	2	404,3	-	-	-	-	-
S	32	-	-	5	3	396	1	573,1	-	-	-
Cl	35,5	-	-	4	2	882,4	-	-	-	-	-
H <sub>2</sub>	2	0,74	2	1	-	-	-	-	4400,4	60,864	0,460
HD	3	0,74	1	1	-	-	-	-	3812,9	45,663	0,613
D <sub>2</sub>	4	0,74	2	1	-	-	-	-	3115,8	30,439	0,919
OH	17	0,97	1	2	-	-	-	-	3737,9	18,895	1,481
HF	20	0,92	1	1	-	-	-	-	4138,7	20,956	1,335
CO	28	1,13	1	1	-	-	-	-	2169,8	1,930	14,50
O <sub>2</sub>	32	1,21	2	3	-	-	-	-	1580,2	1,446	19,35
HS	33	1,34	1	2	-	-	-	-	2712,9	9,596	2,916
HCl	36,5	1,28	1	1	-	-	-	-	2991,0	10,590	2,642

§ 3,б). Таблица молекулярных постоянных активированных комплексов.

Св-ва	$M$ , г/моль	$r_e$ , Å	$\sigma$	$g_{0,}$ эл	$\omega_s$ , см <sup>-1</sup>	$\omega_d$ , см <sup>-1</sup>	$A$ , см <sup>-1</sup>	$B$ , см <sup>-1</sup>	$C$ , см <sup>-1</sup>	$I \cdot 10^{40}$ , г·см <sup>2</sup>
HDD	5	0,93	1	1	1735	972 (2)	-	6,96	-	4,02
HNO	18	0,92 (HN), 1,24 (OH)	2	1	1577	514	27,87	14,52	9,28	-
HHF	21	0,95 (HN), 1,2 (HF)	2	1	3870	479 (2)	-	2,405	-	11,63
HO <sub>2</sub>	33	1,0 (HO), 1,4 (OO)	1	2	1500	360	20,36	0,936	1,06	-
HHS	34	1,1 (HN), 1,4 (HS)	2	1	1420	320	10,36	1,847	4,73	-
HNCl	37,5	0,99 (HN), 1,4 (HCl)	2	1	1357	707 (2)	-	2,312	-	12,10
CO <sub>2</sub>	44	1,20	2	1	1600	200 (2)	-	0,366	-	76,5

§ 4. Оценка стерических множителей из отношений сумм по состояниям.

Рассмотрим сначала реакцию между двумя атомами:



где  $M$  – « третье тело», отводящее избыток энергии, но не участвующее в стехиометрии реакции. В теории столкновений принимается, что для реакций такого типа стерический множитель  $P$  равен единице.

Для оценки стерического множителя из отношений сумм по состояниям запишем сначала выражение для частоты столкновений  $z_0$  в теории активированного комплекса с учетом  $P$ :

$$\begin{aligned}
 P_{z_{0,TAK}} &= \kappa \frac{kT}{h} \frac{Q_{AB}^*}{Q_A Q_B} \approx \kappa \frac{kT}{h} \cdot \frac{Q_{вр(2)}}{Q_{пост(3)}} = \kappa \frac{kT}{h} \frac{8\pi^2 I kT}{h^2} \left( \frac{h^2}{2\pi m kT} \right)^{3/2} = \\
 &= \kappa \left( \frac{8\pi kT}{m} \right)^{1/2} a^2. \tag{14}
 \end{aligned}$$

В этом выражении  $\kappa$  – так называемый трансмиссионный множитель, принимаемый обычно равным единице,  $m$  – масса одного из реагирующих атомов и  $a$  – расстояние между атомами в молекуле активированного комплекса.

С другой стороны в теории столкновений частота столкновений в данной реакции:

$$z_{0,TAC} = \left( \frac{8\pi kT}{m} \right)^{1/2} d^2_{1,2}. \tag{15}$$

Здесь  $\mu$  – приведенная масса реагирующих атомов, а  $d$  – расстояние между атомами в молекуле АВ.

Таким образом, сопоставление двух последних выражений приводит нас к заключению о том, что в теории активированного комплекса стерический множитель равен единице, когда отношение сумм по состояниям равно:

$$Q_{вр(2)} / Q_{пост(3)}.$$

Во всех других случаях (реакциях) стерический множитель равен получаемому при расчетах частот столкновений отношению сумм по состояниям, деленному на вышеприведенное отношение  $Q_{вр(2)} / Q_{пост(3)}$ , при котором  $P = 1$ .

Так, для реакции:  $A + BC \leftrightarrow ABC^* \rightarrow AB + C$ , при линейном активированном комплексе,

$$P = \frac{Q_{кол(2)}}{Q_{пост(3)}} \cdot \frac{Q_{вр(2)}}{Q_{пост(3)}} = \frac{Q_{кол(2)}}{Q_{вр(2)}} \approx 10^{-2} - 10^{-4}.$$

Если комплекс нелинейный, то

$$P = \frac{Q_{вр} Q_{кол}}{Q_{пост(3)}} \cdot \frac{Q_{вр(2)}}{Q_{пост(3)}} = \frac{Q_{кол}}{Q_{вр}} \approx 10^{-1} - 10^{-2}.$$

В более сложных реакциях, в которых комплексы - нелинейные, оценка  $P$  приводит к следующим результатам:



а). В реакции  $AB + CD \leftrightarrow ABCD^* \rightarrow AC + BD$ :

$$P = \frac{Q_{\text{пост}}(3)Q_{\text{вр}}(3)Q_{\text{кол}}(5)}{Q_{\text{пост}}(6)Q_{\text{вр}}(4)Q_{\text{кол}}(2)} \cdot \frac{Q_{\text{вр}}(2)}{Q_{\text{пост}}(3)} = \frac{Q_{\text{кол}}(3)}{Q_{\text{вр}}(3)} = 10^{-3} \div 10^{-6}.$$

б). В реакции  $ABC \leftrightarrow ABC^* \rightarrow AB + C$ :

$$P = \frac{1}{Q_{\text{кол}}} / \frac{Q_{\text{вр}}(2)}{Q_{\text{пост}}(3)} = \frac{Q_{\text{пост}}(3)}{Q_{\text{вр}}Q_{\text{кол}}} \gg 1.$$

### § 5. Изотопные эффекты в скоростях реакций.

Рассмотрим это на примере разрыва связи в радикалах СН и CD:



Для колебательных частот СН и CD, равных соответственно 2861,4 и 2099,0  $\text{см}^{-1}$  даже при температуре 1000К значения колебательных сумм по состояниям близки к единице. Вследствие этого отношение констант скорости сведется к соотношению:

$$\frac{k_H}{k_D} \approx \exp\left\{-\frac{hc}{2kT}(\omega_{CD} - \omega_{CH})\right\} \quad (16)$$

и будет приблизительно равно:  $\frac{k_H}{k_D} \approx \exp\left\{\frac{1,438}{2000} \cdot (2861,4 - 2099,0)\right\} = 1,73.$

При 300 К это отношение равно 6,23.

В качестве второго примера рассмотрим реакции изотопного замещения типа:



при 1000 К, если  $\omega_{OH}^* = 3737 \text{ см}^{-1}$ , а  $\omega_{OD}^* = 2720 \text{ см}^{-1}$ ,  $\omega_{H_2}^* = 4400,4 \text{ см}^{-1}$ ,

$$\omega_{D_2}^* = 3115,8 \text{ см}^{-1}.$$

Отношение констант будет равно:

$$\frac{k_H}{k_D} = \left(\frac{M_{D_2}}{M_{H_2}}\right)^{3/2} \cdot \exp\left\{\frac{hc}{2k}(\omega_{H_2} - \omega_{D_2})/T\right\}. \quad (17)$$

Это отношение равно:  $\frac{k_H}{k_D} = 2^{3/2} \exp(0,719 \cdot 1284,6/1000) = 2,828 \cdot 2,519 = 7,125$ .

Как и в предыдущем примере, в расчетах не учитывались  $\omega_i^*$  и отношение колебательных сумм по состояниям.

