

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова
Кафедра общей и физической химии

И. В. Тихонов
А. В. Сирик
А. М. Гробов

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Практикум

Ярославль
ЯрГУ
2020

УДК 544.4(076.5)
ББК Г54я73
Т46

*Рекомендовано
Редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного издания. План 2020 года*

Рецензент
кафедра общей и физической химии ЯрГУ

Тихонов, Иван Викторович.

Т46 Химическая кинетика : практикум / И. В. Тихонов,
А. В. Сирик, А. М. Гробов ; Яросл. гос. ун-т
им. П. Г. Демидова. — Ярославль : ЯрГУ, 2020. — 48 с.

В практикуме представлены краткие теоретические положения основных разделов химической кинетики, подробно рассмотрены примеры решения задач по теме данных разделов и предложены задачи для самостоятельного решения.

Предназначен для студентов, изучающих дисциплины «Физическая химия», «Компьютерное моделирование термодинамики и кинетики процессов в живых системах», «Кинетика биологических процессов и ферментативный катализ», «Термодинамика и кинетика химических и биохимических процессов».

УДК 544.4(076.5)
ББК Г54я73

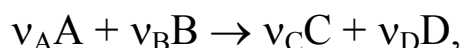
© ЯрГУ, 2020

1. КИНЕТИКА ПРОСТЫХ РЕАКЦИЙ

Химическая кинетика изучает закономерности протекания химических реакций во времени и устанавливает эмпирическую связь между скоростью химической реакции и условиями её проведения.

Простая реакция состоит из однотипных элементарных актов, реагенты непосредственно превращаются в продукты без образования промежуточных веществ. Число частиц, участвующих в элементарной реакции, называют *молекулярностью* реакции. Существуют только мономолекулярные, бимолекулярные и три-молекулярные реакции.

Скорость простой гомогенной химической реакции определяется изменением концентраций реагирующих веществ в единицу времени. Если в системе протекает реакция в соответствии со стехиометрическим уравнением



то скорость этой реакции равна:

$$W = -\frac{1}{\nu_A} \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{\nu_B} \frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{\nu_C} \frac{dC_C}{dt} = \frac{1}{\nu_D} \frac{dC_D}{dt}. \quad (1.1)$$

Закон действия масс: скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, равных некоторым числам:

$$W = k C_A^{n_A} C_B^{n_B}, \quad (1.2)$$

где k — *константа скорости* реакции (не зависит от концентраций); n_A , n_B — *частные порядки* реакции по веществам А и В соответственно. В общем случае $n_A \neq \nu_A$, а порядок реакции может быть положительным или отрицательным, целым или дробным. Сумма частных порядков реакции по всем реагентам называется *общим порядком* реакции. Для простой реакции общий порядок совпадает с молекулярностью реакции.

В химической кинетике решаются два вида задач. *Прямая задача* — расчет скоростей реакций и *кинетических кривых* (зависимости концентраций реагирующих веществ от времени). *Обратная задача* — определение порядков реакции и констант скоростей по экспериментальным данным о зависимости концентраций реагирующих веществ от времени. В более широком смысле

решение обратной задачи состоит в построении кинетической схемы и обосновании механизма сложной реакции на основании экспериментальной кинетической информации.

При записи и решении дифференциальных и интегральных кинетических уравнений используют следующие обозначения. Текущую концентрацию реагента обозначают буквой C с указанием индекса реагента (C_A , C_B и т. п.). Для реакций с одним реагентом допускается отсутствие индекса. Начальную концентрацию обозначают аналогично с нижним индексом «0» (C_0 , C_{0A} и т. п.) или малой латинской буквой алфавита (a вместо C_{0A}). Буквой x обозначают концентрацию прореагировавшего вещества ($x = C_0 - C$).

Реакция нулевого порядка. Скорость реакции не зависит от концентрации реагента:

$$-\frac{dC}{dt} = k, \quad (1.3)$$

$$C_0 - C = kt. \quad (1.4)$$

Время полупревращения $\tau_{1/2}$ (время, за которое концентрация реагента уменьшается в два раза) определяется выражением:

$$\tau_{1/2} = 0,5C_0. \quad (1.5)$$

Реакция первого порядка $A \rightarrow P$. Скорость реакции прямо пропорциональна концентрации реагента:

$$-\frac{dC}{dt} = kC, \quad (1.6)$$

$$C = C_0 e^{-kt}, \quad (1.7)$$

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C} = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}, \quad (1.8)$$

$$\tau_{1/2} = \frac{0,693}{k}. \quad (1.9)$$

Реакция второго порядка $A + B \rightarrow P$. Скорость реакции пропорциональна произведению концентраций реагентов:

$$-\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = kC_A C_B. \quad (1.10)$$

Если начальные концентрации реагентов равны ($C_{0A} = C_{0B} = C_0$) или реакция имеет вид $2A \rightarrow P$:

$$-\frac{dC}{dt} = kC^2, \quad (1.11)$$

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + kt, \quad (1.12)$$

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{kC_0}. \quad (1.13)$$

Если начальные концентрации реагентов различны, текущие концентрации реагентов можно выразить через x : $C_A = a - x$; $C_B = b - x$. Кинетические уравнения имеют вид:

$$-\frac{dC}{dt} = k(a - x)(b - x), \quad (1.14)$$

$$k = \frac{1}{(a - b)t} \ln \frac{(a - x)b}{a(b - x)}. \quad (1.15)$$

Времена полупревращения веществ А и В при этом различны.

Реакция произвольного порядка $nA \rightarrow P$. Кинетические уравнения имеют вид:

$$\frac{dx}{dt} = kC^n. \quad (1.16)$$

$$\frac{1}{C^{n-1}} = \frac{1}{C_0^{n-1}} + k(n-1)t, \quad (1.17)$$

$$\tau_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)C_0^{n-1}}. \quad (1.18)$$

Размерность константы скорости зависит от общего порядка реакции. Для реакции первого порядка она равна с^{-1} , второго — $\text{л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$, нулевого — $\text{моль}/(\text{л} \cdot \text{с})$. Время в данных выражениях может иметь и другую размерность (мин, ч).

Примеры решения задач

1. Бромэтан при 400°C распадается на 40,5 % за 10 мин по реакции первого порядка $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HBr}$. Вычислите константу скорости реакции и время полупревращения.

Р е ш е н и е. Константу скорости реакции первого порядка определяем по уравнению (1.8), время полупревращения — по уравнению (1.9):

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C_0 - x} = \frac{1}{10} \ln \frac{100\%}{100\% - 40,5\%} = 0,0519 \text{ мин}^{-1};$$

$$\tau_{1/2} = \frac{0,693}{k} = \frac{0,693}{0,0519} = 13,3 \text{ мин.}$$

2. Константа скорости реакции щелочного гидролиза этилацетата равна 7 $\text{л}/(\text{моль} \cdot \text{мин})$. Вычислить долю (%) этилацетата, которая прореагирует за 5 мин, если а) исходные концентрации щелочи и этилацетата равны 0,05 М; б) исходная концентрация щелочи 0,1 М, а этилацетата — 0,05 М. Определите времена полупревращения этилацетата в обоих случаях.

Р е ш е н и е. Данная реакция имеет второй порядок.

а) Исходные концентрации реагентов равны. Из уравнения (1.12) находим:

$$C = \frac{1}{1/C_0 + kt} = \frac{1}{1/0,05 + 7 \cdot 5} = 0,018 \text{ М};$$

$$\alpha_3 = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100\% = \frac{0,05 - 0,018}{0,05} \cdot 100\% = 64\%;$$

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{kC_0} = \frac{1}{7 \cdot 0,05} = 2,9 \text{ мин.}$$

б) Исходные концентрации реагентов не равны. Обозначим начальную концентрацию щелочи a , этилацетата b . Расчет производим по уравнению (1.15):

$$k = \frac{1}{(a-b)t} \ln \frac{(a-x)b}{a(b-x)}; \quad \frac{(a-x)b}{a(b-x)} = e^{k(a-b)t};$$

$$\frac{(0,1-x)0,05}{0,1(0,05-x)} = e^{7 \cdot (0,1-0,05) \cdot 5} = 5,75.$$

Отсюда: $x = 0,045$ М.

$$\alpha_3 = \frac{x}{b} \cdot 100\% = \frac{0,045}{0,05} \cdot 100\% = 90\%.$$

Время полупревращения этилацетата рассчитываем по уравнению (1.15), приняв $x = b/2 = 0,025$ М:

$$\tau_{1/2_3} = \frac{1}{(a-b)k} \ln \frac{(a-x)b}{a(b-x)} = \frac{1}{(0,1-0,05) \cdot 7} \ln \frac{(0,1-0,025) \cdot 0,05}{0,1 \cdot (0,05-0,025)} = 1,2 \text{ мин.}$$

Задачи

1. Определите молекулярность, общий порядок и частные порядки по реагентам указанных элементарных реакций:
а) $\text{Br}_2 \rightarrow 2\text{Br}^\bullet$; б) $2\text{NO} + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{NOBr}$; в) $\text{Br}^\bullet + \text{H}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{H}^\bullet$.

2. Скорость реакции $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$, измеренная в некоторых условиях, составила $2,4 \cdot 10^{-3}$ моль/(л·с). Определите скорости расходования реагентов и накопления продукта реакции. Может ли эта реакция быть элементарной (простой)?

3. Константа скорости распада инициатора АИБН при 50°C равна $2,2 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$. Через какое время скорость распада АИБН уменьшится на 5 % по сравнению с начальной? Чему равен период полураспада инициатора?

4. Метод радиоизотопного датирования археологических образцов органической природы предполагает определение содержания изотопа ^{14}C , период полураспада которого составляет 5730 лет. В живых организмах содержание изотопа ^{14}C поддерживается постоянным, а в умерших он постепенно распадается. Определите возраст древесины, обнаруженной при раскопках, если содержание в образце составляет 79 % от нормального.

5. Константа скорости реакции $\text{N}_2\text{O}_5 = \text{N}_2\text{O}_4 + 0,5\text{O}_2$ равна $6,6 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ при 30°C . Какой процент N_2O_5 разложится при выдерживании его в течение часа при этой температуре? Какое время потребуется для разложения 90 % N_2O_5 ?

6. Реакция гидролиза хлоруксусной кислоты с образованием гликолевой $\text{ClCH}_2\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOCH}_2\text{COOH} + \text{HCl}$ при большом избытке воды является реакцией псевдопервого порядка. Кинетику реакции исследуют, определяя объем щелочи, пошедшей на полное титрование аликвоты реакционной смеси. В начальный момент времени на титрование было израсходовано 12,9 мл раствора NaOH , а через 13 ч — 16,4 мл. Определите константу скорости реакции и время полупревращения.

7. При $20\text{ }^\circ\text{C}$ $0,005\text{ M}$ раствор этилацетата гидролизует $0,01\text{ M}$ раствором NaOH на 80% за 43,2 мин. Сколько времени понадобится для достижения такой же глубины гидролиза этилацетата, если концентрацию щелочи увеличить в два раза?

8. Для проведения щелочного гидролиза этилацетата была приготовлена реакционная смесь путем смешения 40 мл $0,1\text{ M}$ раствора этилацетата и 60 мл $0,1\text{ M}$ раствора NaOH . Время полупревращения этилацетата при $20\text{ }^\circ\text{C}$ составило 2,8 мин. Найдите время полупревращения щелочи в этом процессе. Сколько времени понадобится для гидролиза этилацетата на 95% ?

9. Константа скорости диспропорционирования гидропероксидных радикалов $2\text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ равна $1 \cdot 10^8\text{ л/моль}\cdot\text{с}$. При радиолизе раствора пероксида водорода произошло образование радикалов HO_2^\bullet в концентрации 10^{-5} M . Определить время полного (на $99,9\%$) диспропорционирования радикалов.

10. Вещество А смешано с веществом В в одинаковых концентрациях, равных 1 M . Время полупревращения вещества А составляет 10 мин. Сколько вещества А (%) останется через 20 мин, если реакция имеет общий а) нулевой; б) первый; в) второй; г) третий порядок?

11. При $504\text{ }^\circ\text{C}$ и $P_0 = 1,013 \cdot 10^5\text{ Па}$ ацетон разлагается в реакторе постоянного объема по реакции $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CO} + \text{H}_2$ с константой скорости $4,27 \cdot 10^{-4}\text{ с}^{-1}$. Определите парциальное давление ацетона и общее давление газовой смеси через 20 мин после начала реакции.

2. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРЯДКА РЕАКЦИИ

Для определения общего порядка реакции все реагенты берут в стехиометрическом соотношении. Для определения частного порядка реакции остальные реагенты берут в большом избытке. Например, чтобы определить порядок реакции $A + B \rightarrow P$ по веществу А, проводят эксперимент при $C_{0B} \gg C_{0A}$. В этом случае расходом вещества В можно пренебречь ($C_{0B} = \text{const}$), а кинетическое уравнение примет вид:

$$W = kC_{0B}^{n_B} C_A^{n_A} = k' C_A^{n_A}, \quad (2.1)$$

где $k' = kC_{0B}^{n_B}$ — эффективная константа скорости. Если рассматриваемая реакция имеет общий второй порядок, при избытке вещества В наблюдается первый порядок реакции (*псевдопервый порядок*). Для определения как общего, так и частных порядков можно применять любые описанные ниже методы.

Метод линеаризации используется для проверки соблюдения первого или второго порядка реакции. Уравнение (1.8) может быть представлено в виде:

$$\ln C = \ln C_0 - kt, \quad (2.2)$$

следовательно, для реакции первого порядка должна соблюдаться линейная зависимость в координатах $\ln C - t$, а для реакции второго порядка — в координатах $1/C - t$ (в соответствии с уравнением (1.12)). В обоих случаях тангенс угла наклона прямых по модулю равен константе скорости k .

В методе линеаризации вместо концентрации реагента могут быть использованы любые пропорциональные ей величины: объем титранта, давление, абсорбция, электропроводность, площадь хроматографического пика и т. п. В общем случае при полном протекании реакции величина сигнала A не падает до нуля, а принимает некоторое фоновое значение A_∞ . При этом выполняется соотношение $C = P(A - A_\infty)$, где P — коэффициент пропорциональности между концентрацией C и сигналом A . В ходе реакции сигнал может возрасти (обусловлен образованием продуктов реакции), в этом случае $C = P(A_\infty - A)$. Линеаризацию экспериментальных данных проводят, подставляя $(A - A_\infty)$ или $(A_\infty - A)$ вместо

концентрации реагента в уравнения (2.2) и (1.12). В случае первого порядка тангенс угла наклона прямой по модулю равен k , а второго порядка — Pk .

Метод Оствальда — Нойеса. Если измерить время превращения t_p на определенную глубину в серии экспериментов с различными начальными концентрациями реагента C_0 , порядок реакции n можно определить из уравнения:

$$n = \frac{\ln(t_2 / t_1)}{\ln(C_{01} / C_{02})} + 1. \quad (2.3)$$

Метод Вант-Гоффа. Запишем закон действия масс $W = kC^n$ в логарифмическом виде:

$$\ln W = \ln k + n \cdot \ln C. \quad (2.4)$$

Если измерить начальные скорости реакции W_0 при различных начальных концентрациях реагента C_0 , порядок реакции можно определить по уравнению:

$$n = \frac{\ln(W_2 / W_1)}{\ln(C_{02} / C_{01})}. \quad (2.5)$$

Вместо скорости реакции могут быть использованы пропорциональные ей величины (скорости изменения аналитического сигнала). Возможен также графический метод определения порядка путем линеаризации зависимости скорости реакции от концентрации в координатах $\ln W - \ln C$. В соответствии с уравнением (2.4) тангенс угла наклона полученной прямой равен порядку реакции. При этом в качестве значений W при различных C могут выступать как начальные скорости реакции в экспериментах с различными C_0 , так и текущие (средние) скорости реакции в пределах одного эксперимента.

Примеры решения задач

1. Раствор N_2O_5 в CCl_4 разлагается при $40^\circ C$ с выделением кислорода. По представленным кинетическим данным определите порядок реакции методами линеаризации и Вант-Гоффа, а также константу скорости.

Время, мин	10	20	30	40	60	80	100	∞
$V_{O_2}, \text{ см}^3$	5,8	10,8	14,9	18,3	23,5	27,2	29,5	34,75

Решение. а) Используем метод линеаризации. Поскольку в условии дан объем газообразного продукта в различные моменты времени, то для концентрации реагента можно записать: $C_0 \sim V_\infty$; $C \sim (V_\infty - V)$. В соответствии с уравнениями (2.2) и (1.12) построим зависимости $\ln(V_\infty - V)$ и $(V_\infty - V)^{-1}$ от времени.

t , мин	10	20	30	40	60	80	100
$\ln(V_\infty - V)$	3,37	3,18	2,99	2,80	2,42	2,02	1,66
$(V_\infty - V)^{-1}$	0,035	0,042	0,050	0,061	0,089	0,132	0,190

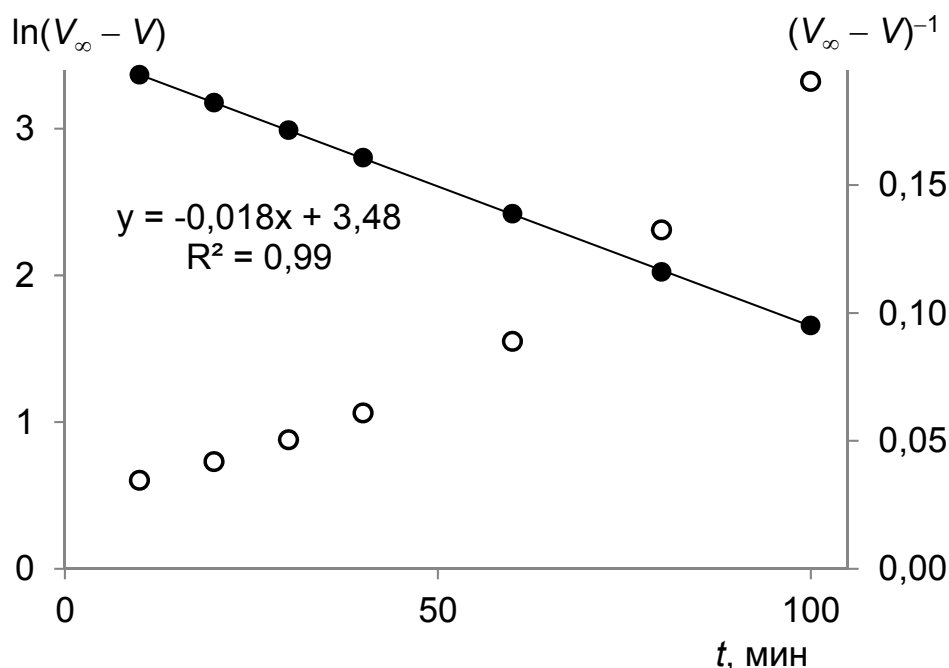


Рис. 1. Зависимости $\ln(V_\infty - V)$ и $(V_\infty - V)^{-1}$ от времени

Из рис. 1 видно, что зависимость $\ln(V_\infty - V)$ от t (сплошные точки) представляет собой прямую линию. Следовательно, реакция имеет первый порядок, а её константа скорости равна по модулю тангенсу угла наклона прямой: $k = 0,018 \text{ мин}^{-1}$.

б) Используем метод Вант-Гоффа. Найдём средние скорости реакции \bar{W} и средние концентрации реагента \bar{C} на отрезках времени, указанных в условии. Вместо концентраций реагента используем пропорциональные им величины $(V_\infty - V)$.

$$\bar{W} = -\frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = -\frac{(V_\infty - V_2) - (V_\infty - V_1)}{t_2 - t_1} = \frac{V_2 - V_1}{t_2 - t_1};$$

$$\bar{C} = \frac{C_1 + C_2}{2} \quad \overline{(V_\infty - V)} = \frac{(V_\infty - V_1) + (V_\infty - V_2)}{2}.$$

Интервал, мин	10–20	20–30	30–40	40–60	60–80	80–100
$(V_{\infty} - V), \text{ см}^3$	26,5	21,9	18,2	13,9	9,4	6,4
$\bar{W}, \text{ см}^3/\text{мин}$	0,5	0,41	0,34	0,26	0,185	0,115
$\ln(V_{\infty} - V)$	3,28	3,09	2,90	2,63	2,24	1,86
$\ln \bar{W}$	-0,69	-0,89	-1,08	-1,35	-1,69	-2,16

Построим график в координатах уравнения (2.4).

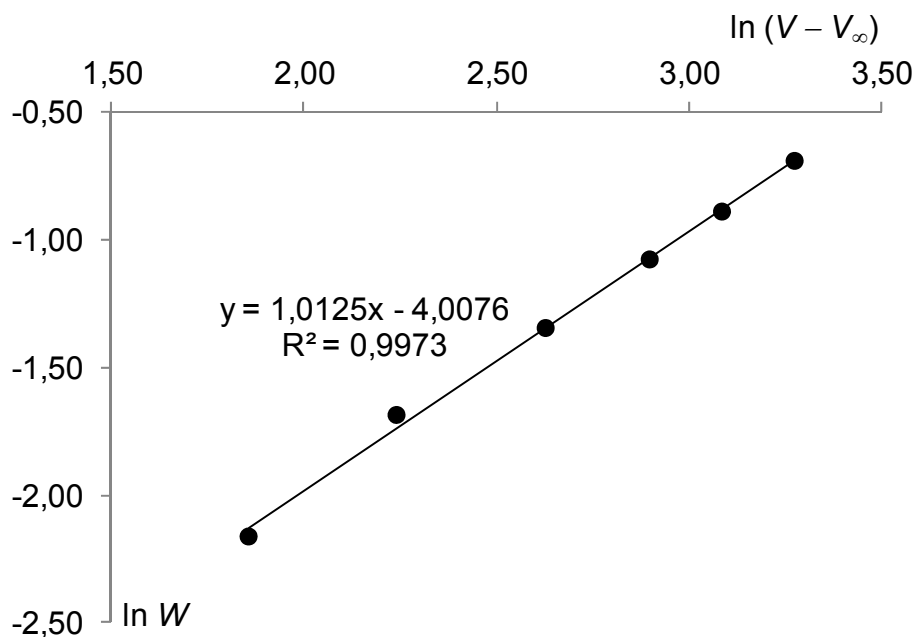


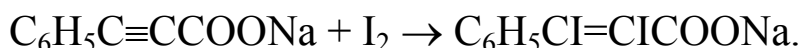
Рис. 2. Определение порядка реакции методом Вант-Гоффа

Порядок реакции равен тангенсу угла наклона прямой (1,01), т. е. реакция имеет первый порядок. Отсечение полученной прямой на оси ординат равно $\ln k$, т. е. $k = 0,018$. Размерность k определяется соотношением

$$[k] = \left[\frac{W}{C^n} \right] = \frac{\text{см}^3 / \text{мин}}{\text{см}^3} = \text{мин}^{-1},$$

т. е. использование вместо W и C пропорциональных им величин не влияет на размерность рассчитываемой константы скорости реакции первого порядка. Оба использованных метода дают одинаковые значения порядка реакции и константы скорости.

2. При 298 К взаимодействуют равные количества иода и натриевой соли фенилпропиновой кислоты $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CCOONa}$ по уравнению



За ходом реакции следили по убыванию концентрации иода, оттитровывая его периодически раствором тиосульфата натрия. Определите порядок реакции по представленным результатам.

	Опыт 1		Опыт 2	
Время, с	0	29	0	34,5
Объем $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованный на титрование 250 см ³ пробы, см ³	24,96	8,32	21,00	7,00

Р е ш е н и е. Поскольку реакция протекала между равными количествами исходных веществ и к концу обоих опытов концентрация иода уменьшилась ровно в 3 раза, порядок этой реакции можно определить по методу Оствальда — Нойеса (уравнение (2.3)). Подставляя в это уравнение числовые значения (вместо концентрации используем объем титранта), получаем:

$$n = \frac{\ln(t_2 / t_1)}{\ln(V_{01} / V_{02})} + 1 = \frac{\ln(34,5 / 29)}{\ln(24,96 / 21)} + 1 = 2,01 \approx 2.$$

Реакция имеет второй порядок.

3. В процессе окисления метиллинолеата происходит поглощение молекулярного кислорода, скорость поглощения которого определяют по скорости подъема жидкости в капилляре волюмометра (в мм/мин). Определите порядок реакции окисления по инициатору AMVN по представленным данным.

$C(\text{AMVN}), \text{M}$	0,005	0,05
$W, \text{мм/мин}$	8,2	26,8

Р е ш е н и е. Порядок реакции можно определить по уравнению (2.5). Скорость подъема жидкости в капилляре волюмометра пропорциональна скорости реакции. Поэтому:

$$n = \frac{\ln(W_1 / W_2)}{\ln(C_1 / C_2)} = \frac{\ln(26,8 / 8,2)}{\ln(0,05 / 0,005)} = 0,51 \approx 0,5.$$

Задачи

1. За ходом химической реакции взаимодействия избытка мелкодисперсного цинка с 0,1 М раствором HCl следили по изменению объема выделенного водорода. Определите порядок реакции по HCl и константу скорости по представленным данным. Можно принять, что по цинку реакция имеет нулевой порядок.

$t, \text{с}$	0	10	25	50	75	100	150	∞
$V_{\text{H}_2}, \text{см}^3$	0	4,5	9,6	15,8	19	21,5	23,7	24,8

2. Реакцию щелочного гидролиза этилацетата 0,01 М раствором NaOH исследовали в избытке эфира по изменению электропроводности реакционной смеси. Определите частные и общий порядки реакции и среднее значение константы скорости по приведенным результатам двух экспериментов при различных начальных концентрациях этилацетата C_0 .

$t, \text{с}$		0	50	100	150	200	250	300	∞
$L, \text{мСм}$	$C_0 = 0,1 \text{ М}$	6,73	5,34	4,39	3,69	3,29	3,00	2,80	2,43
	$C_0 = 0,2 \text{ М}$	6,58	4,27	3,20	2,76	2,53	2,45	2,39	2,35

3. Реакцию диспропорционирования нитроксильных радикалов в среде 15 %-й серной кислоты $2>\text{NO}^\bullet \xrightarrow{\text{H}^+} >\text{N}^+=\text{O} + >\text{NOH}$ исследовали при 298 К методом спектроскопии ЭПР по расходованию $>\text{NO}^\bullet$. По представленным кинетическим данным определите порядок реакции и константу скорости процесса.

$t, \text{мин}$	0	3,4	6,8	10,2	17	23,8	30,6	37,4
$[>\text{NO}^\bullet] \cdot 10^3, \text{М}$	2,00	1,50	1,20	1,00	0,75	0,60	0,50	0,43

4. Реакцию сопропорционирования оксоаммониевого катиона и гидроксиламина $>\text{N}^+=\text{O} + >\text{NOH} \rightarrow 2>\text{NO}^\bullet + \text{H}^+$ исследовали при pH 3,0 и 298 К методом спектроскопии ЭПР по накоплению $>\text{NO}^\bullet$. При $[>\text{N}^+=\text{O}]_0 = 2,8 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ и $[>\text{NOH}]_0 = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ были получены следующие результаты.