#### Глава IV. §§ 1,3. Задачи.

Задача 1. Квантовомеханический (априорный) расчет ППЭ системы:



с образованием линейного активированного комплекса дал следующие параметры точки перевала:  $r_{\text{HH}} = 0,99 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{HCl}} = 1,4 \text{ \AA}$ , частоту валентного колебания комплекса  $\text{ClHH}^\ddagger$ :  $\omega_s = 1357 \text{ см}^{-1}$ , частоту его дважды вырожденного деформационного колебания:  $\omega_d = 707 \text{ см}^{-1}(2)$ , вращательную постоянную комплекса:  $B_e = 2,312 \text{ см}^{-1}$ ,  $\sigma = 2$ ,  $g_0 = 1$ , высоту барьера:  $\Delta E = 32,09 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ .

Опытные значения равновесного межъядерного расстояния и частоты колебания молекулы  $\text{H}_2$  составляют:  $0,74 \text{ \AA}$  и  $4400,4 \text{ см}^{-1}$ , её вращательная постоянная равна:  $B_e = 60,864 \text{ см}^{-1}$ ,  $\sigma = 2$ , а  $g_0 = 1$ . Для атома хлора известно, что его  $g_0 \approx 4$ , а  $M_{\text{Cl}} = 35,45$ .

Используя уравнение(10) для статистического расчета константы скорости реакции, определите её значение при 298 К.

Ответ:  $k^{\text{II}} = 2,5 \cdot 10^7 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Задача 2. Квантовомеханический (априорный) расчет ППЭ системы:



с образованием линейного активированного комплекса дал следующие параметры точки перевала:  $r_{\text{HD}} = r_{\text{DD}} = 0,93 \text{ \AA}$ , частоту валентного колебания комплекса  $\text{HDD}^\ddagger$ :  $\omega_s = 1735 \text{ см}^{-1}$ , частоту дважды вырожденного деформационного колебания:  $\omega_d = 972 \text{ см}^{-1}(2)$ , вращательную постоянную:  $B_e = 6,96 \text{ см}^{-1}$ ,  $\sigma = 1$ ,  $g_0 = 1$ , высоту барьера:  $\Delta E = 41,0 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ .

Опытные значения  $r_e$  и  $\omega_e$  молекулы  $\text{D}_2$  составляют, соответственно,  $0,74 \text{ \AA}$  и  $3115,8 \text{ см}^{-1}$ , её вращательная постоянная:  $B_e = 30,439 \text{ см}^{-1}$ ,  $\sigma = 2$  и  $g_0 = 1$ . Для атома водорода известно, что его  $g_0 = 2$ .

Используя уравнение (10) для статистического расчета константы скорости реакции, определите её значение при 800 К.

Ответ:  $k^{\text{II}} = 4,7 \cdot 10^9 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Задача 3. Квантовомеханический (априорный) расчет ППЭ системы:



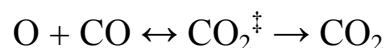
с образованием линейного активированного комплекса дал следующие параметры точки перевала:  $r_{\text{HF}} = 1,54 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{HH}} = 0,765 \text{ \AA}$ , частоту валентного колебания комплекса  $\text{HNF}^{\ddagger}$ :  $\omega_s = 3870 \text{ см}^{-1}$ , частоту дважды вырожденного деформационного колебания:  $\omega_d = 479 \text{ см}^{-1}$  (2), его вращательную постоянную:  $B_e = 2,405 \text{ см}^{-1}$ ,  $\sigma = 2$ ,  $g_0 = 1$  и высоту барьера  $\Delta E = 10 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

Опытные значения  $r_e$  и  $\omega_e$  молекулы HF составляют, соответственно,  $0,917 \text{ \AA}$  и  $4138,7 \text{ см}^{-1}$ , её вращательная постоянная:  $B_e = 20,956 \text{ см}^{-1}$ ,  $\sigma = 1$  и  $g_0 = 1$ . Для H - атома  $g_0 = 2$ .

Используя уравнение (10) для статистического расчета константы скорости, определите её значение при 298°К.

Ответ:  $k^{\text{II}} = 3,7 \cdot 10^{12} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Задача 4. Квантовомеханический (априорный) расчет ППЭ системы:



с образованием линейного активированного комплекса дал следующие параметры точки перевала:  $r_{\text{CO}} = 1,20 \text{ \AA}$ , частоту валентного колебания комплекса  $\text{OCO}^{\ddagger}$ :  $\omega_s = 1600 \text{ см}^{-1}$ , частоту дважды вырожденного деформационного колебания:  $\omega_d = 200 \text{ см}^{-1}$  (2), вращательную постоянную:  $B_e = 0,366 \text{ см}^{-1}$ ,  $\sigma = 2$ ,  $g_0 = 1$  и высоту барьера:  $\Delta E = 83,68 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

Опытные значения равновесного межъядерного расстояния и частоты колебания молекулы CO составляют:  $1,128 \text{ \AA}$  и  $2169,8 \text{ см}^{-1}$ , её вращательная постоянная равна:  $B_e = 1,931 \text{ см}^{-1}$ ,  $\sigma = 1$ , а  $g_0 = 1$ . Для атома кислорода известно, что его  $g_0 = 5$ .

Используя уравнение (10) для статистического расчета константы скорости реакции, определите её значение при 800 К.

Ответ:  $k^{\text{II}} = 1,5 \cdot 10^6 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Задача 5. Квантовомеханический (априорный) расчет ППЭ системы:



с образованием линейного активированного комплекса дал следующие параметры точки перевала:  $r_{\text{HCl}} = 1,40 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{HH}} = 0,99 \text{ \AA}$ , частоту валентного колебания комплекса  $\text{HHCl}^\ddagger$ :  $\omega_s = 1357 \text{ см}^{-1}$ , частоту дважды вырожденного деформационного колебания:  $\omega_d = 707 \text{ см}^{-1}$  (2), его вращательную постоянную:  $B_e = 2,312 \text{ см}^{-1}$ ,  $\sigma = 2$ ,  $g_0 = 1$  и высоту барьера:  $\Delta E = 18,83 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ .

Опытные значения  $r_e$  и  $\omega_e$  молекулы  $\text{HCl}$  составляют, соответственно,  $1,275 \text{ \AA}$  и  $2991 \text{ см}^{-1}$ , а её вращательная постоянная  $B_e$  равна  $10,593 \text{ см}^{-1}$ ,  $\sigma = 1$  и  $g_0 = 1$ . Для атома водорода известно, что его  $g_0 = 2$ .

Используя уравнение (10) для статистического расчета константы скорости реакции, определите её значение при  $800 \text{ K}$ .

Ответ:  $k^{\text{II}} = 3,5 \cdot 10^{11} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Задача 6. Квантовомеханический (априорный) расчет ППЭ системы:



с образованием линейного активированного комплекса дал следующие параметры точки перевала:  $r_{\text{HF}} = 1,20 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{HH}} = 0,95 \text{ \AA}$ , частоту валентного колебания комплекса  $\text{FHH}^\ddagger$ :  $\omega_s = 3870 \text{ см}^{-1}$ , частоту дважды вырожденного деформационного колебания:  $\omega_d = 479 \text{ см}^{-1}$  (2), вращательную постоянную:  $B_e = 2,405 \text{ см}^{-1}$ ,  $\sigma = 2$ ,  $g_0 = 2$  и высоту барьера  $\Delta E = 20,97 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ .

Экспериментальные значения  $r_e$  и  $\omega_e$  молекулы водорода равны, соответственно,  $0,742 \text{ \AA}$  и  $4407 \text{ см}^{-1}$ , её вращательная постоянная  $B_e$  равна  $60,864 \text{ см}^{-1}$ ,  $\sigma = 2$ , а  $g_0 = 2$ . Для атома фтора известно, что его  $g_0 = 4$ .

Используя уравнение (10) для статистического расчета константы скорости реакции, определите её значение при  $800 \text{ K}$ .

Ответ:  $k^{\text{II}} = 7,9 \cdot 10^{11} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Задача 7. Квантовомеханический (априорный) расчет ППЭ системы:



с образованием нелинейного активированного комплекса дал следующие параметры точки перевала:  $r_{\text{OH}} = 1,0 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{OO}} = 1,4 \text{ \AA}$ , частоту валентного колебания комплекса  $\text{HO}\ddot{\text{O}}^\ddagger$ :  $\omega_s = 1500 \text{ см}^{-1}$ , частоту его деформационного колебания:  $\omega_d = 360 \text{ см}^{-1}$ , вращательные постоянные  $A$ ,  $B$  и  $C$ , равные соответственно: 20,36, 0,936 и  $1,06 \text{ см}^{-1}$ ,  $\sigma = 1$ ,  $g_0 = 2$  и высоту барьера:  $\Delta E = 62,76 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ .

Экспериментальные значения  $r_{\text{OO}}$  и  $\omega_e$  в молекуле  $\text{O}_2$  составляют  $1,21 \text{ \AA}$  и  $1580,2 \text{ см}^{-1}$ , вращательная постоянная  $B_e = 1,446 \text{ см}^{-1}$ ,  $\sigma = 2$ , а  $g_0 = 3$ . Для атома водорода:  $g_0 = 2$ .

Используя уравнение (13) для статистического расчета константы скорости реакции, определите её значение при 800 К.

Ответ:  $k^{\text{II}} = 1,9 \cdot 10^9 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Задача 8. Квантовомеханический (априорный) расчет ППЭ системы:



с образованием нелинейного активированного комплекса дал следующие параметры точки перевала:  $r_{\text{HH}} = 1,1 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{HS}} = 1,4 \text{ \AA}$ , частоту валентного колебания комплекса  $\text{HHS}^\ddagger$ :  $\omega_s = 1420 \text{ см}^{-1}$ , частоту его деформационного колебания:  $\omega_d = 320 \text{ см}^{-1}$ , вращательные постоянные  $A$ ,  $B$  и  $C$ , равные соответственно: 10,36, 1,847 и  $4,73 \text{ см}^{-1}$ ,  $\sigma = 2$ ,  $g_0 = 1$  и высоту барьера:  $\Delta E = 15,48 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ .

Экспериментальные значения  $r_e$  и  $\omega_e$  молекулы  $\text{HS}$  составляют:  $1,34 \text{ \AA}$  и  $2712,9 \text{ см}^{-1}$ , её вращательная постоянная равна:  $B_e = 9,596 \text{ см}^{-1}$ ,  $\sigma = 1$ , а  $g_0 = 2$ . Для атома водорода известно, что его  $g_0 = 2$ . Молекулярная масса атомов серы равна 32,06.

Используя уравнение (13) для статистического расчета константы скорости реакции, определите её значение при 800 К.

Ответ:  $k^{\text{II}} = 3,1 \cdot 10^{12} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Задача 9. Квантовомеханический (априорный) расчет ППЭ системы:



с образованием нелинейного активированного комплекса дал следующие параметры точки перевала:  $r_{\text{HH}} = 0,92 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{OH}} = 1,24 \text{ \AA}$ , частоту валентного колебания комплекса  $\text{OH}_2^\ddagger$ :  $\omega_s = 1577 \text{ см}^{-1}$ , его частоту деформационного колебания:  $\omega_d = 514 \text{ см}^{-1}$ , вращательные постоянные, равные соответственно: 27,87, 14,52 и  $9,28 \text{ см}^{-1}$ ,  $\sigma = 2$ ,  $g_0 = 1$ , высоту барьера:  $\Delta E = 52,3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}$ .

Экспериментальные значения  $r_e$  и  $\omega_e$  молекулы  $\text{H}_2$  составляют, соответственно,  $0,74 \text{ \AA}$  и  $4401 \text{ см}^{-1}$ , её  $B_e = 60,864 \text{ см}^{-1}$ ,  $\sigma = 2$ , а  $g_0 = 1$ . Для атома кислорода известно, что его  $g_0 = 5$ .

Используя уравнение (13) для статистического расчета константы скорости реакции, определите её значение при  $800 \text{ К}$ .

Ответ:  $k^{\text{II}} = 5,3 \cdot 10^9 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

### § 6. Термодинамический аспект теории активированного комплекса.

Запишем общее выражение для константы скорости реакции:

$$k = \kappa \frac{kT}{h} K_c^*$$

Здесь  $K_c^* = e^{-\Delta G^*/RT} = e^{-\Delta H^*/RT} \cdot e^{\Delta S_c^*/R}$  и, соответственно,

$$k = \kappa \frac{kT}{h} e^{-\Delta H^*/RT} e^{\Delta S_c^*/R} \quad (18)$$

Однако для расчета константы скорости из таблиц берут обычно значения энтропий веществ, стандартизованные по давлению, в связи с чем приходится переходить от величин  $\Delta S_c^*$  к величинам  $\Delta S_p^*$ . В применении к газовым реакциям будет иметь место соотношение:

$$\Delta S_c^* = \Delta S_p^* - \Delta n^* R \ln RT = \Delta S_p^* - (1-x)R \ln RT, \quad (19)$$

откуда  $e^{\Delta S_c^*/R} = e^{\Delta S_p^*} \cdot (RT)^{x-1}$ .

В таблицах нет также и энтальпии образования молекул активированных комплексов, вследствие чего вместо энтальпии активации при расчетах констант скорости приходится пользоваться опытными Аррениусовскими энергиями активации. Чтобы найти связь между этими величинами, прологарифмируем выражение для константы скорости:

$\ln k = \ln\left(\frac{\kappa}{h}\right) + \ln T + \ln K_c^*$  и затем продифференцируем его по температуре:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2} = \frac{1}{T} + \frac{d \ln K_c^*}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta U^*}{RT^2}$$

Из этого уравнения следует, что

$$\Delta U^* = E_A - RT = \Delta H^* - p\Delta V^* = \Delta H^* - \Delta n \cdot RT = \Delta H^* - (1-x)RT,$$

где  $x$  – число реагентов. Поэтому  $\Delta H^* = E_A + (1-x)RT - RT = E_A - xRT$ , а окончательное выражение для расчета константы скорости приобретает вид:

$$k = \kappa \frac{kT}{h} e^x (RT)^{x-1} e^{\Delta S_p^*} e^{-E_A/RT}. \quad (20)$$

Как видно из этого выражения, значение константы скорости зависит от величины газовой постоянной в скобках. Так, например, если константа скорости реакции второго порядка выражена в  $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $R$  принимается равной 82. Если же константа скорости выражена в  $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ , газовая постоянная в скобках принимает значение 0,082.

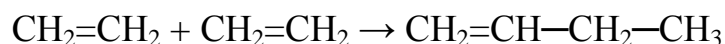
Для реакций между конденсированными веществами и для мономолекулярных газовых реакций, когда  $\Delta H = \Delta U$  и  $\Delta S_c = \Delta S_p$ , выражение для расчета константы скорости упрощается до вида:

$$k = \kappa \frac{kT}{h} e \cdot e^{\Delta S_p^*} e^{-E_A/RT}. \quad (21)$$

Размерность константы в этом случае определяется только временными единицами.

## Глава IV. §6. Задачи.

Задача 1. Определить константу скорости димеризации этилена:

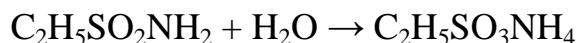


при 600 К, если опытная энергия активации равна 146,44 кДж·моль<sup>-1</sup>, а стандартные энтропии этилена и активированного комплекса, соответствующие поступательному, вращательному и колебательному движению, ( $S_i^\circ$ , Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>), приведены в таблице.

Вещества	$S^\circ_{\text{пост}}$	$S^\circ_{\text{вр}}$	$S^\circ_{\text{кол}}$
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	151,45	66,55	2,75
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> <sup>‡</sup>	160,2	136,8	18,4

Ответ:  $k^{\text{II}} = 0,2 \cdot \text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Задача 2. Константа скорости гидролиза амида этилсульфоуксусной кислоты:



при 90°С равна 1,16·10<sup>-3</sup> л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>, а опытная энергия активации равна:

$E_A = 127,61$  кДж·моль<sup>-1</sup>. Найти значения  $\Delta A^*$ ,  $\Delta H^*$  и  $\Delta S^*$  реакции.

Ответ:  $\Delta A^* = 109,9$  кДж·моль<sup>-1</sup>,  $\Delta H^* = 124,6$  кДж·моль<sup>-1</sup>,

$\Delta S^* = 40,4$  Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>.

Задача 3. Димеризация бутадиена приводит к образованию 3-винилциклогексена:



Значения составляющих стандартной энтропии бутадиена и активированного комплекса ( $S^\circ$ , Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>) даны в таблице.

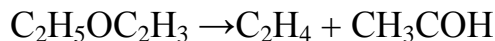
Вещества	$S^\circ_{\text{пост}}$	$S^\circ_{\text{вр}}$	$S^\circ_{\text{кол}}$
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	169,85	135,55	66,10
C <sub>8</sub> H <sub>12</sub>	182,80	215,10	184,10



Определите константу скорости реакции при 600 К, если опытная энергия активации  $E_A$  равна  $99,12 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ .

Ответ:  $k^{\text{II}} = 41,8 \text{ см}^3\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ .

Задача 4. Для разложения винилэтилэфира на этилен и ацетальдегид:



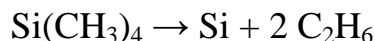
уравнение зависимости константы скорости реакции от температуры имеет вид:

$$k^{\text{I}} = 2,7\cdot 10^{11}\cdot \exp(-183260/RT) \text{ с}^{-1} \quad (E_A \text{ выражена в Дж}\cdot\text{моль}^{-1}).$$

Определите значение  $k^{\text{I}}$  и энтропию активации реакции при  $530^\circ\text{C}$ .

Ответ:  $k^{\text{I}} = 0,3 \text{ с}^{-1}$ ,  $\Delta S^* = -42,6 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .

Задача 5. Константы скорости разложения тетраметилкремния в газовой фазе:



равны, соответственно, при  $717^\circ\text{C}$ :  $k^{\text{I}} = 6,72\cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$  и при  $659^\circ\text{C}$ :  $k^{\text{I}} = 5,27\cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ .

Определите энергию Гельмгольца, энтальпию и энтропию активации реакции при  $717^\circ\text{C}$ .

Ответ:  $\Delta A^* = 274,6 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  $\Delta H^* = 328,5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,

$$\Delta S^* = 54,4 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}.$$

Задача 6. Показать, что при расчете скорости димеризации этилена:



численное значение стерического фактора  $\exp(\Delta S_c^*/R)$  при 300 К, близко к значению стерического множителя в теории столкновений:  $P_{\text{cm}} = 1,36\cdot 10^{-3}$ . При расчетах учтите, что опытное значение энергии активации равно:

$E_A = 146,44 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ , а опытное значение константы скорости димеризации этилена равно:  $k^{\text{II}} = 1,08\cdot 10^{-14} \text{ см}^3\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ .

Ответ:  $P_{\text{AK}}^* = 7,3\cdot 10^{-3}$ .

Задача 7. В газовой фазе некоторое органическое соединение превращается в свой изомер. Были измерены константы скорости реакции при двух температурах  $120$  и  $140^\circ\text{C}$ . Они оказались равными, соответственно,

$k_{120} = 1,806 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  и  $k_{140} = 9,14 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ . Определите энергию Гельмгольца, энтальпию и энтропию активации этой реакции при  $120^\circ\text{C}$ .

Ответ:  $\Delta A^* = 125,3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  $\Delta H^* = 106,1 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,

$$\Delta S_c^* = -48,8 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}.$$

Задача 8. Для гидратации изобутилена:



найдено, что для прямой реакции:  $\Delta H^* = -137,19 \pm 0,75 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$  и

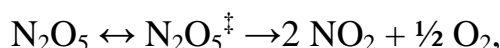
$\Delta S^* = -130,54 \pm 1,67 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , а для обратной реакции:

$\Delta H^* = 138,07 \pm 2,93 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$  и  $\Delta S^* = 65,69 \pm 8,79 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .

Найти зависимость константы равновесия реакции от температуры и сравните её с эмпирической зависимостью:  $\ln K_c = -22,80 + 7932T^{-1}$ .

Ответ:  $\ln K_c = -23,60 + 7916T^{-1}$ .

Задача 9. Определите константу скорости распада оксида азота-5:



при  $338 \text{ K}$ , если известны опытная энергия активации:  $E_A = 103,34 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$  и стандартные энтропии этого оксида и комплекса ( $S_p^\circ, \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ).

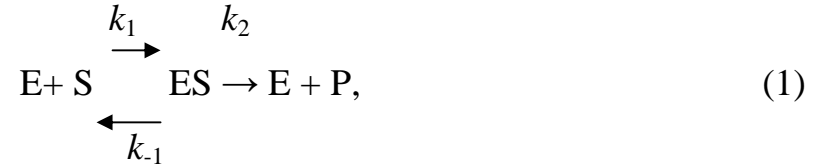
Вещество	$\text{N}_2\text{O}_5^\ddagger$	$\text{N}_2\text{O}_5$
$S_p^\circ$	355,64	345,18

Ответ:  $k^1 = 7,4 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ .

## Глава V. Кинетика ферментативных реакций.

### § 1. Уравнение Михаэлиса – Ментен.

Простые ферментативные реакции протекают обычно в две стадии:



где E – фермент (энзим), S – реагент (субстрат) ES - промежуточный комплекс и P – продукт реакции. Скорость такой реакции равна:

$$r = \frac{d[P]}{dt} = k_2[ES]. \quad (2)$$

Согласно принципу квазистационарных концентраций запишем:

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES] = 0.$$

Отсюда  $[ES] = \frac{k_1[S]}{k_{-1} + k_2}[E]$ . Но  $[E] = [E]_0 - [ES]$ , поэтому

$$[ES] = \frac{k_1[S]}{k_{-1} + k_2} ([E]_0 - [ES]) \text{ или } (k_{-1} + k_2)[ES] = k_1[E]_0[S] - k_1[ES][S].$$

Тогда 
$$[ES] = \frac{k_1[E]_0[S]}{k_{-1} + k_2 + k_1[S]} = \frac{[E]_0[S]}{K_M + [S]},$$

где  $K_M$  – так называемая константа Михаэлиса – Ментен, равная:

$$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \quad (3)$$

Скорость реакции ,будет равна:  $r = k_2[ES] = \frac{k_2[E]_0}{K_M + [S]} \cdot [S].$  (4)

В начальный момент времени, когда можно пренебречь расходом субстрата, т. е. когда  $[S] \approx [S]_0$ , получим выражение для начальной скорости реакции в виде:

$$r_0 = \frac{r_m[S]_0}{K_M + [S]_0}. \quad (5)$$

Здесь  $r_m = k_2[E]_0$  – предельная (максимальная) скорость реакции.

Очевидно, что при начальной скорости, равной:  $r_0 = r_m/2$ , константа Михаэлиса – Ментен будет равна численно начальной концентрации субстрата:  $K_M = [S]_0$ .

## § 2. Определение $K_M$ и $r_m$ из опытных данных.

а). Метод Лайнуивера – Берка основан на графическом изображении обратных

величин:

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{r_m} + \frac{K_M}{r_m} \cdot \frac{1}{[S]_0}. \quad (6)$$

Отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен  $1/r_m$ , а отрицательный отрезок, отсекаемый на оси абсцисс, будет равен  $1/K_M$ . Действительно, при  $1/r_0 = 0$  получаем:

$$\frac{1}{r_m} = - \frac{K_M}{r_m} \cdot \frac{1}{[S]_0}, \text{ откуда } \frac{1}{K_M} = - \frac{1}{[S]_0} \quad (7)$$

б). Метод Эди–Хофсти. Уравнение для начальной скорости реакции

можно переписать в виде:  $r_0 = \frac{r_m}{1 + K_M/[S]_0}$ , откуда  $r_0(1 + K_M/[S]_0) = r_m$  и

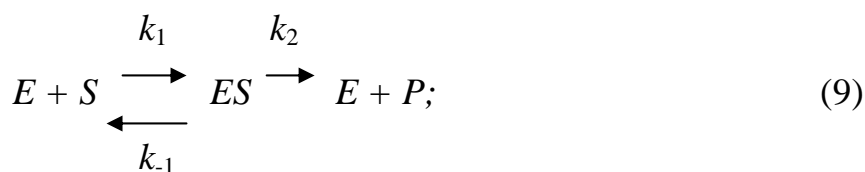
$$r_0 = r_m - K_M r_0 / [S]_0. \quad (8)$$

В этом случае отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен максимальной скорости реакции, а тангенс угла наклона прямой равен  $- K_M$ .

Ниже, на рисунках 7 и 8 изображены соответственно зависимость  $1/r_0$  от  $1/[S]_0$  для метода Лайнуивера – Берка и зависимость  $r_0$  от  $r_0/[S]_0$  для метода Эди – Хофсти.