$t, \text{мин}$	4,40	7,85	11,3	14,7	18,2	23,9	29,7	36,6
$[>\text{NO}^\bullet] \cdot 10^4, \text{М}$	0,98	1,60	2,13	2,62	3,01	3,60	4,04	4,43

Определите порядок реакции по $>\text{N}^+=\text{O}$, а также константу скорости процесса (реакция имеет первый порядок по $>\text{NOH}$).

5. При протекании реакции распада метиламина в газовой фазе $\text{CH}_3\text{NH}_2 \rightarrow \text{HCN} + 2\text{H}_2$ общее давление в системе изменялось следующим образом:

t , мин	0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0
$P \cdot 10^{-4}$, Па	3,57	5,80	6,15	6,50	6,77	7,08	7,35	7,58	7,80

Определите порядок реакции, константу скорости и время полупревращения.

6. Восстановление оксида азота (II) водородом протекает по уравнению $2\text{NO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Если исходные газы взяты в эквивалентных количествах при $4,54 \cdot 10^4$ Па, то их давление уменьшилось вдвое за 102 с, если же начальное давление было $3,84 \cdot 10^4$ Па, то оно уменьшилось вдвое в течение 140 с. Определите порядок реакции.

7. Изучалась кинетика изомеризации цианата аммония в мочевины: $\text{NH}_4\text{CNO} \rightarrow (\text{NH}_2)_2\text{CO}$. В двух опытах были получены следующие результаты:

	Опыт 1		Опыт 2	
t , мин	0	101	0	163
$m(\text{NH}_4\text{CNO})$, г	29,6	7,4	18,4	4,6

Определите порядок реакции и рассчитайте константу скорости.

8. При исследовании реакции разложения аммиака при 900°C на вольфрамовой проволоке по реакции $2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ были получены следующие данные зависимости периода полураспада от начального давления паров аммиака:

$P_0 \cdot 10^{-3}$, Па	3,33	5,33	10,66	18,63	33,00
$\tau_{1/2} \cdot 10^{-3}$, с	0,9	1,62	3,36	7,50	10,8

Определите порядок реакции и рассчитайте среднюю константу скорости данной реакции.

9. Известно, что некоторая реакция имеет дробный порядок по реагенту А. По представленным кинетическим данным определите порядок реакции, используя зависимость текущей скорости реакции от концентрации вещества А (другие реагенты взяты в избытке).

t , мин	0	5	10	20	30	40
$[\text{A}]$, М	0,723	0,641	0,563	0,421	0,303	0,205

10. В процессе окисления стирола происходит поглощение молекулярного кислорода, скорость которого определяют по скорости подъема жидкости в капилляре волюмометра (в мм/мин). Было проведено несколько опытов при различных концентрациях инициатора АИБН. Определите порядок реакции окисления по АИБН, используя представленные результаты.

[АИБН], М	0,005	0,01	0,02	0,05
W , мм/мин	7	10	15	23

11. Реакция термического распада диоксана при 504 °С протекает по уравнению $O(CH_2CH_2)_2O \rightarrow 2CO + H_2 + C_2H_6$. Парциальное давление диоксана менялось во времени следующим образом:

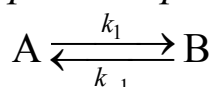
t , мин	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$P \cdot 10^{-4}$, Па	10,5	6,6	4,7	3,5	2,8	2,2	1,8	1,51	1,29	1,1	0,94

Определите порядок реакции и рассчитайте значение средней константы скорости.

3. КИНЕТИКА СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЙ

Сложные реакции состоят из нескольких простых реакций, связанных друг с другом определенным образом через исходные вещества и промежуточные продукты. Согласно *принципу независимости химических реакций*, если в системе протекает несколько простых реакций, то каждая из них подчиняется закону действия масс независимо от других реакций. Основные типы сложных реакций рассмотрены на примере реакций первого порядка.

Обратимые реакции первого порядка.



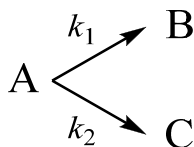
$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_{-1}(b + x), \quad (3.1)$$

$$k_1 + k_{-1} = \frac{1}{t} \ln \frac{x_{\infty}}{x_{\infty} - x}, \quad (3.2)$$

где x_{∞} — равновесная степень превращения, определяемая из уравнения:

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[B]_{\infty}}{[A]_{\infty}} = \frac{b + x_{\infty}}{a - x_{\infty}}. \quad (3.3)$$

Параллельные реакции первого порядка



Примем, что начальные концентрации продуктов равны нулю.

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) + k_2(a - x). \quad (3.4)$$

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x}. \quad (3.5)$$

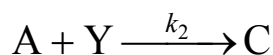
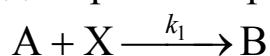
Расходование реагента описывается кинетическим уравнением реакции первого порядка с суммарной константой скорости. В любой момент времени отношение концентраций продуктов постоянно и определяется отношением констант скоростей элементарных стадий:

$$\frac{C_B}{C_C} = \frac{k_1}{k_2}. \quad (3.6)$$

Концентрации всех веществ в системе связаны уравнением материального баланса:

$$C_A + C_B + C_C = a. \quad (3.7)$$

Приведенные уравнения справедливы для любого количества параллельных реакций. Они также описывают кинетику конкурирующих реакций, протекающих при существенном недостатке реагента А в режиме псевдопервого порядка:



В этом случае в уравнения (3.4) – (3.6) вместо k_1 , k_2 подставляют их эффективные значения: $k_1' = k_1 C_{0X}$, $k_2' = k_2 C_{0Y}$.

Последовательные реакции первого порядка



Будем считать, что в начальный момент времени в системе присутствует только вещество А. Система дифференциальных

уравнений, описывающих изменение концентрации веществ А и В, имеет вид:

$$\begin{cases} \frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A \\ \frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B \end{cases}$$

Расходование вещества А описывается кинетическими уравнениями первого порядка (1.7), (1.8). Изменение концентрации промежуточного продукта В определяется уравнением:

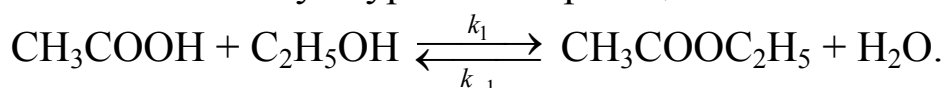
$$C_B = \frac{ak_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}). \quad (3.8)$$

Координаты максимума концентрации вещества В определяются выражениями:

$$t_{\max} = \frac{\ln(k_2 / k_1)}{k_2 - k_1}; \quad C_{B\max} = a \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{\frac{k_2}{k_1 - k_2}}. \quad (3.9)$$

Примеры решения задач

1. Реакцию взаимодействия 1,0 М уксусной кислоты с этиловым спиртом проводили в среде 40 %-го спирта. Образованию этилацетата соответствует уравнение реакции:



Кинетику этой реакции изучали, титруя пробу реакционной смеси объемом 1,00 см³ 0,0612 М раствором NaOH. Рассчитайте константу равновесия и константы скоростей прямой и обратной реакций, используя представленные результаты.

t , мин	0	44	108	148	384	442	∞
$V(\text{NaOH})$, см ³	24,37	22,20	19,50	18,29	14,50	14,09	12,68

Решение. Поскольку реакция протекает в среде 40 %-го спирта, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и вода присутствуют в большом избытке, поэтому прямая и обратная реакция имеют псевдопервый порядок. В любой момент времени количество образовавшегося этилацетата $x \sim (V_0 - V)$, тогда $x_\infty \sim (V_0 - V_\infty)$, а $(x_\infty - x) \sim (V - V_\infty)$. В соответствии с уравнением (3.2) построим зависимость $\ln(V - V_\infty)$ от t . Эта зависимость имеет линейный характер. Из тангенса угла наклона опре-

деляем, что $(k_1 + k_{-1}) = 4,80 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$. Отношение констант скорости находим по уравнению (3.3):

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{b + x_{\infty}}{a - x_{\infty}} = \frac{V_0 - V_{\infty}}{V_0 - (V_0 - V_{\infty})} = \frac{V_0 - V_{\infty}}{V_{\infty}} = \frac{24,37 - 12,68}{12,68} = 0,922.$$

Решая систему из двух уравнений относительно k_1 и k_{-1} , получаем: $k_1 = 2,30 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$, $k_{-1} = 2,50 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$.

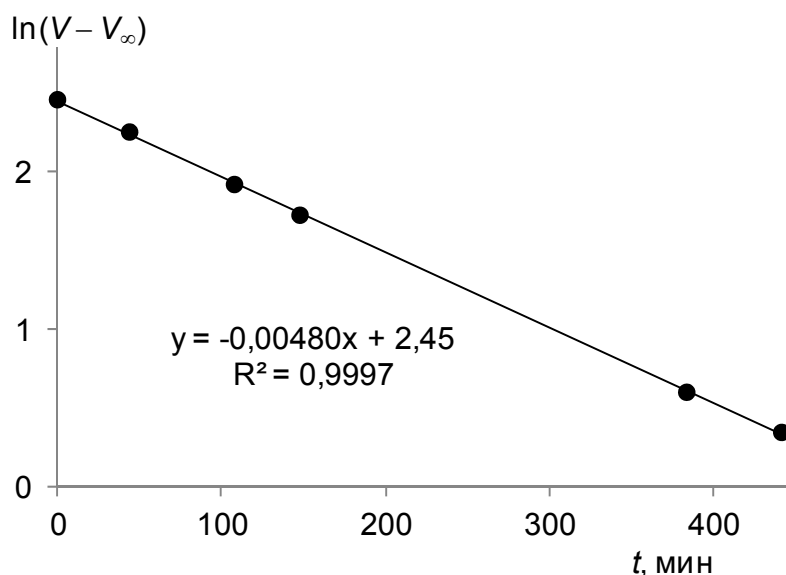
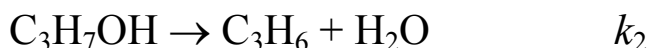
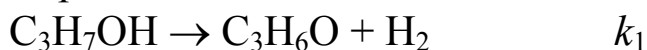


Рис. 3. Зависимость $\ln(V - V_{\infty})$ от времени

2. Реакция разложения изопропилового спирта протекает в присутствии катализатора триоксида ванадия при 588 К по трем различным направлениям:



Концентрации веществ реакции, измеренные через 4,3 с после начала опыта, составили (ммоль/л): 27,4 ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$); 7,5 ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$); 8,1 (C_3H_6); 1,7 (C_3H_8). Определите константу скорости каждой реакции. В начальный момент в системе присутствовал только $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$.

Р е ш е н и е. Обозначим через x количество прореагировавшего $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, а x_1 , x_2 , x_3 — количества продуктов в соответствующих реакциях. Определим начальную концентрацию изопропилового спирта a из условия материального баланса:

$$a = C_A + x_1 + x_2 + x_3 = 27,4 + 7,5 + 8,1 + 1,7 = 44,7 \text{ ммоль/л.}$$

По уравнению (3.5) находим:

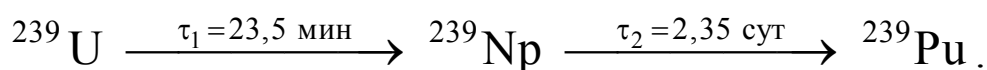
$$k_1 + k_2 + k_3 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} = \frac{1}{4,3} \ln \frac{44,7}{27,4} = 0,114 \text{ с}^{-1}.$$

В соответствии с уравнением (3.6):

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{x_2}{x_1} = \frac{8,1}{7,5} = 1,08; \quad \frac{k_3}{k_1} = \frac{x_3}{x_1} = \frac{1,7}{7,5} = 0,227.$$

Решение полученной системы из трех уравнений позволяет определить: $k_1 = 0,0493 \text{ с}^{-1}$, $k_2 = 0,0533 \text{ с}^{-1}$, $k_3 = 0,0112 \text{ с}^{-1}$.

3. Образец радиоактивного урана массой 100 г распадается по схеме:



Рассчитайте массы нептуния и плутония через 20 мин и 20 дней после начала распада. Определите максимальную массу нептуния, которая может быть получена из данного образца урана, и время её достижения.

Р е ш е н и е. Найдем константы скорости первой и второй реакций из уравнения (1.9):

$$k_1 = \frac{0,693}{\tau_1} = \frac{0,693}{23,5} = 2,95 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1};$$

$$k_2 = \frac{0,693}{\tau_2} = \frac{0,693}{2,35 \cdot 24 \cdot 60} = 2,05 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}.$$

Определим массы урана и нептуния через 20 мин после начала распада по уравнениям (1.7) и (3.8), используя массы вместо концентраций.

$$m_{\text{U}} = m_0 e^{-kt} = 100 \cdot e^{-2,95 \cdot 10^{-2} \cdot 20} = 55,44 \text{ г};$$

$$m_{\text{Np}} = \frac{m_0 k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) =$$

$$= \frac{100 \cdot 2,95 \cdot 10^{-2}}{2,05 \cdot 10^{-4} - 2,95 \cdot 10^{-2}} (e^{-2,95 \cdot 10^{-2} \cdot 20} - e^{-2,05 \cdot 10^{-4} \cdot 20}) = 44,46 \text{ г}.$$

Массу плутония находим по уравнению материального баланса:

$$m_{\text{Pu}} = m_0 - m_{\text{U}} - m_{\text{Np}} = 100 - 55,44 - 44,46 = 0,10 \text{ г}.$$

Аналогично для 20 дней получаем: $m_{\text{Np}} = 0,28 \text{ г}$, $m_{\text{Pu}} = 99,72 \text{ г}$.

Максимальную массу нептуния и соответствующее время определяем из уравнений (3.9):

$$t_{\max} = \frac{\ln(k_2 / k_1)}{k_2 - k_1} = \frac{\ln(2,05 \cdot 10^{-4} / 2,95 \cdot 10^{-2})}{2,05 \cdot 10^{-4} - 2,95 \cdot 10^{-2}} = 169,7 \text{ мин};$$

$$m_{\text{Np max}} = m_0 \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{\frac{k_2}{k_1 - k_2}} = 100 \cdot \left(\frac{2,05 \cdot 10^{-4}}{2,95 \cdot 10^{-2}} \right)^{\frac{2,05 \cdot 10^{-4}}{2,95 \cdot 10^{-2} - 2,05 \cdot 10^{-4}}} = 96,58 \text{ г}.$$

Задачи

1. Кинетика реакции этерификации этанола муравьиной кислотой $\text{НСООН} + \text{C}_2\text{H}_5\text{ОН} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{НСООС}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$ при большом

избытке этанола и воды является реакцией первого порядка в обоих направлениях. При температуре 25 °С константы скорости реакций равны: $k_1 = 1,85 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$, $k_2 = 1,76 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$. Начальная концентрация муравьиной кислоты равна 0,1 М. Рассчитайте процентное содержание этилформиата при достижении равновесия и вычислите время, необходимое для протекания реакции этерификации на 80 % от равновесного состояния.

2. В обратимой реакции первого порядка $\text{A} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{B}$ за 25 мин реагирует 40 % вещества А, а в равновесной смеси содержится 16 % вещества А от исходного количества. В начальный момент времени в системе присутствовало только вещество А. Рассчитайте константы скоростей прямой и обратной реакций.

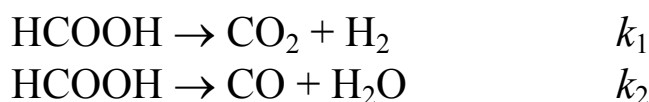
3. Превращение роданида аммония в тиомочевину — обратимая реакция первого порядка: $\text{NH}_4\text{SCN} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} (\text{NH}_2)_2\text{CS}$.

Экспериментально определяли долю NH_4SCN (α), прореагировавшего к моменту времени t . Рассчитайте константы скорости прямой и обратной реакций.

t , мин	0	19	38	48	60	∞
α , %	2,0	6,9	10,4	12,3	13,6	23,2

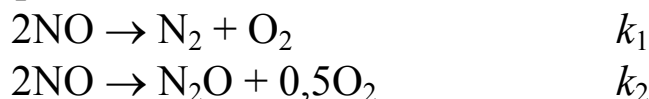
4. В параллельных реакциях первого порядка $\text{A} \rightarrow \text{B}$; $\text{A} \rightarrow \text{C}$ выход вещества В равен 72 %, а время превращения А на 25 % равно 3 мин. Определите константы скорости параллельных реакций.

5. Муравьиная кислота на катализаторе разлагается в соответствии со схемой:



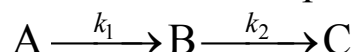
В одном из опытов за 15,4 с выход CO_2 составил 77,5 % от теоретического, а CO — 2,6 %. Вычислите константы скоростей дегидратации и дегидрирования муравьиной кислоты.

6. Разложение окиси азота при 1300 К протекает по двум параллельным реакциям:



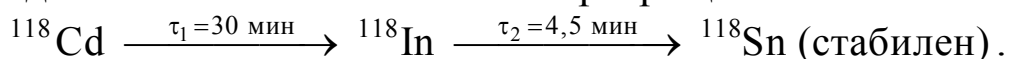
Начальная концентрация NO равна 4 М. Сколько N_2 и N_2O образуется через 0,1 с, если константы скорости параллельных реакций имеют значения: $k_1 = 25,7 \text{ л/}(\text{моль} \cdot \text{с})$; $k_2 = 18,3 \text{ л/}(\text{моль} \cdot \text{с})$.

7. При изучении последовательной реакции первого порядка



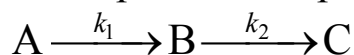
обнаружено, что максимальная концентрация вещества В достигается в момент времени 27 мин, при этом концентрация вещества А составляет 42 % от исходной. Определить константы скорости k_1 и k_2 , а также выход конечного продукта С через 45 мин после начала реакции.

8. Радиоизотоп ^{118}Cd испытывает превращения по схеме



Считая, что в начальный момент препарат содержал 0,1 г только первого радиоизотопа, определите массу стабильного изотопа через 1 ч, а также максимальную массу изотопа ^{118}In , образующуюся в процессе распада.

9. Для последовательной реакции первого порядка



константы скорости составляют $k_1 = 0,025 \text{ с}^{-1}$, $k_2 = 0,0082 \text{ с}^{-1}$. Рассчитайте, к какому моменту времени концентрация вещества В будет максимальна. Каковы будут концентрации веществ А и С к этому моменту?

4. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Зависимость скорости реакции от температуры приближенно выражается правилом Вант-Гоффа:

$$\frac{k_2}{k_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}. \quad (4.1)$$

где k_1 , k_2 — константы скорости при температурах T_1 и T_2 ; γ — температурный коэффициент скорости реакции, обычно $\gamma = 2 \div 4$.

Более точно зависимость константы скорости реакции от температуры определяется уравнением Аррениуса:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}. \quad (4.2)$$

где E_a — энергия активации реакции, A — предэкспоненциальный множитель.

Энергию активации можно определить аналитическим способом по значениям констант скорости при двух различных температурах:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (4.3)$$

или графическим способом из тангенса угла наклона прямой в координатах $\ln k - 1/T$ в соответствии с уравнением Аррениуса в логарифмической форме:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}. \quad (4.4)$$

Для обратимой реакции энергии активации прямой и обратной реакции связаны соотношением:

$$E_{\text{пр}} - E_{\text{обр}} = \Delta H. \quad (4.5)$$

где ΔH — изменение энтальпии реакции.

Примеры решения задач

1. Дана зависимость константы скорости реакции $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ от температуры. Определите параметры уравнения Аррениуса а) аналитическим методом по крайним точкам диапазона, б) графич-

ческим методом. Определите температурный коэффициент Вант-Гоффа. Рассчитайте константу скорости при температуре 600 К.

$T, \text{ K}$	556	575	629	647	683	700	716
$k \cdot 10^5, \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}$	0,0352	0,122	3,02	8,59	51,2	116	250

Р е ш е н и е. а) Находим энергию активации из уравнения (4.3):

$$E_a = R \ln \frac{k_2}{k_1} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)^{-1} = 8,31 \cdot \ln \frac{2,5 \cdot 10^{-3}}{3,52 \cdot 10^{-7}} \left(\frac{1}{556} - \frac{1}{716} \right)^{-1} = 183,4 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль} = 183,4 \text{ кДж/моль}.$$

Предэкспоненциальный множитель находим из уравнения (4.2):

$$A = k e^{\frac{E_a}{RT}} = 2,5 \cdot 10^{-3} \cdot e^{\frac{183,4 \cdot 10^3}{8,31 \cdot 716}} = 6,1 \cdot 10^{10} \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}.$$

Температурный коэффициент скорости реакции определяем из уравнения (4.1):

$$\gamma = \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{\frac{10}{T_2 - T_1}} = \left(\frac{2,5 \cdot 10^{-3}}{3,52 \cdot 10^{-7}} \right)^{\frac{10}{716 - 556}} = 1,74.$$

Значение γ несколько ниже, чем предусмотрено правилом Вант-Гоффа ($2 \div 4$).

б) Для определения энергии активации графическим методом построим зависимость в координатах $\ln k - 1/T$ (рис. 4).

$1/T, \text{ K}^{-1}$	1,8	1,74	1,59	1,55	1,46	1,43	1,4
$\ln k$	-14,9	-13,6	-10,4	-9,4	-7,6	-6,8	-6,0

В соответствии с уравнением (4.4) из параметров полученной прямой находим: $E/R = 22031$; $\ln A = 24,71$. Отсюда: $E = 183,1 \text{ кДж/моль}$, $A = 5,4 \cdot 10^{10} \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}$. Данные значения близки к результатам предыдущего расчета, но являются более точными, поскольку учитывают все экспериментальные данные.

Константу скорости при температуре 600 К рассчитываем по уравнению (4.2):

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} = 5,4 \cdot 10^{10} \cdot e^{-\frac{183,1 \cdot 10^3}{8,31 \cdot 600}} = 6,1 \cdot 10^{-6} \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}.$$

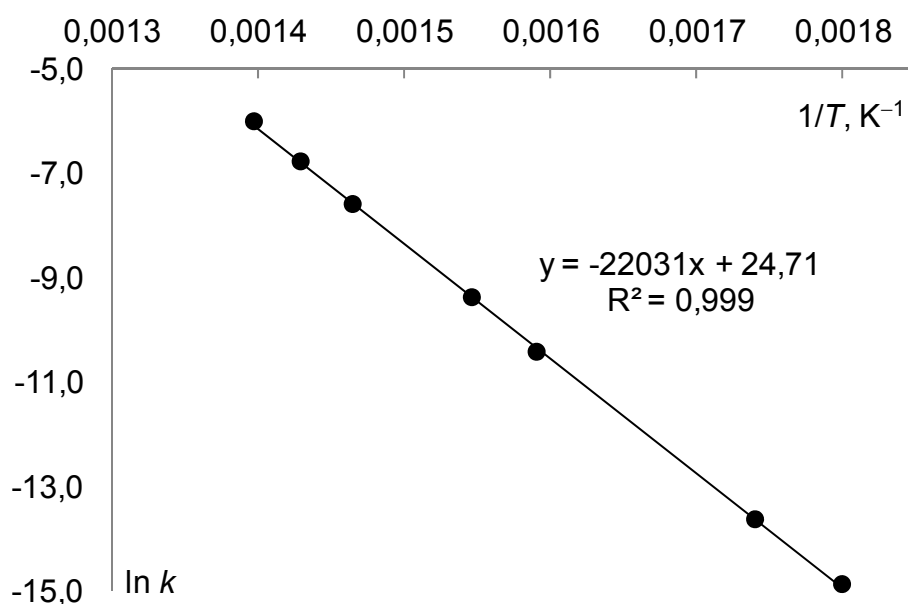


Рис. 4. Зависимость в координатах уравнения Аррениуса (4.4)

Задачи

1. Дана зависимость константы скорости реакции распада инициатора АИБН от температуры. Определите энергию активации и предэкспоненциальный множитель процесса, а также температуру, при которой период полураспада АИБН составит 10 ч.

$T, ^\circ\text{C}$	30	40	50	60	70	80
$k \cdot 10^6, \text{c}^{-1}$	0,095	0,49	2,2	9,7	37,1	133

2. При $20\text{ }^\circ\text{C}$ $0,005\text{ M}$ раствор этилацетата гидролизуеться $0,01\text{ M}$ раствором NaOH на 50% за 16 мин, а при $25\text{ }^\circ\text{C}$ — за 12,4 мин. Определите параметры уравнения Аррениуса и температурный коэффициент Вант-Гоффа. При какой температуре реакция будет протекать на данную глубину за 10 мин?

3. Даны константы скорости инверсии сахарозы в $0,1\text{ n. H}_2\text{SO}_4$ при различных температурах. Определите энергию активации процесса, а также температуру, при которой реакция будет протекать на 90% за 5 мин.

$T, ^\circ\text{C}$	20	30	50
$k \cdot 10^3, \text{c}^{-1}$	4,43	18,3	229

4. Реакция 1-го порядка при температуре $25\text{ }^\circ\text{C}$ завершается на 20% за 10 мин. При какой температуре реакция завершится на 50% за 20 мин, если энергия активации равна 35 кДж/моль ?

5. Для реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} 2\text{HI}$ измерены константы скорости прямой и обратной реакций в диапазоне температур 600–800 К. Найдите параметры уравнения Аррениуса для прямой и обратной реакций, а также тепловой эффект процесса.

T, K	600	650	700	750	800
$k_1 \cdot 10^2, \text{л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$	0,025	0,35	3,38	23,6	132
$k_{-1} \cdot 10^4, \text{л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$	0,031	0,53	5,96	48,6	305

6. Реакция разложения пероксида водорода протекает с энергией активации 75,4 кДж/моль, а в присутствии иона Γ^- как катализатора — с энергией активации 56,5 кДж/моль. Считая предэкспоненциальные множители обеих реакций равными, определите, при какой температуре некаталитическая реакция будет протекать с той же константой скорости, что и каталитическая при 25 °С.

7. Отношение констант скоростей взаимодействия атома брома с вторичной и первичной СН-связями в алканах k_2/k_1 составляет 170 при 130 °С и 93 при 200 °С. Найдите разность энергий активации и отношение предэкспоненциальных множителей для этих процессов.

8. Для реакции разложения фосфина $4\text{PH}_3 \rightarrow \text{P}_4 + 6\text{H}_2$ зависимость константы скорости от температуры имеет вид:

$$\lg k = -\frac{18953}{T} + 2 \lg T + 12,130.$$

Найдите вид зависимости энергии активации от температуры и энергию активации при 800 К.