## 3. Конкурентное ингибирование.

В этом случае субстрат и ингибитор конкурируют за один и тот же центр фермента. Реакция идёт по следующей схеме:



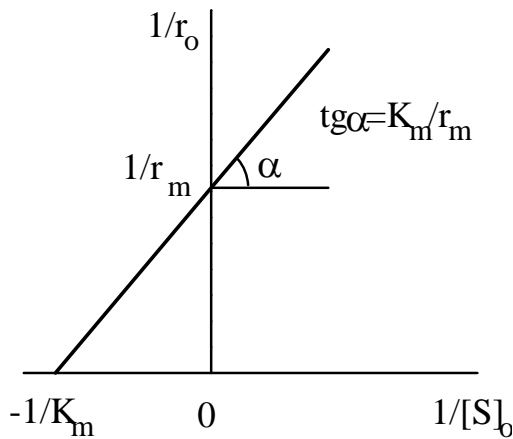


Рис.7. Зависимость  $1/r_0$  от  $1/[S]_0$ .

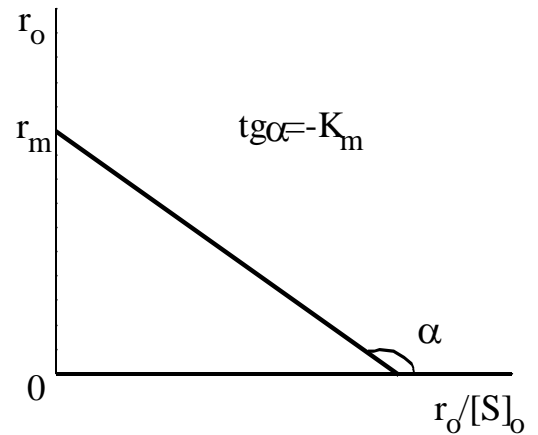
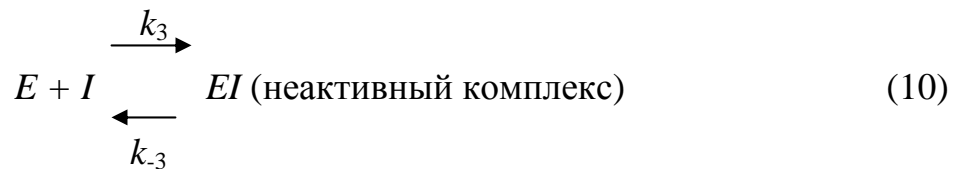


Рис.8. Зависимость  $r_0$  от  $r_0/[S]_0$ .



Скорость реакции при условии:  $[S]_0 \gg [E]_0$  и  $[I]_0 \gg [E]_0$  будет равна

$$r_{0,i} = \frac{r_m}{K_{\text{эф}} + [S]_0} [S]_0, \quad (11)$$

где  $K_{\text{эф}} = K_M(1 + [I]_0/K_I)$ . В свою очередь  $K_I = \frac{[E][I]_0}{[EI]_0} = k_{-3}/k_3$ . Из этих

соотношений видно, что при конкурентном ингибировании максимальная скорость не меняется, а константа Михаэлиса увеличивается.

Для определения  $r_m$  и  $K_{\text{эф}}$  из опытных данных строят график обратных

величин:

$$\frac{1}{r_{0,i}} = \frac{1}{r_m} + \frac{K_{\text{эф}}}{r_m} \cdot \frac{1}{[S]_0}. \quad (12)$$

Сравнивая зависимости:  $1/r_0$  от  $1/[S]_0$  (без ингибитора) и  $1/r_{0,i}$  от  $1/[S]_0$  (с ингибитором, рис.9), определяют  $K_I$  - константу неустойчивости комплекса  $EI$ :

$$K_I = \frac{[I]_0}{K_{\text{эф}}/(K_M - 1)} \quad (13)$$

#### § 4. Неконкурентное ингибирование.

Схема реакции запишется в виде:



Скорость реакции будет равна при условии, если, как и в предыдущем случае, концентрация фермента гораздо меньше концентрации субстрата и ингибитора:

$$r_{0,i} = \frac{r_{\text{эф}}}{K_M + [S]_0} [S]_0, \quad (14)$$

где  $r_{\text{эф}} = r_m \frac{K_I}{K_I + [I]_0}$ , а  $K_I = \frac{[ES][I]}{[ESI]} = \frac{[E][I]}{[EI]}$ .

Сопоставляя график зависимости  $1/r_{0,i}$  от  $1/[S]_0$  (с ингибитором), с подобной зависимостью  $1/r_0$  от  $1/[S]_0$  (без ингибитора, рис.10), можно по отношению

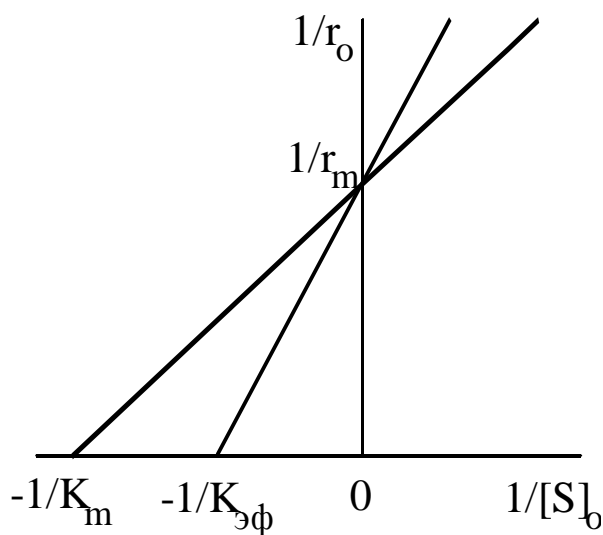


Рис.9. Конкурентное ингибирование.

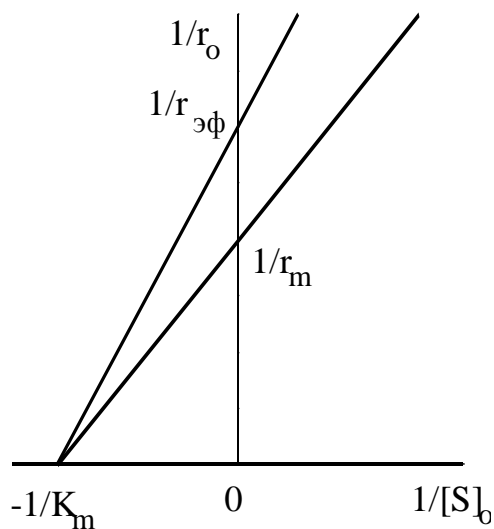


Рис.10. Неконкурентное ингибирование.

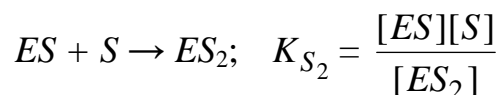
скоростей определить величину константы неустойчивости комплекса:

$$K_I = \frac{[I]_0}{r_m / r_{\text{эф}} - 1}. \quad (15)$$

## § 5. Ингибирование субстратом.

Это особый случай ингибирования, когда начальная скорость, пройдя через максимум, начинает уменьшаться с ростом начальной концентрации субстрата.

Схема реакции в этом случае выглядит следующим образом:



Решая это уравнение, можно найти, что:

$$r_0 = \frac{r_m}{K_M + [S]_0 + [S]_0^2 / K_{S_2}} [S]_0. \quad (16)$$

При высоких концентрациях субстрата, когда  $[S]_0 \gg K_{S_2}$ , это уравнение приобретает вид:

$$r_0 = \frac{r_m}{1 + [S]_0 / K_{S_2}}. \quad (16a)$$

Линеаризацией этого уравнения в координатах  $[S]_0$ ,  $1/r_0$  можно найти значения  $r_m$  и  $K_{S_2}$  (рис.11).

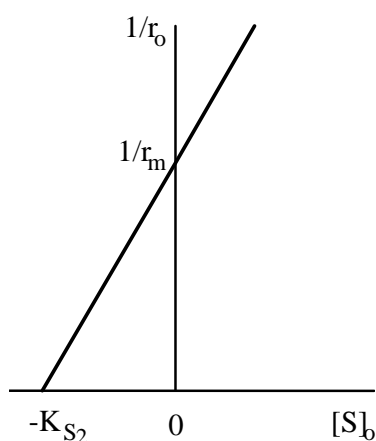


Рис.11. Ингибирование субстратом.