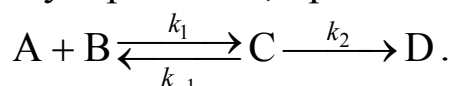
5. ПРИБЛИЖЕННЫЕ МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Для большинства сложных реакций, включающих несколько элементарных стадий, кинетические уравнения обычно настолько сложны, что их можно точно решить только численным интегрированием. Однако если в реакции принимают участие активные частицы (атомы, радикалы, ион-радикалы, ионные комплексы), они не могут накапливаться в системе. В этом случае их концентрации можно считать стационарными, т. е. скорость изменения их концентрации принимается равной нулю ($dC/dt = 0$). В этом состоит *метод квазистационарных концентраций*.

Если протеканию медленной необратимой реакции предшествует быстрая обратимая, можно использовать *квазиравновесное приближение*, согласно которому протекание медленных реакций в системе практически не нарушает установившееся состояние равновесия.

Для упрощения записи кинетических уравнений можно обозначать концентрации реагентов квадратными скобками, например $[A]$, что позволяет избежать большого количества нижних индексов. При этом нужно помнить, что это текущие концентрации реагентов, а не равновесные.

Рассмотрим сложную реакцию, протекающую по схеме:



Если C является активным интермедиатом, можно использовать метод квазистационарных концентраций.

$$\begin{aligned}\frac{d[C]}{dt} &= k_1[A][B] - k_{-1}[C] - k_2[C] = 0, \\ [C] &= \frac{k_1[A][B]}{k_{-1} + k_2}, \\ W = \frac{d[D]}{dt} &= k_2[C] = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [A][B].\end{aligned}\tag{5.1}$$

Реакция имеет первый частный порядок по реагентам А и В (общий второй порядок) и протекает с эффективной константой скорости $\frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2}$.

Если в первой стадии быстро устанавливается равновесие, а стадия образования продукта медленная ($k_2 \ll k_{-1}$), можно использовать квазиравновесное приближение.

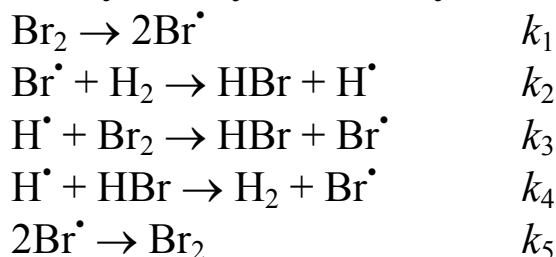
$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[C]}{[A][B]}, \quad [C] = K[A][B],$$

$$W = k_2[C] = k_2 K[A][B] = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [A][B]. \quad (5.2)$$

Поскольку $k_2 \ll k_{-1}$, уравнения (5.1) и (5.2) согласуются друг с другом.

Примеры решения задач

1. Реакция взаимодействия брома и водорода $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$ протекает по следующему механизму:



Используя метод квазистационарного приближения, найдите выражение для скорости образования HBr.

Решение. Запишем выражения для скорости изменения $[H^\bullet]$ и $[Br^\bullet]$ и применим к ним условие квазистационарности:

$$\frac{d[Br^\bullet]}{dt} = 2k_1[Br_2] - k_2[Br^\bullet][H_2] + k_3[H^\bullet][Br_2] + k_4[H^\bullet][HBr] - 2k_5[Br^\bullet]^2 = 0,$$

$$\frac{d[H^\bullet]}{dt} = k_2[Br^\bullet][H_2] - k_3[H^\bullet][Br_2] - k_4[H^\bullet][HBr] = 0.$$

Сложив оба уравнения, получим:

$$2k_1[Br_2] - 2k_5[Br^\bullet]^2 = 0, \quad [Br^\bullet] = \sqrt{\frac{k_1[Br_2]}{k_5}}.$$

Из второго уравнения находим:

$$k_2[\text{Br}^\bullet][\text{H}_2] = k_3[\text{H}^\bullet][\text{Br}_2] + k_4[\text{H}^\bullet][\text{HBr}],$$

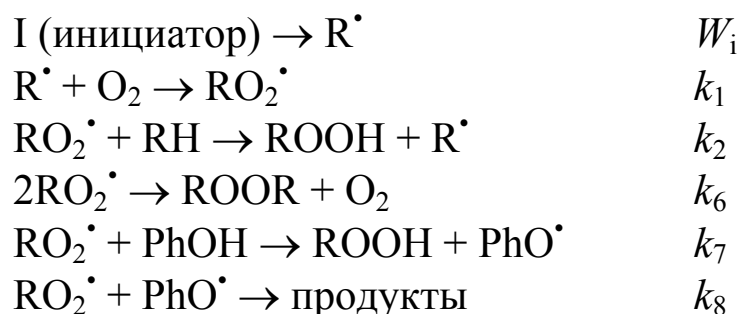
$$[\text{H}^\bullet] = \frac{k_2[\text{Br}^\bullet][\text{H}_2]}{k_3[\text{Br}_2] + k_4[\text{HBr}]} = \frac{k_2[\text{H}_2] \sqrt{\frac{k_1[\text{Br}_2]}{k_5}}}{k_3[\text{Br}_2] + k_4[\text{HBr}]}.$$

Скорость образования HBr определяется выражением:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{HBr}]}{dt} &= k_2[\text{Br}^\bullet][\text{H}_2] + k_3[\text{H}^\bullet][\text{Br}_2] - k_4[\text{H}^\bullet][\text{HBr}] = 2k_3[\text{H}^\bullet][\text{Br}_2] = \\ &= 2k_3[\text{Br}_2] \frac{k_2[\text{H}_2] \sqrt{\frac{k_1[\text{Br}_2]}{k_5}}}{k_3[\text{Br}_2] + k_4[\text{HBr}]} = \frac{2k_2 \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{0,5} [\text{H}_2][\text{Br}_2]^{0,5}}{1 + \frac{k_4[\text{HBr}]}{k_3[\text{Br}_2]}}. \end{aligned}$$

Реакция имеет первый порядок по водороду. Скорость процесса сложным образом зависит от $[\text{Br}_2]$. Если $k_3[\text{Br}_2] \gg k_4[\text{HBr}]$, реакция имеет порядок 0,5 по Br_2 . Если $k_3[\text{Br}_2] \ll k_4[\text{HBr}]$, реакция имеет порядок 1,5 по Br_2 и отрицательный первый порядок по HBr (является ингибитором процесса). Изменение порядка может происходить по мере протекания реакции (при накоплении HBr и расходовании Br_2).

2. Процесс ингибированного фенолами (PhOH) окисления органических соединений (RH) молекулярным кислородом при высоких парциальных давлениях O_2 описывается основными реакциями:



Используя метод квазистационарного приближения, найдите выражение для: а) скорости неингибированного окисления W_0 , б) скорости ингибированного окисления W_{In} в условиях линейного обрыва цепей. Определите порядки реакции по всем веществам.

Решение. а) Неингибированное окисление описывается реакциями (i), (1), (2), (6). Запишем выражения для скорости изменения $[\text{R}^\bullet]$ и $[\text{RO}_2^\bullet]$ и применим к ним условие квазистационарности:

$$\begin{aligned}\frac{d[R^\bullet]}{dt} &= W_i - k_1[R^\bullet][O_2] + k_2[RO_2^\bullet][RH] = 0, \\ \frac{d[RO_2^\bullet]}{dt} &= k_1[R^\bullet][O_2] - k_2[RO_2^\bullet][RH] - 2k_6[RO_2^\bullet]^2 = 0, \\ W_i - 2k_6[RO_2^\bullet]^2 &= 0, \quad [RO_2^\bullet] = \sqrt{\frac{W_i}{2k_6}}, \\ W_0 = -\frac{d[RH]}{dt} &= k_2[RO_2^\bullet][RH] = \frac{k_2}{\sqrt{2k_6}}[RH]\sqrt{W_i}.\end{aligned}$$

Реакция имеет первый порядок по RH, нулевой порядок по кислороду и порядок 0,5 по инициатору.

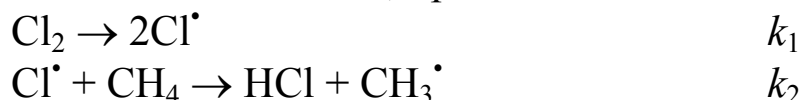
б) В режиме линейного обрыва цепей на ингибиторе скоростью реакции (6) можно пренебречь, а механизм процесса описывается реакциями (i), (1), (2), (7), (8). Запишем выражения для скорости изменения $[R^\bullet]$, $[RO_2^\bullet]$, $[PhO^\bullet]$ и применим к ним условие квазистационарности:

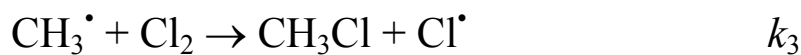
$$\begin{aligned}\frac{d[R^\bullet]}{dt} &= W_i - k_1[R^\bullet][O_2] + k_2[RO_2^\bullet][RH] = 0, \\ \frac{d[RO_2^\bullet]}{dt} &= k_1[R^\bullet][O_2] - k_2[RO_2^\bullet][RH] - k_7[RO_2^\bullet][PhOH] - k_8[RO_2^\bullet][PhO^\bullet] = 0, \\ \frac{d[PhO^\bullet]}{dt} &= k_7[RO_2^\bullet][PhOH] - k_8[RO_2^\bullet][PhO^\bullet] = 0, \\ W_i - 2k_7[RO_2^\bullet][PhOH] &= 0, \quad [RO_2^\bullet] = \frac{W_i}{2k_7[PhOH]}, \\ W_{in} = -\frac{d[RH]}{dt} &= k_2[RO_2^\bullet][RH] = \frac{k_2[RH]W_i}{2k_7[PhOH]}.\end{aligned}$$

Реакция имеет первый порядок по RH, нулевой порядок по кислороду, первый порядок по инициатору и минус первый порядок по ингибитору PhOH.

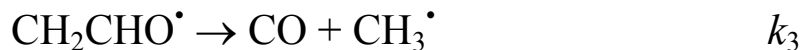
Задачи

1. Выведите выражение для скорости реакции хлорирования метана $CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$, протекающей по механизму:



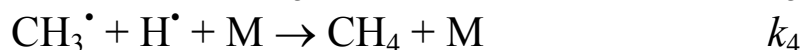
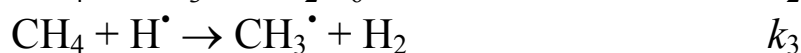
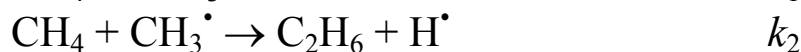


2. Дана кинетическая схема разложения ацетальдегида:



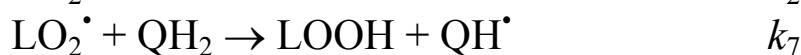
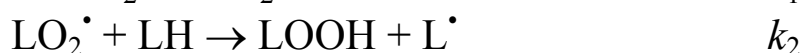
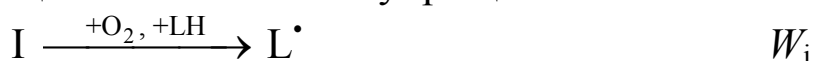
Выведите выражения для скорости образования метана и скорости расходования ацетальдегида.

3. Механизм пиролиза метана можно представить в виде (M — инертная частица):



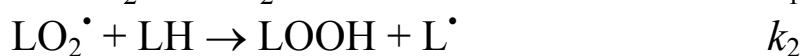
Выведите уравнение для скорости данной реакции.

4. Механизм окисления эфиров линолевой кислоты (LH), ингибированного гидрохиноном (QH₂), при отсутствии квадратичного обрыва цепей описывается упрощенной схемой:



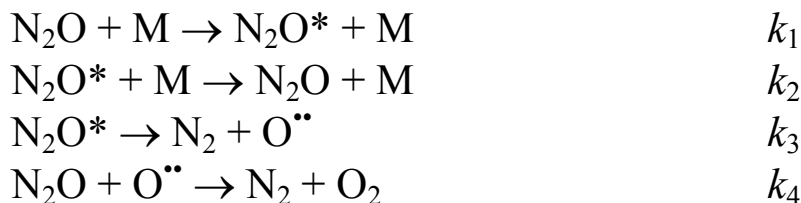
Выведите кинетическое уравнение для скорости процесса ингибированного окисления. Определите порядки реакции по субстрату, гидрохинону, кислороду и инициатору.

5. Механизм окисления эфиров линолевой кислоты (LH), ингибированного стабильными нитроксильными радикалами (>NO[•]), в режиме линейного обрыва цепей описывается упрощенной схемой:



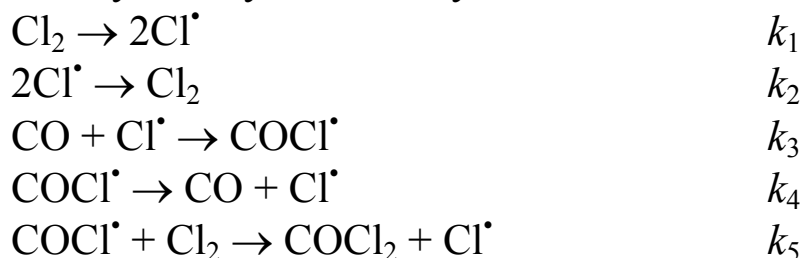
Выведите кинетическое уравнение для скорости процесса ингибированного окисления. Определите порядки реакции по субстрату, нитроксильному радикалу, кислороду и инициатору.

6. Химическая реакция $\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + 1/2\text{O}_2$ протекает по следующему механизму (M — инертная частица):



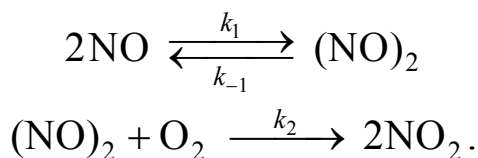
Считая концентрации N_2O^* и O^{\bullet} стационарными, найдите выражение для скорости распада N_2O .