## Глава V. Задачи.

Задача 1. Из приведенных ниже данных для ферментативной реакции, подчиняющейся схеме Михаэлиса – Ментен, определите схему действия ингибитора при его концентрации  $[I]_0 = 6 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup>. Вычислите значения  $K_M$ ,  $K_I$  и  $r_m$ .

$[S]_0$ , ммоль·л <sup>-1</sup>	2,0	3,0	4,0	10,0	15,0
$r_0$ , мкг·л <sup>-1</sup> ·час <sup>-1</sup>	139	179	213	313	370
$r_I$ , мкг·л <sup>-1</sup> ·час <sup>-1</sup>	88	121	149	257	313

Ответ:  $K_M = 5,3$  ммоль·л<sup>-1</sup>,  $K_I = 6,8$  ммоль·л<sup>-1</sup>,  $r_m = 0,5$  мг·л<sup>-1</sup>·час<sup>-1</sup>.

Задача 2. Реакция восстановления пирувата лактатдегидрогеназой ингибируется высокими концентрациями субстрата. На основе экспериментальных данных определить значения  $K_M$ ,  $K_{S_2}$  и  $r_m$ .

$[S]_0$ , ммоль·л <sup>-1</sup>	0,03	0,05	0,50	0,70	3,00	10,00
$r_0$ , мкмоль·л <sup>-1</sup> ·мин <sup>-1</sup>	3,70	4,39	4,90	3,90	1,80	1,10

Ответ:  $K_M = 20$  мкмоль·л<sup>-1</sup>,  $K_{S_2} = 2,3$  ммоль·л<sup>-1</sup>,  $r_m = 6,3$  мкмоль·л<sup>-1</sup>·мин<sup>-1</sup>.

Задача 3. Реакция йодида N-метил-7-цетоксихинолина, катализируемого ацетилхолинэстеразой, ингибируется субстратом с образованием неактивного комплекса  $E_{S_2}$ . Определите значения  $K_M$ ,  $r_m$  и  $K_{S_2}$ .

$[S]_0$ , мкмоль·л <sup>-1</sup>	1,25	1,67	2,50	5,00	10,00
$r_0$ , усл.ед.	1,74	2,20	2,54	4,65	6,25
$[S]_0$ , ммоль·л <sup>-1</sup>	0,02	0,10	0,20	0,50	0,60
$r_0$ , усл.ед.	7,35	8,00	7,15	5,14	4,76

Ответ:  $K_M = 6,3$  мкмоль·л<sup>-1</sup>,  $r_m = 10$  у.е.,  $r_{эф} = 4,6$  у.е.,  $K_{S_2} = 0,56$  ммоль·л<sup>-1</sup>.

Задача 4. Определить из приведенных ниже данных тип ингибирования глутаматдегидрогеназы салицилатом, концентрация которого составляет 40 ммоль·л<sup>-1</sup> и поддерживается постоянной. Вычислите кинетические параметры и константу диссоциации фермент – ингибиторного комплекса.



$[S]_0, \text{ммоль}\cdot\text{л}^{-1}$	1,5	2,0	3,0	4,0	8,0	16
$r_0, \text{мг}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{мин}^{-1}$	0,21	0,25	0,28	0,33	0,44	0,40
$r_I, \text{мг}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{мин}^{-1}$	0,08	0,10	0,12	0,13	0,16	0,18

Ответ:  $K_M = 2,5 \text{ ммоль}\cdot\text{л}^{-1}$ ,  $r_m = 0,55 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{мин}^{-1}$ ,  $r_{эф} = 0,22 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{мин}^{-1}$ ,

$$K_I = 26 \text{ ммоль}\cdot\text{л}^{-1}.$$

Задача 5. Определить тип ингибирования, константу Михаэлиса, константу диссоциации комплекса фермент – ингибитор и величину предельной скорости в реакции окисления N-метилглутамата, катализируемой N-метилглутаматдегидрогеназой в присутствии ингибитора  $\alpha$ -кетоглутарата по следующим данным:  $[I]_0 = 0$  и  $[I]_0 = 3 \text{ ммоль}\cdot\text{л}^{-1}$ .

$[S]_0, 10^{-4} \text{ моль}\cdot\text{л}$	1,00	0,625	0,500	0,417	0,264
$r_0, \text{мкмоль}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{мин}^{-1}$	1,67	1,43	1,33	1,25	1,00
$[S]_0, 10^{-4} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$	5,00	1,67	1,00	0,667	0,500
$r_I, \text{мкмоль}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{мин}^{-1}$	1,56	1,00	0,77	0,57	0,45

Ответ:  $K_M = 35 \text{ ммоль}\cdot\text{л}^{-1}$ ,  $r_m = 2,3 \text{ мкмоль}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{мин}^{-1}$ ,  $K_{эф} = 0,20 \text{ ммоль}\cdot\text{л}^{-1}$ ,

$$K_I = 0,64 \text{ ммоль}\cdot\text{л}^{-1}.$$

Задача 6. Пара-нитроанилид N-бензоил-N-аргинина является одновременно и субстратом и ингибитором гидролиза, катализируемого протеолитическим ферментом бактериального происхождения. При избыточных концентрациях субстрата образуется неактивный комплекс фермента с двумя молекулами субстрата  $E_{S_2}$ .

Используя экспериментальные данные, определите значения  $K_M$ ,  $k_{кат}$  и  $K_{S_2}$ .

$[S]_0, \text{мкмоль}\cdot\text{л}$	19,8	30,0	60,0	100	200
$[r/E]_0, \text{с}^{-1}$	4,15	6,13	6,63	7,15	7,50
$[S]_0, \text{ммоль}\cdot\text{л}^{-1}$	0,50	1,00	2,00	3,00	3,96
$[r/E]_0, \text{с}^{-1}$	6,91	5,72	4,22	3,30	2,74

Ответ:  $K_M = 19 \text{ мкмоль}\cdot\text{л}^{-1}$ ,  $k_{кат} = 8,3 \text{ с}^{-1}$ ;  $K_{S_2} = 1,7 \text{ ммоль}\cdot\text{л}^{-1}$ .

**Задача 7.** Определить значения кинетических параметров ( $K_M$ ,  $r_m$  и  $k_{кат}$ ) гидролиза метилового эфира N-ацетил-L-валина, катализируемого  $\alpha$ -хемотрипсином, исходя из приведенных ниже данных. Начальная концентрация фермента равна  $3,8 \cdot 10^{-5}$  моль·л.

$[S]_0$ , моль·л <sup>-1</sup>	0,20	0,124	0,091	0,071	0,060
$r_0$ , мкмоль·л <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	4,57	3,83	3,31	2,93	2,74

**Ответ:**  $K_M = 76$  ммоль·л<sup>-1</sup>,  $r_m = 6,3$  мкмоль·л<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>,  $k_{кат} = 0,16$  с<sup>-1</sup>.

**Задача 8.** Определить  $K_M$ ,  $r_m$  и  $k_{кат}$  гидролиза метилового эфира N-ацетил-L-фенилаланина, катализируемого трипсином, исходя из приведенных ниже данных. Начальная концентрация трипсина равна 1,41 мкмоль·л.

$[S]_0$ , ммоль·л <sup>-1</sup>	10,0	10,0	8,0	6,7	5,5	5,0	5,0
$r_0$ , мкмоль·л <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	3,25	3,41	2,81	2,79	2,45	2,15	2,01

**Ответ:**  $K_M = 17,9$  ммоль·л<sup>-1</sup>,  $r_m = 8,3$  мкмоль·л<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>,  $k_{кат} = 5,9$  с<sup>-1</sup>.

**Задача 9.** При добавлении ингибитора в ферментативную систему, подчиняющуюся схеме Михаэлиса – Ментен, максимальная скорость реакции уменьшилась в 5 раз, а  $K_M$  не изменилась. Предложите схему ингибирования и рассчитайте  $K_I$ , если концентрация ингибитора равнялась  $4 \cdot 10^{-5}$  моль·л<sup>-1</sup>.

**Ответ:** неконкурентное ингибирование;  $K_I = 10$  мкмоль·л<sup>-1</sup>.

## Вторая рубежная контрольная работа

(по теории кинетики и по кинетике ферментативных реакций).

### Вариант I.

**Задача 1.** Опытное значение константы скорости образования этана из этилена и водорода:  $C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$  при 787 К равна  $1,77 \cdot 10^{-2}$  л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>. Приняв средний диаметр реагирующих молекул равным  $2 \text{ \AA}$ , вычислить энергию активации  $E_a$ . Стерический множитель в этой реакции равен 0,05.

Задача 2. Сравните предэкспоненциальные множители констант скорости мономолекулярной реакции, вычисленные по теории активированного комплекса и по теории столкновений при 300 К при следующих условиях:  $P = 1$  атм,  $M = 100$ ,  $d_{эф} = 6 \text{ \AA}$ . Стерический множитель равен 1 и трансмиссионный множитель  $\kappa = 1$ .

Каковы возможные причины наблюдаемого различия?

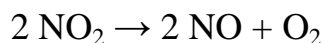
Задача 3. Реакцию переноса аминокислотной группы с глутаминовой кислоты на щавелево-уксусную осуществляет фермент трансаминаза.

Рассчитайте  $K_M$  и  $r_m$  исходя из приведенных ниже данных:

$[S]_0$ , мкмоль·л <sup>-1</sup>	0,30	0,50	2,00	4,00	10,0
$r_0$ , мг·л <sup>-1</sup> ·мин <sup>-1</sup>	0,17	0,27	0,65	0,78	0,81

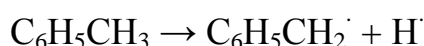
### Вариант II.

Задача 1. Константа скорости бимолекулярной реакции:



при 627 К равна  $1,81 \cdot 10^3 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Вычислите энергию активации  $E_A$ , приняв диаметр молекулы  $\text{NO}_2$  равным  $3,33 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ . Определите также долю молекул, обладающих при этой температуре энергией  $E \geq E_A$ .

Задача 2. Первая стадия разложения толуола в газовой фазе при 450 К:



протекает с энергией активации  $E_A = 324,26 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Значение предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса  $z_0 = 2,09 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$ .

Рассчитать константу скорости этой стадии для дейтеротолуола  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CD}_3$ , приняв для групп  $\text{CH}_3$  и  $\text{CD}_3$  различаемыми частоты только двух колебаний разрываемой связи:  $\omega_{\text{CH}} = 1380$  и  $1040 \text{ см}^{-1}$ ;  $\omega_{\text{CD}} = 1042$  и  $874 \text{ см}^{-1}$ .

Задача 3. Определить значения кинетических параметров:  $r_m$ ,  $k_{кат}$  и  $K_M$  гидролиза метилового эфира N-ацетил-1-валина, катализируемого  $\alpha$ -химотрипсином, исходя из приведенных ниже данных. Начальная концентрация фермента равна  $3,8 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ .

$[S]_0$ , моль·л <sup>-1</sup>	0,20	0,124	0,091	0,071	0,06
$r_0$ , мкмоль·(л <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup> )	4,57	3,83	3,31	2,95	2,74

*Вариант III.*

Задача 1. Вычислить значение стерического множителя в реакции димеризации этилена:  $2 \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8$  при 300 К, если опытное значение энергии активации  $E_A = 146,44 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ , эффективный диаметр этилена равен  $4,9 \text{ \AA}$ , а опытное значение константы скорости при этих условиях равно  $k^{\text{II}} = 1,08 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Задача 2. Определить энергию активации мономолекулярной реакции при 1000 К, если частота колебания по разрываемой связи  $\nu$  равна  $2,4 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ , трансмиссионный множитель  $\kappa = 0,8$  и константа скорости  $k^{\text{I}} = 510 \text{ мин}^{-1}$ .

Задача 3. Определить значения  $r_m$ ,  $K_M$  и  $k_{\text{кат}}$  гидролиза метилового эфира N-ацетил-1-фенилаланина, катализируемого трипсином, исходя из приведенных ниже данных.

Начальная концентрация трипсина равна  $1,41 \text{ мкмоль}\cdot\text{л}^{-1}$ .

$[S]_0$ , ммоль·л <sup>-1</sup>	10,0	8,0	6,7	5,5	5,0
$r_0$ , мкмоль·л <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	3,33	2,81	2,79	2,45	2,08

*Вариант IV.*

Задача 1. Определите частоту столкновения атома водорода с молекулой водорода в  $1 \text{ см}^3$  в 1 сек. при  $100^\circ\text{C}$ , если диаметры молекулы и атома водорода равны, соответственно,  $2,7 \text{ \AA}$  и  $1,35 \text{ \AA}$ .

Задача 2. Для реакции  $2 \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}_2$  при 600 К константа скорости реакции равна  $6,63 \cdot 10^5 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ , а при 645 К равна  $6,52 \cdot 10^5 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ .

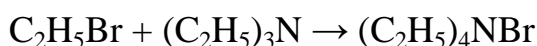
Вычислите истинную энергию активации, используя теорию активированного комплекса, а также величины  $\Delta H^*$  и  $\Delta S_p^*$ . Учтите, что комплекс имеет нелинейное строение.

Задача 3. Вычислить величины  $K_M$  и  $r_m$  для реакции окисления на основании следующих данных:

$[S]_0$ , ммоль·л	2,0	3,0	4,0	10,0	15,0
$r_0$ , мкг·л <sup>-1</sup> ·час <sup>-1</sup>	139	179	213	313	370

*Вариант V.*

Задача 1. Опытное значение энергии активации в реакции образования бромида тетраэтиламмония в ацетоне:



составляет 50,375 кДж·моль<sup>-1</sup>.

Приняв средний диаметр реагирующих молекул равным 5,0 Å, вычислить константу скорости этой реакции при 60°C. Полученную величину сравнить с опытной величиной  $k^II = 1,75 \cdot 10^{-4}$  л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>.

Задача 2. Вычислить значение стерического фактора в реакции димеризации этилена:  $2 C_2H_4 \rightarrow C_4H_8$  при 300 К, если опытная энергия активации равна 146,44 кДж·моль<sup>-1</sup>, а значения составляющих стандартной энтропии молекул этилена и активированного комплекса в Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup> приведены в таблице:

Вещества	$S^{\circ}_{\text{пост}}$	$S^{\circ}_{\text{вр}}$	$S^{\circ}_{\text{кол}}$
$C_2H_4$	151,45	66,55	2,75
$C_4H_8^{\ddagger}$	160,2	136,81	18,4

Задача 3. Определить из приведенных ниже данных тип ингибирования глутаматдегидрогеназы салицилатом, концентрация которого составляет 40 ммоль·л<sup>-1</sup> и поддерживается постоянной.

$[S]_0$ , ммоль·л <sup>-1</sup>	1,50	2,00	3,00	4,00	8,0	16
$r_0$ , мг·л <sup>-1</sup> ·мин <sup>-1</sup>	0,21	0,25	0,28	0,33	0,44	0,40
$r_I$ , мг·л <sup>-1</sup> ·мин <sup>-1</sup>	0,08	0,10	0,12	0,13	0,16	0,18

Вычислите  $K_M$ ,  $r_m$  и константу диссоциации фермент – ингибиторного комплекса  $K_I$ .

### Вариант VI.

Задача 1. Опытное значение константы скорости разложения диметилового эфира:  $\text{CH}_3\text{OCH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO} + \text{H}_2$  при 504°C и  $P = 550$  мм рт.ст. равно  $5,4 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ .

Приняв диаметр молекулы эфира равным  $4,5 \text{ \AA}$ , вычислить энергию активации реакции, если учесть, что вычисленная константа скорости в  $4,3 \cdot 10^4$  раза меньше экспериментальной

Задача 2. При диссоциации димера циклопентадиена в газовой фазе энергия активации равна  $146,44 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ , а предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса равен  $1,3 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ . Вычислить константу скорости и энтропию активации при 373 К, приняв трансмиссионный множитель  $\kappa = 1$ .

Задача 3. В каталитическую ферментативную систему добавили ингибитор. При этом максимальная скорость реакции не изменилась, а эффективная константа Михаэлиса увеличилась вдвое. Определить тип ингибирования и вычислить  $K_I$ , если начальная концентрация ингибитора составляла  $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ .

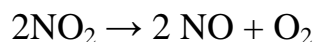
### Вариант VII.

Задача 1. Термическое разложение ацетальдегида является бимолекулярной реакцией. Опытная энергия активации равна  $190,37 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ , а эффективный газокинетический диаметр молекулы составляет  $5,0 \text{ \AA}$ .

Подсчитайте число молекул, реагирующих в  $1 \text{ см}^3$  в 1 сек. при 800 К и

1 атм, а также период полупревращения ацетальдегида. Стерический множитель принять равным единице.