7. Реакция образования фосгена $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2$ может протекать по следующему механизму:



Используя метод стационарных концентраций, найдите выражение для скорости образования фосгена.

8. Для тримолекулярной реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ предложен следующий механизм:



Выведите выражение для скорости процесса, предполагая, что первая стадия быстрая, а вторая медленная (используйте квазиравновесное приближение). Определите порядок суммарной реакции.

6. КИНЕТИКА ГОМОГЕННОГО И ФЕРМЕНТАТИВНОГО КАТАЛИЗА

Катализаторы — вещества, ускоряющие химическую реакцию, но не расходуемые в ней. Катализаторы вступают во взаимодействие с реагентами, вследствие чего реакция протекает по другому пути с более низкой энергией активации. Гомогенные катализаторы находятся в одной фазе с реагирующими веществами.

Кисотно-основной катализ. Если реакция может ускоряться и ионами H^+ , и ионами OH^- (специфический кисотно-основной катализ), эффективная константа скорости связана с константами скорости некаталитической реакции k_0 и каталитических реакций k_{H^+} , k_{OH^-} соотношением:

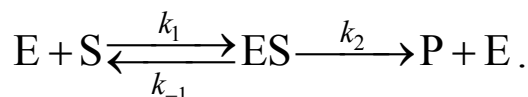
$$k_{эф} = k_0 + k_{H^+} [H^+] + \frac{K_w k_{OH^-}}{[H^+]}. \quad (6.1)$$

Для реакций, ускоряемых кислотами или основаниями (общий кислотный или основной катализ), выполняется корреляционное соотношение Бренстеда:

$$k_{HA} = A \cdot K_a^\alpha; \quad k_B = B \cdot K_b^\beta, \quad (6.2)$$

где k_{HA} и k_B — константы скорости кислотного и основного катализа; K_a и K_b — константы ионизации кислот и основности оснований; A , B , α , β — константы (обычно α и β меньше единицы).

Ферментативный катализ. В наиболее простом случае превращение субстрата S в продукт P под действием фермента E описывается схемой:



Начальная скорость данного процесса описывается *уравнением Михаэлиса — Ментен*:

$$W_0 = \frac{d[P]}{dt} = \frac{W_{\max} [S]_0}{K_M + [S]_0}, \quad (6.3)$$

где $K_M = (k_{-1} + k_2)/k_1$ — *константа Михаэлиса*, $W_{\max} = k_2[E]_0$ — *максимальная скорость ферментативной реакции*.

Для определения параметров K_M и W_{\max} используют несколько способов линеаризации уравнения Михаэлиса — Ментен, наиболее простым из которых является *метод Лайнуивера — Берка*:

$$\frac{1}{W_0} = \frac{1}{W_{\max}} + \frac{K_M}{W_{\max}} \frac{1}{[S]_0}, \quad (6.4)$$

в соответствии с которым строят зависимость $1/W_0$ от $1/[S]_0$. Тангенс угла наклона прямой равен K_M/W_{\max} , а отсечение на оси ординат равно $1/W_{\max}$.

Ингибирование ферментативных процессов может протекать по разным механизмам. *Конкурентные ингибиторы* связываются с активным центром:



Константу $K_I = \frac{[E][I]}{[EI]}$ называют константой ингибирования.

В этом случае кинетика процесса описывается уравнением Михаэлиса — Ментен (6.3), в котором W_{\max} остается неизменной, а вместо K_M используется ее эффективное значение:

$$K_{M \text{ эф}} = K_M \left(1 + \frac{[I]_0}{K_I} \right). \quad (6.5)$$

Неконкурентные ингибиторы присоединяются к другой части молекулы фермента E и комплекса ES, образуя неактивные комплексы вида EI и ESI. В этом случае кинетика процесса описывается уравнением Михаэлиса — Ментен (6.3), в котором K_M остается неизменной, а вместо W_{\max} используется её эффективное значение:

$$W_{\max \text{ эф}} = \frac{W_{\max}}{1 + \frac{[I]_0}{K_I}}. \quad (6.6)$$

Бесконкурентные ингибиторы связываются только с комплексами ES, образуя неактивные комплексы ESI. В этом случае кинетика процесса описывается уравнением Михаэлиса — Ментен (6.3), в котором эффективное значение W_{\max} определяется уравнением (6.6), а эффективное значение K_M — уравнением:

$$K_{M \text{ эф}} = \frac{K_M}{1 + \frac{[I]_0}{K_I}}. \quad (6.7)$$

Для определения типа и констант ингибирования экспериментальные данные обрабатывают в координатах уравнения (6.4) и сравнивают значения K_M и W_{\max} с аналогичными значениями для неингибированного процесса.

Примеры решения задач

1. В водном растворе превращение α -глюкозы в β -глюкозу (реакция мутаротации) протекает в присутствии как кислот, так и оснований. Экспериментально найдено, как меняется эффективная константа скорости от концентрации ионов H^+ и ионов OH^- :

$C(H^+), M$	0,01	0,05	0,10	0,20	0,30	0,40
$k_{\text{эф}}, c^{-1}$	0,012	0,023	0,036	0,061	0,087	0,113
$C(OH^-) \cdot 10^5, M$	0,10	0,50	1,0	2,0	3,0	4,0
$k_{\text{эф}}, c^{-1}$	0,019	0,057	0,11	0,21	0,30	0,40

В кислой среде можно пренебречь содержанием ионов OH^- , в щелочной — ионов H^+ . Составьте общее уравнение зависимости $k_{\text{эф}} = k_0 + k_{H^+}[H^+] + k_{OH^-}[OH^-]$ для реакции мутаротации глюкозы.

Решение. Построим зависимости $k_{\text{эф}}$ от концентрации ионов H^+ (а) и OH^- (б). Из уравнений полученных прямых определяем, что $k_{H^+} = 0,258 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$, а $k_{OH^-} = 9,75 \cdot 10^3 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$.

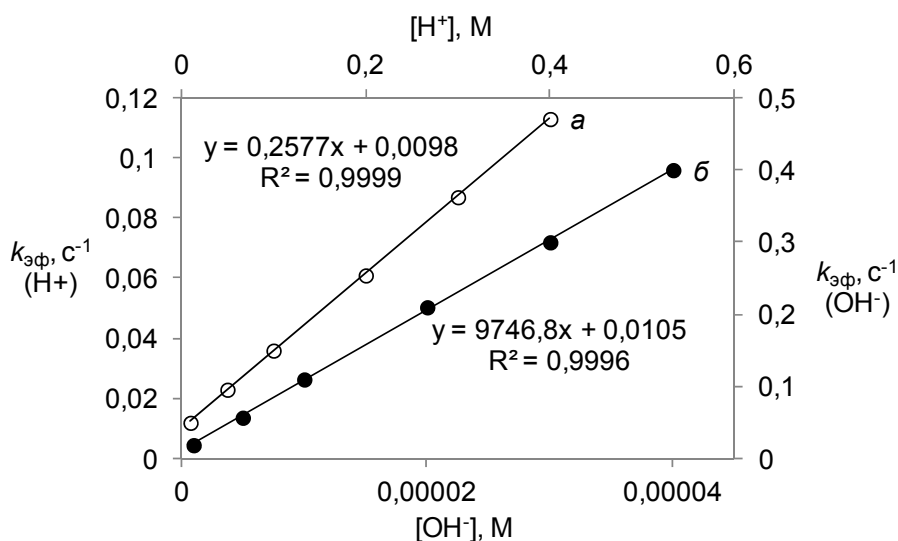


Рис. 5. Зависимости $k_{\text{эф}}$ от концентрации ионов H^+ (а) и OH^- (б)

В качестве k_0 правильнее использовать усредненное значение отсечений обеих прямых: $k_0 = 0,0102 \text{ с}^{-1}$.

2. Из приведенных данных для ферментативной реакции, подчиняющейся схеме Михаэлиса — Ментен, определите схему действия ингибитора при его концентрации $[I]_0 = 6,0 \cdot 10^{-3} \text{ М}$. Вычислите значения K_M , K_I и W_{\max} .

$[S]_0 \cdot 10^3, \text{ М}$	2,0	3,0	4,0	10,0	15,0
$W_0, \text{ мкг/(л·ч)}$	139	179	213	313	370
$W_I, \text{ мкг/(л·ч)}$	88	121	149	257	313

Р е ш е н и е. Определим параметры K_M и W_{\max} для неингибированного и ингибированного процессов по способу Лайнуивера — Берка. Для этого рассчитаем значения $1/W_0$ ($1/W_I$) и $1/[S]_0$ и построим зависимость в координатах уравнения (6.4).

$1/[S]_0 \cdot 10^{-2}, \text{ л/моль}$	5,00	3,33	2,50	1,00	0,67
$1/W_0 \cdot 10^3, \text{ л·ч/мкг}$	7,19	5,59	4,69	3,19	2,70
$1/W_I \cdot 10^3, \text{ л·ч/мкг}$	11,4	8,26	6,71	3,89	3,19

Из параметров уравнения прямой a для неингибированного процесса находим:

$$W_{\max} = \frac{1}{1/W_{\max}} = \frac{1}{2,11} \cdot 10^3 = 475 \text{ мкг/(л·ч)},$$

$$K_M = \frac{K_M / W_{\max}}{1/W_{\max}} = \frac{1,027}{2,11} \cdot 10^{-2} = 4,87 \cdot 10^{-3} \text{ М}.$$

В приведенных выражениях 10^3 и 10^{-2} — коэффициенты для учета порядка величин $1/W_0$ и $1/[S]_0$, использованных при построении графика (рис. 6).

Аналогичным образом для ингибированного процесса (прямая б) определяем: $W_{\max} = 504 \text{ мкг/(л·ч)}$, $K_M = 9,47 \cdot 10^{-3} \text{ М}$. Сравнивая значения для неингибированного и ингибированного процессов, можно увидеть, что W_{\max} практически не изменилась, в то время как K_M в присутствии ингибитора существенно выше (т. е. является эффективной величиной). Следовательно, ингибитор является конкурентным. Константу ингибирования K_I выражаем из уравнения (6.5):

$$K_I = \frac{[I]_0}{K_{M \text{ эф}} / K_M - 1} = \frac{6 \cdot 10^{-3}}{9,47 \cdot 10^{-3} / 4,87 \cdot 10^{-3} - 1} = 6,36 \cdot 10^{-3} \text{ М}.$$

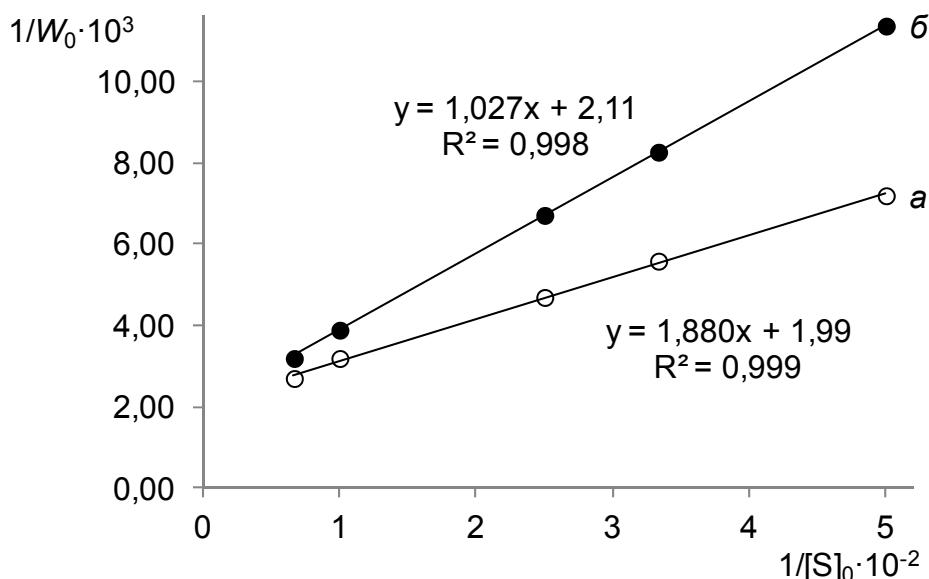


Рис. 6. Зависимости в координатах уравнения (6.4) для неингибированного (а) и ингибированного (б) процессов

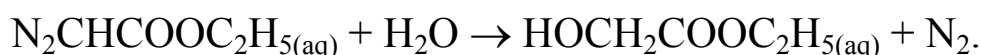
Задачи

1. При изучении каталитической реакции распада $AB \rightarrow A + B$ было обнаружено, что скорость реакции уменьшается при увеличении концентрации вещества В. Какой из представленных схем может описываться механизм данного процесса?



Для ответа на вопрос выведите кинетические уравнения зависимости скорости реакции от текущих концентраций веществ, используя условие квазистационарности по каталитическому комплексу. Какой порядок имеет реакция по реагенту АВ и катализатору?

2. Реакция гидролиза диазоуксусного эфира протекает по схеме:



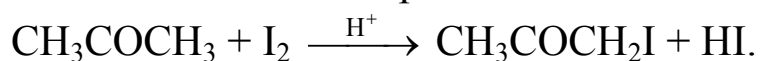
Катализатором данного процесса являются ионы водорода. Эффективная константа скорости процесса изменяется с концентрацией ионов водорода следующим образом:

$C(H^+) \cdot 10^3, M$	0,46	0,87	1,58	3,23
$k_{эф} \cdot 10^2, л/(моль \cdot с)$	1,68	3,20	5,78	11,48

Определите графическим методом константу скорости катализа реакции ионами водорода.

3. Мутаротация глюкозы катализируется кислотами и основаниями и имеет первый порядок по концентрации глюкозы. Константа скорости процесса в водном растворе определяется эмпирическим уравнением (в с^{-1}): $k = 0,0096 + 0,258[\text{H}^+] + 9750[\text{OH}^-]$. Определите значение pH, при котором скорость мутаротации минимальна, а также время полупревращения глюкозы в этих условиях. При каких значениях pH константа скорости мутаротации увеличится в 2 раза по сравнению с минимальной?

4. Реакцию иодирования ацетона проводят в присутствии органических кислот как катализаторов:



При стехиометрических соотношениях реагентов скорость реакции не зависит от концентрации иода. Наблюдается функциональная зависимость между наблюдаемой (эффективной) константой скорости и значением константы диссоциации кислоты:

Кислота-катализатор	K_a	$k_{\text{эф}} \cdot 10^6$, л/(моль·с)
Дихлоруксусная	$5,7 \cdot 10^{-2}$	220
Дибромпропионовая	$6,7 \cdot 10^{-3}$	63
Хлоруксусная	$1,41 \cdot 10^{-3}$	34
Гликолевая	$1,54 \cdot 10^{-4}$	8,4
β -Хлорпропионовая	$1,01 \cdot 10^{-4}$	5,9
Уксусная	$1,75 \cdot 10^{-5}$	2,4
Пропионовая	$1,34 \cdot 10^{-5}$	1,9
Триметилуксусная	$9,10 \cdot 10^{-6}$	1,7

Представьте эти результаты графически таким образом, чтобы показать применимость соотношения Бренстеда, и определите константы этого уравнения.

5. Определить значения кинетических параметров (K_M , W_{max} и k_2) гидролиза метилового эфира N-ацетил-1-валина, катализируемого α -хемотрипсином, исходя из приведенных ниже данных. Начальная концентрация фермента равна $3,8 \cdot 10^{-5}$ М.

$[\text{S}]_0$, М	0,20	0,124	0,091	0,071	0,060
$W_0 \cdot 10^6$, моль/(л·с)	4,57	3,83	3,31	2,93	2,74

6. Определите из приведенных ниже данных тип ингибирования глутаматдегидрогеназы салицилатом, концентрация которого составляет 0,040 М и поддерживается постоянной. Вычислите константу ингибирования.

$[S]_0 \cdot 10^3$, М	1,5	2,0	3,0	4,0	8,0	16
$W_0 \cdot 10^3$, г/(л·мин)	0,21	0,25	0,28	0,33	0,44	0,47
$W_I \cdot 10^3$, г/(л·мин)	0,08	0,10	0,12	0,13	0,16	0,18

7. Определить тип ингибирования, константу Михаэлиса, константу ингибирования и величину предельной скорости в реакции окисления N-метилглутамата, катализируемой N-метилглутаматдегидрогеназой в присутствии ингибитора α -кетоглутарата ($[I]_0 = 3 \cdot 10^{-3}$ М) по следующим данным:

$[S]_0 \cdot 10^4$, М	1,00	0,625	0,500	0,417	0,264
$W_0 \cdot 10^6$, моль/(л·мин)	1,67	1,43	1,33	1,25	1,00
$[S]_0 \cdot 10^4$, М	5,00	1,67	1,00	0,667	0,500
$W_I \cdot 10^6$, моль/(л·мин)	1,56	1,00	0,77	0,57	0,45

8. 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 $[I]_0 = 4 \cdot 10^{-5}$ М.

9. Ферментативная реакция ($K_M = 2,7 \cdot 10^{-3}$ М) подавляется конкурентным ингибитором ($K_I = 3,1 \cdot 10^{-5}$ М). Концентрация субстрата равна $5,0 \cdot 10^{-4}$ М. Какая концентрация ингибитора понадобится для подавления реакции на 50 %? Во сколько раз надо повысить концентрацию субстрата, чтобы уменьшить степень подавления до 30 %?

10. В некоторых случаях кинетические исследования ферментативных реакций проводят в условиях избытка фермента. Выведите уравнение Михаэлиса — Ментен, описывающее зависимость W_0 от начальных концентраций фермента и субстрата при условии, что концентрация фермента намного больше концентрации субстрата.

7. КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

В основе метода лежит решение численными методами системы дифференциальных уравнений, описывающих изменение концентраций веществ в ходе реакции. Применяется в случаях, когда соответствующая система уравнений не может быть решена аналитическими методами. Составление систем дифференциальных уравнений и их численное решение хорошо поддаются формализации и реализуются на компьютере. Примером может служить программа «Кинетика». Она позволяет решать прямую кинетическую задачу для заданной кинетической схемы. Главное окно программы представлено на рис. 7. Оно содержит два обязательных окна — «Текст схемы» и «Свойства схемы», остальные окна могут создаваться пользователем.

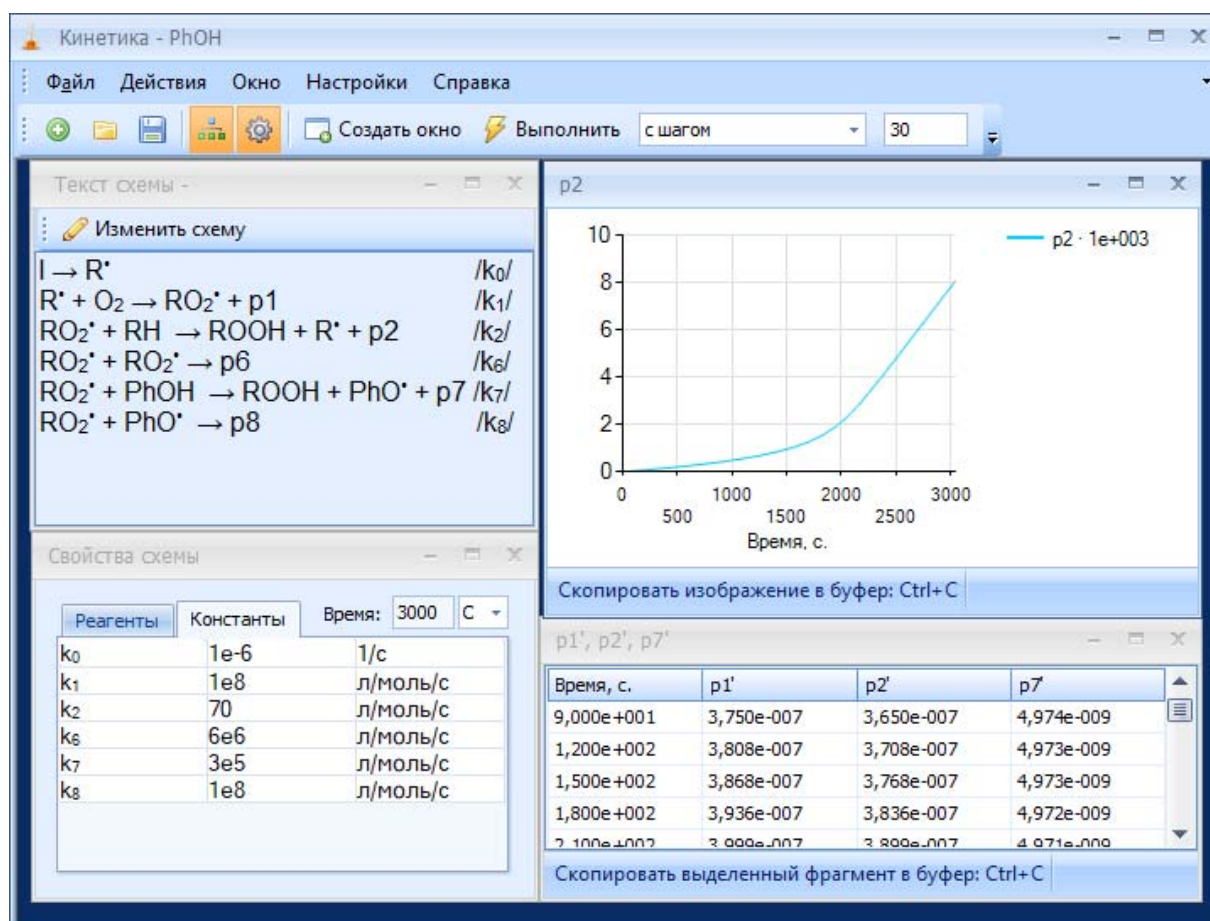










Рис. 7. Вид главного окна программы «Кинетика»

Для проведения моделирования необходимо создать проект кнопкой , в окне «Текст схемы» нажать кнопку  «Изменить»

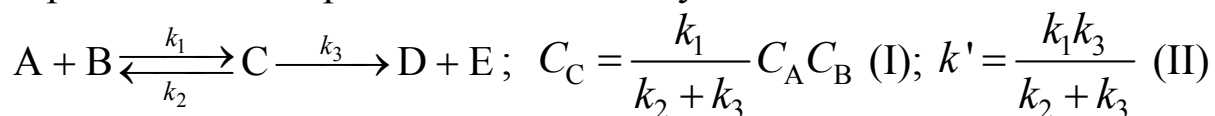
схему» и ввести схему. При записи веществ можно использовать верхний и нижний регистр. Левая и правая часть уравнения должна быть разделена знаком «=» или «→». Номер реакции должен быть заключён знаками «/», перед номером реакции поставить букву, например «/k₁/». Если какой-либо реагент принимает участие в реакции, но при этом не расходуется, его можно заключить в круглые скобки. Далее нужно сохранить схему кнопкой  в окне **«Текст схемы»**, после чего в окне **«Свойства схемы»** на вкладке **«Реагенты»** появляется список всех реагентов и продуктов реакций, которые были в созданной схеме. Необходимо ввести начальные концентрации реагентов (имеют размерность «моль/л»). Значения можно вводить в экспоненциальном формате, например «5.2e-3» вместо $5,2 \cdot 10^{-3}$. Разделителем целой и дробной частей является *точка*. Значок  напротив каждого реагента позволяет ввести экспериментальные данные для концентрации вещества. Флажок ☒ позволяет зафиксировать концентрацию реагента, если она в эксперименте является постоянной. Также необходимо задать константы скорости всех реакций на вкладке **«Константы»** и указать общее время моделирования (**«Время:»** в окне **«Свойства схемы»**) и шаг вывода результатов или количество шагов (на панели инструментов главного окна). Время может быть задано в секундах, минутах, часах.

Для вывода результатов расчета необходимо нажать кнопку  **«Создать окно»** на панели инструментов, выбрать реагенты, вид вывода результатов (концентрация или скорость) и нажать кнопку **«Создать график»** или **«Создать таблицу»** в соответствии с желаемой формой представления. Можно создавать любое количество окон, изменять их размеры и взаимное расположение. После этого необходимо провести моделирование нажатием кнопки  **«Выполнить»**, в результате произойдет пересчёт результатов во всех созданных окнах. Графики или численные данные из таблиц можно скопировать в буфер обмена сочетанием клавиш **Ctrl + C**.

Для сохранения проекта необходимо нажать кнопку  на панели инструментов, при этом будут сохранены схема, её свойства, параметры времени, расположение всех созданных окон. Сохранённый ранее проект можно открыть с помощью кнопки  на панели инструментов.

Примеры решения задач

1. Бимолекулярная реакция веществ А и В протекает через образование интермедиата С по следующей схеме:



Согласно методу квазистационарных концентраций концентрация интермедиата С определяется уравнением (I), а расходование веществ А и В (при условии равных начальных концентраций) описывается кинетическим уравнением второго порядка (1.12) с эффективной константой скорости реакции k' , определяемой по уравнению (II). Проведите кинетическое моделирование на основании предложенной схемы и представьте кривые изменения концентраций всех веществ — участников реакции при следующих условиях: $k_1 = 0,01$ л/(моль·с), $k_2 = 0,1$ с⁻¹, $k_3 = 0,3$ с⁻¹, $C_{A0} = C_{B0} = 0,08$ М. Применимо ли уравнение (I) для определения концентрации вещества С? Определите время выхода концентрации С на квазистационарную. Подчиняется ли кинетика расходования вещества А уравнению (1.12)?

Р е ш е н и е. Создаем проект в программе «Кинетика», вводим и сохраняем кинетическую схему, указываем значения констант скорости и начальных концентраций. Общее время моделирования (5 000 с) подбираем методом проб, чтобы реакция прошла на достаточно большую глубину. Число шагов для экономии места взято равным 10. Создаем график (рис. 8 а) для концентрации всех веществ (в данном случае кривые для реагентов А и В, а также продуктов D и E совпадают).