Задача 2. Константа скорости бимолекулярной реакции:



при 200°C равна  $1,64 \cdot 10^{-2} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ , а при 300°C  $2,48 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Оцените среднее значение энтропии активации ( $\Delta S_p^\ddagger$ ) для этого температурного интервала, если за стандартное состояние принято состояние идеального газа при  $P = 1 \text{ атм}$ , а трансмиссионный множитель  $\kappa = 1$ .

Задача 3. Вычислить величины  $K_M$  и  $r_m$  в реакции окисления N – метилглутамата, катализируемой N – метилглутаматдегидрогеназой по следующим данным:

$[S]_0, 10^{-4} \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$	1,00	0,625	0,500	0,417	0,264
$r_0, \text{ мкмоль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	1,67	1,43	1,33	1,25	1,00

### Вариант VIII.

Задача 1. Опытное значение константы скорости реакции между веществами А и В при 18°C равно  $4,96 \cdot 10^{-4} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Приняв радиусы молекул равными 2,64 Å и 2,74 Å, вычислить энергию активации  $E_a$  реакции. Стерический множитель равен 0,8, а приведенная масса молекул А и В равна:  $\mu = 142,96$ .

Задача 2. В газовой фазе вещество А превращается в вещество В по мономолекулярной реакции с константами скорости:  $k^I = 1,806 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  при 120°C и  $k^I = 9,14 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  при 140°C.

Определите свободную энергию, энтальпию и энтропию активации.

Задача 3. Гидролиз N–глутарил–1–фенилаланин–p–нитроанилида с образованием N–глутарил–1–фенилаланина и p–нитроанилида осуществляет фермент  $\alpha$ –химотрипсин.

Определите  $K_M$ ,  $r_m$  и  $k_2$  на основании приведенных в таблице данных. Концентрация фермента равна  $4,0 \cdot \text{мкмоль} \cdot \text{л}^{-1}$ .

$[S]_0, \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$	0,25	0,5	10	15
$r_0, \text{ мкмоль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	2,2	3,8	5,9	7,1

*Вариант IX.*

Задача 1. Диаметр метильного радикала приблизительно равен 0,38 нм. Какова максимальная константа скорости реакции рекомбинации радикалов при 27°C (концентрацию выразить в моль·л<sup>-1</sup>)?

Задача 2. Зависимость константы скорости разложения винилэтилэфира (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) на этилен и ацетальдегид от температуры имеет вид:

$$k^I = 2,7 \cdot 10^{11} \cdot \exp(-179912/RT) \quad (E_A \text{ в Дж} \cdot \text{моль}^{-1}).$$

Определите  $\Delta S^*$  при 530°C.

Задача 3. При гидролизе N – глутарил – 1 – фенилаланин – п – нитроанилида, катализируемом  $\alpha$  – химотрипсином, получены следующие данные:

$r_0, \text{ мкмоль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	2,2	3,8	5,9	7,1
$r_0/[S]_0, \text{ мин}^{-1}$	0,0088	0,0076	0,0059	0,0047

Предполагая что кинетика процесса описывается уравнением

Михаэлиса –Ментен, определите  $r_m$  и  $K_M$ .



## ЛИТЕРАТУРА

- И.А. Семиохин, Б.В. Страхов, А.И. Осипов.* Кинетика химических реакций. М., 1995.
- Л.С. Кассель.* Кинетика гомогенных газовых реакций. Л., 1937.
- А.И. Бродский.* Физическая химия, т. II. М. – Л., 1948.
- С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг.* Теория абсолютных скоростей реакций. М., 1948.
- А. Мельвин-Хьюз.* Физическая химия, книга 2. М., 1962.
- П. Робинсон, К. Холбрук.* Мономолекулярные реакции. М., 1975.
- Е.Н. Еремин.* Основы химической кинетики. М., 1976.
- И.В. Березин, А.А. Клёсов.* Практический курс химической и ферментативной кинетики. М., 1976.

## Задачники

- С. Плетенев, С. Скляренко.* Сборник примеров и задач по физической химии. М. – Л., 1933.
- К.С. Пономарева.* Сборник задач по физической химии. М., 1959.
- А.Н. Мальцев, О.М. Полторак, И.А. Семиохин, Ю.В. Филиппов, К.Д. Щербакова.* Задачи по теории химической кинетики (под ред. проф. Е.Н. Еремина). М., 1960.
- Е.М. Кузнецова, В.М. Байрамов, Н.В. Федорович.* Физическая химия в вопросах и ответах. М., 1981.
- Е.В. Киселева, Г.С. Каретников, И.В. Кудряшов.* Сборник примеров и задач по физической химии. М., 1983.
- Б.В. Страхов, Е.С. Чухрай.* Задачи по физической химии. Химическая кинетика. (под редакцией проф. К.В. Топчиевой). М., 1983.
- Е.М. Кузнецова, Е.С. Чухрай.* Методическая разработка семинарских занятий по ферментативному катализу. М., 1989.

*Г.И. Емельянова, Л.Е. Китаев, А.А. Кубасов, Т.М. Рощина, Б.В. Романовский,  
И.А. Семиохин, С.Н. Ткаченко, В.Ф. Шевельков. Задачи по химической  
кинетике. М., 1993 - 1994.*

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	1
<b>Часть I. Феноменологическая кинетика</b>	<b>3</b>
<b>Глава I. Кинетика простых необратимых реакций</b>	<b>3</b>
§1. Реакции первого порядка	3
§2. Реакции второго порядка	3
§3. Реакции третьего порядка	4
§4. Реакции нулевого порядка	5
§5. Реакции $n$ – го порядка	5
§6. Газовые реакции	8
Задачи	10
§7. Определение порядка реакций	14
а). Метод линеаризации кинетических уравнений	14
б). Дифференциальный метод Вант-Гоффа	15
в). Метод Оствальда – Нойеса	16
§8. Влияние температуры на скорость реакций.	
Уравнение Аррениуса	17
Задачи	18
<b>Глава II. Кинетика сложных реакций</b>	<b>22</b>
§1. Обратимые реакции первого порядка	22
§2. Параллельные реакции первого порядка	25
§3. Последовательные реакции первого порядка	26
§4. Соотношение между опытными и истинными константами скорости	27
Задачи	28
§5. Механизм сложных реакций	31
а). Принцип квазистационарных концентраций	31
б). Метод квазиравновесных концентраций	32
Задачи	33
<b>Первая рубежная контрольная работа</b>	<b>37</b>

<b>Часть. II. Теория химической кинетики</b>	44
<b>Глава III. Теория столкновений</b>	44
§1. Бимолекулярные реакции	44
а). Частота столкновений	44
б). Общее число столкновений	44
в). Число активных столкновений	44
г). Константа скорости бимолекулярной реакции типа:	
$A + B = C + D$	45
д). Классическая энергия активации	45
е). Определение эффективного диаметра столкновений	46
Задачи	46
§2. Мономолекулярные реакции	49
а). Константа скорости реакции типа $A \rightarrow P$	49
б). Теория Линдемана	50
в). Теория Хиншельвуда	51
Задачи	52
<b>Глава IV. Теория активированного комплекса</b>	55
§1. Статистический расчет констант скорости реакций	55
§2. Соотношения между энергиями $E_A$ и $E_0$ в различных реакциях	57
§3, а). Таблица молекулярных постоянных веществ, используемых	
в задачах	58
§3, б). Таблица молекулярных постоянных активированных	
комплексов	59
§4. Оценка стерических множителей из отношения сумм	
по состояниям	59
§5. Изотопные эффекты в скоростях реакций	61
Задачи	62
§5. Термодинамический аспект теории активированного	
комплекса	66

Задачи	68
<b>Глава V. Кинетика ферментативных реакций</b>	<b>71</b>
§1. Уравнение Михаэлиса – Ментен	71
§2. Определение $K_M$ и $w_m$ из опытных данных	72
а). Метод Лайнуивера – Берка	72
б). Метод Эди – Хофсти	72
§3. Конкурентное ингибирование	72
§4. Неконкурентное ингибирование	74
§5. Ингибирование субстратом	75
Задачи	76
<b>Вторая рубежная контрольная работа</b>	<b>78</b>
<b>Литература</b>	<b>85</b>
<b>Задачники</b>	<b>85</b>