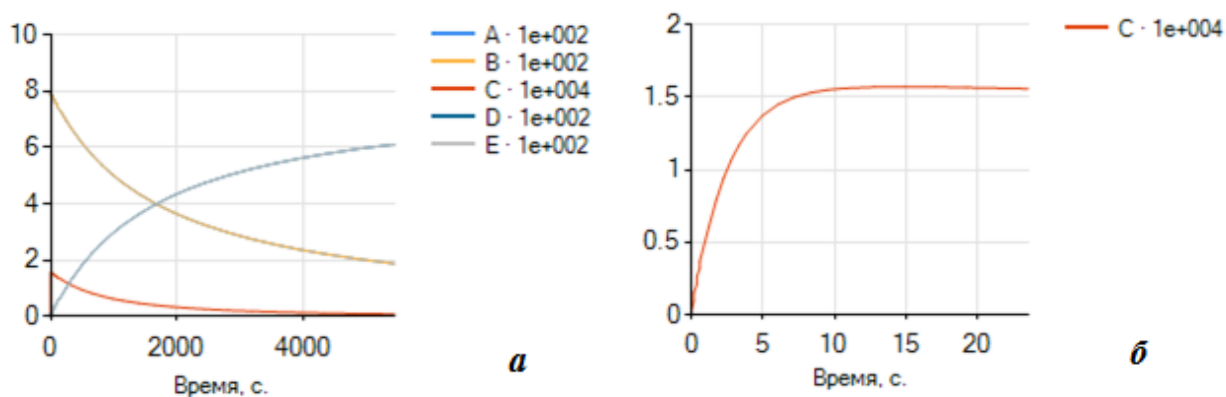


Рис. 8. Результаты кинетического моделирования: кинетические кривые для веществ — участников реакции (а), начальный участок кинетической кривой для интермедиата С (б)

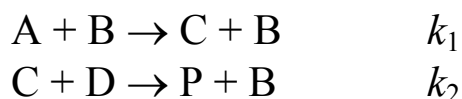
Создаем таблицу для концентрации веществ А и С (результаты моделирования $C_{A(M)}$, $C_{C(M)}$ представлены в столбцах 2, 3 приведенной ниже таблицы). Результаты расчета концентрации интермедиата по уравнению (I) $C_{C(p)}$, представленные в столбце 4, совпадают с результатами моделирования $C_{C(M)}$. Зависимость $1/C_{A(M)}$ (столбец 5) от времени в координатах уравнения (1.12) является линейной с тангенсом угла наклона, равным $7,5 \cdot 10^{-3}$ л/(моль·с), что полностью согласуется с уравнением (II).

Время, с	$C_{A(M)}$, М	$C_{C(M)}$, М	$C_{C(p)}$, М	$1/C_{A(M)}$, М ⁻¹
0	0,08	0	$1,60 \cdot 10^{-4}$	12,5
500	0,0615	$9,49 \cdot 10^{-5}$	$9,46 \cdot 10^{-5}$	16,25
1000	0,0500	$6,27 \cdot 10^{-5}$	$6,26 \cdot 10^{-5}$	19,99
1500	0,0422	$4,45 \cdot 10^{-5}$	$4,44 \cdot 10^{-5}$	23,72
2000	0,0364	$3,32 \cdot 10^{-5}$	$3,32 \cdot 10^{-5}$	27,46
2500	0,0321	$2,57 \cdot 10^{-5}$	$2,57 \cdot 10^{-5}$	31,19
3000	0,0286	$2,05 \cdot 10^{-5}$	$2,05 \cdot 10^{-5}$	34,92
3500	0,0259	$1,68 \cdot 10^{-5}$	$1,67 \cdot 10^{-5}$	38,65
4000	0,0236	$1,39 \cdot 10^{-5}$	$1,39 \cdot 10^{-5}$	42,39
4500	0,0217	$1,18 \cdot 10^{-5}$	$1,18 \cdot 10^{-5}$	46,13

Для определения времени выхода концентрации С на квазистационарную уменьшим время моделирования и увеличим число шагов. Из рис. 8 б видно, что оно составляет примерно 12 с. Таким образом, в данной системе очень быстро устанавливается квазистационарная концентрация интермедиата, а кинетика процесса полностью подчиняется указанным в условии уравнениям.

Задачи

1. Автокаталитическими называют реакции, в ходе которых образуется продукт, ускоряющий данную реакцию. Один из простейших случаев автокаталитической реакции можно описать схемой:

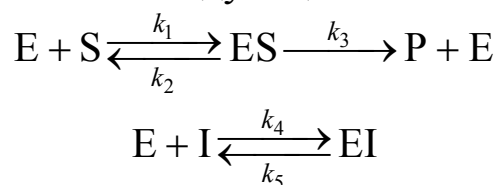


В этой схеме А и D — реагенты, Р — продукт, В — катализатор. Проведите кинетическое моделирование на основании предложенной схемы и представьте кривые изменения концентраций всех веществ — участников реакции при следующих условиях:

$k_1 = 0,01$ л/(моль·с), $k_2 = 10$ л/(моль·с), $C_{A0} = 0,1$ М, $C_{B0} = 0,001$ М, $C_{D0} = 0,1$ М. Как изменяется время достижения максимальной скорости накопления продукта Р при варьировании начальной концентрации В в пределах 10^{-5} – 10^{-1} М (с шагом в порядок)?

2. При протекании бимолекулярной реакции $A + B \rightarrow C$ в избытке реагента В (в режиме псевдопервого порядка) кинетика данной реакции может быть описана уравнением вида (2.2), где константа скорости реакции является эффективной (k') и зависит от начальной концентрации b вещества В по уравнению $k' = k \cdot b$ (I). В общем случае кинетика бимолекулярной реакции описывается уравнением (1.15). Проведите кинетическое моделирование для указанной реакции и проверьте применимость уравнений (2.2) и (I) для расчета константы скорости при различном соотношении концентраций веществ В и А. Критерием применимости уравнений считайте относительную ошибку в расчете k , а также коэффициент R^2 в уравнении соответствующей анаморфозы. Проверьте применимость уравнения (1.15) для расчета k во всех случаях. Исходные данные для моделирования: $k = 0,01$ л/(моль·с), $a = 0,01$ М, $b = 0,03; 0,05; 0,10; 0,20$ М.

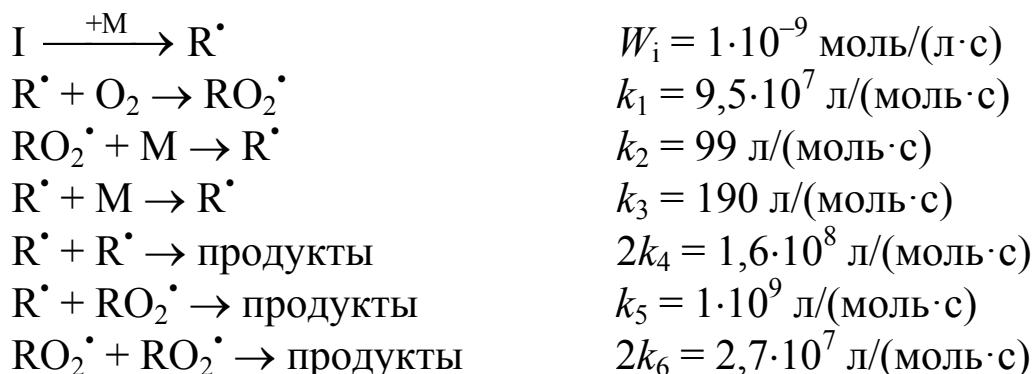
3. Ферментативная реакция превращения субстрата S в продукт Р под действием фермента Е в присутствии конкурентного ингибитора I протекает по следующей схеме:



Зависимость начальной скорости ферментативной реакции от концентрации S описывается уравнением Михаэлиса — Ментен (6.3) с эффективной константой Михаэлиса, определяемой уравнением (6.5). Проведите кинетическое моделирование на основании предложенной схемы и представьте зависимость начальной скорости процесса от концентрации S. В качестве W_0 используйте максимальное значение скорости накопления продукта Р во времени в течение первых 1000 с. Линеаризируйте полученную зависимость в координатах уравнения (6.4), определите $K_{M\text{эф}}$ и W_{\max} и сравните их с теоретическими значениями. Исходные данные для моделирования: $k_1 = 0,5$ л/(моль·с), $k_2 = 0,001$ с⁻¹,

$k_3 = 0,004 \text{ с}^{-1}$, $k_4 = 1 \text{ л/ (моль} \cdot \text{с)}$, $k_5 = 0,002 \text{ с}^{-1}$, $[E]_0 = 0,001 \text{ М}$, $[I]_0 = 0,005 \text{ М}$, $[S]_0 = 0,005; 0,01; 0,02; 0,05; 0,1; 0,2 \text{ М}$.

4. Кислород является ингибитором радикальной полимеризации стирола (М). С увеличением концентрации кислорода скорость полимеризации падает, при этом с полимеризацией конкурирует процесс окисления. Данный процесс может быть описан следующей кинетической схемой:



На основании моделирования данной схемы:

1. Исследуйте зависимость скорости полимеризации (W_3) и скорости окисления (W_2) от концентрации кислорода. Приведите таблицу зависимости W_3 и W_2 от $[O_2]$, а также соответствующий график (для $[O_2]$ используйте логарифмическую шкалу). Оцените концентрацию кислорода, при которой скорости полимеризации и окисления равны.

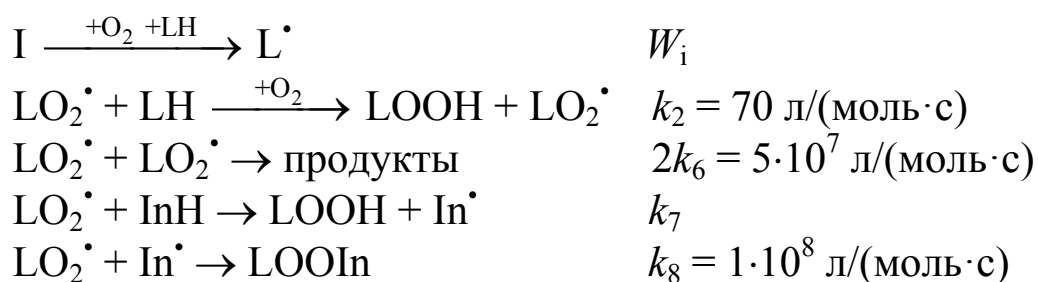
2. Исследуйте зависимости скоростей обрыва цепи по разным путям (W_4 , W_5 и W_6) от концентрации кислорода. Приведите табличную и графическую зависимости W_4 , W_5 и W_6 от $[O_2]$ аналогично п. 1. Определите области преобладания обрыва цепей каждого типа.

3. Проверьте применимость кинетических уравнений в предельных случаях для скорости полимеризации ($W_3 = k_3/k_4^{0,5}[M]W_i^{0,5}$) и скорости окисления ($W_2 = k_2/k_6^{0,5}[M]W_i^{0,5}$).

Концентрация стирола равна $8,7 \text{ М}$. При моделировании используйте следующие значения $[O_2]$: 0 , $1 \cdot 10^{-6}$, $2 \cdot 10^{-6}$, $5 \cdot 10^{-6}$, $1 \cdot 10^{-5}$, $2 \cdot 10^{-5}$, $5 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $2 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-4}$, $1,5 \cdot 10^{-3}$, $7,5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ (концентрацию кислорода в опыте считать постоянной).

5. Введение в окисляющуюся линолевую кислоту (ЛН) ингибитора (InH) тормозит процесс окисления, вследствие чего на кинетической кривой появляется период индукции (τ), который связан с концентрацией ингибитора и скоростью инициирования со-

отношением $\tau = 2[\text{InH}]/W_i$. Процесс может быть описан следующей кинетической схемой:



На основании моделирования данной схемы исследовать зависимость ошибки, возникающей при определении периода индукции по методу касательной, от силы ингибитора (величины k_7). Моделирование провести при $[\text{LH}] = 3 \text{ М}$, $[\text{O}_2] = 0,0015 \text{ М}$ для следующих значений k_7 : $1 \cdot 10^5$, $2 \cdot 10^5$, $5 \cdot 10^5$, $1 \cdot 10^6 \text{ л/}(\text{моль} \cdot \text{с})$ при скоростях инициирования $W_i = 1 \cdot 10^{-8}$ и $1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/}(\text{л} \cdot \text{с})$ (использовать $[\text{InH}] = 1 \cdot 10^{-5}$ и $1 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ соответственно). Сделать вывод, при какой W_i лучше проводить измерение периода индукции в эксперименте.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ И ЭЛЕКТРОННЫХ РЕСУРСОВ

1. Казин, В. Н. Курс физической химии : учеб. пособие для вузов / В. Н. Казин, Е. М. Плисс, А. И. Русаков. — Ярославль : ЯрГУ, 2011. — 236 с.

2. Еремин, В. В. Задачи по физической химии. Часть 2 : Химическая кинетика. Электрохимия / В. В. Еремин, С. И. Каргов, Н. Е. Кузьменко. — URL : <http://chem.msu.ru/rus/teaching/eremin/welcome.html>

3. Семиохин, И. А. Сборник задач по химической кинетике / И. А. Семиохин. — URL : <http://chem.msu.ru/rus/teaching/semiochin/kinetika1/all.pdf>

4. Колпакова, Н. А. Сборник задач по химической кинетике / Н. А. Колпакова, С. В. Романенко, В. А. Колпаков. — Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2008. — 280 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Кинетика простых реакций	3
2. Методы определения порядка реакции	9
3. Кинетика сложных реакций	16
4. Влияние температуры на скорость химических реакций ..	23
5. Приближенные методы химической кинетики.....	27
6. Кинетика гомогенного и ферментативного катализа.....	33
7. Компьютерное моделирование кинетики химических процессов	40
Список рекомендуемой литературы и электронных ресурсов.....	47

Учебное издание

Тихонов Иван Викторович
Сирик Андрей Владимирович
Гробов Алексей Михайлович

Химическая кинетика

Практикум

Редактор, корректор М. Э. Левакова
Верстка М. Э. Леваковой

Подписано в печать 14.09.2020. Формат 60×84 1/16.
Усл. печ. л. 2,79. Уч.-изд. л. 2,2.
Тираж 2 экз. Заказ

Оригинал-макет подготовлен
в редакционно-издательском отделе ЯрГУ.

Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова.
150003, Ярославль, ул. Советская, 14.