

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

Кінетика і термодинаміка органічного синтезу

Практикум

*Рекомендовано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
як навчальний посібник для здобувачів ступеня магістр
за освітньою програмою «Хімія і технологія органічних матеріалів»
спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія»*

Київ
КПІ ім. Ігоря Сікорського
2021

«Кінетика і термодинаміка органічного синтезу» Практикум [Електронний ресурс] : навч. посіб. для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» / КПІ ім. Ігоря Сікорського ; уклад.: І.А. Левандовський, С.О. Примиська. – Електронні текстові дані (1 файл: 3,424 Мбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021. – 151 с.

*Гриф надано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського (протокол № 1 від 16.09.2021 р.)
за поданням Вченої ради Інституту/Факультету (протокол № 8 від 30.08.2021 р.)*

Електронне мережне навчальне видання

КІНЕТИКА І ТЕРМОДИНАМІКА ОРГАНІЧНОГО ПРАКТИКУМ

Укладачі:	<i>Левандовський Ігор Анатолійович</i> , канд. хім. наук, доцент <i>Примиська Світлана Олексіївна</i> , канд. техн. наук, ст.викладач
Відповідальний редактор	<i>Жук Тетяна Сергіївна</i> , канд. хім. наук, доцент
Рецензент	<i>Колодяжна Анастасія Олегівна</i> , доктор хім. наук, ст. науковий співробітник, Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В. П. Кухаря НАН України

КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021

«Кінетика і термодинаміка органічного синтезу. Практикум»: навчальний посібник за освітньою програмою «Хімія і технологія органічних матеріалів» для студентів спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» [Електронний ресурс]/ КПІ ім. Ігоря Сікорського; укладачі: І. А. Левандовський, С.О. Примиська

Електронне мережне навчальне видання призначене для виконання лабораторних робіт з дисципліни «Кінетика і термодинаміка органічного синтезу», що викладається згідно з учбовим планом магістерської підготовки хіміко-технологічного факультету. Дана дисципліна призначена для ознайомлення майбутніх фахівців хімічної промисловості з науковими основами сучасних технологічних процесів та практики каталітичних процесів; сучасних технологій каталітичних виробництв промислового органічного синтезу; розуміння основних принципів побудови оптимальних за організацією технологічних схем виробництва. Метою вивчення цієї дисципліни є забезпечення студентів необхідними базовими навичками з основ хімічної термодинаміки та законів хімічної кінетики, розуміння принципів та законів хімічної і фазової рівноваги, взаємоперехід енергії системи в механічну, хімічну, теплову, електричну роботу, методів визначення параметрів, характеристик, властивостей гомогенних і гетерогенних систем, розчинів електролітів і неелектролітів, які вони зможуть використовувати в подальшому процесі навчання.

«Кинетика и термодинамика органического синтеза. Практикум»: учеб. пособие по образовательной программе « Химия и технология органических материалов »для студентов специальности 161« Химические технологии и инженерия » [Электронный ресурс] / КПИ им. Игоря Сикорского; сост.: И. А. Левандовский, С.А. Примиска

Электронное сетевое учебное издание предназначено для выполнения лабораторных работ по дисциплине «Кинетика и термодинамика органического синтеза. Практикум», которая преподается согласно учебному плану магистерской подготовки химико-технологического факультета. Данная дисциплина предназначена для ознакомления будущих специалистов химической промышленности с научными основами современных технологических процессов и практики каталитических процессов; современных технологий каталитических производств промышленного органического синтеза; понимания основных принципов создания оптимальных по организации технологических схем производства. Целью изучения этой дисциплины есть обеспечение студентов необходимыми базовыми умениями и основами химической термодинамики и законов химической кинетики, понимания принципов и законов химического и фазового равновесия, взаимоперехода энергии системы в механическую, химическую, тепловую, электрическую работу, методов определения параметров, характеристик, свойств гомогенных и гетерогенных систем, растворов электролитов и неэлектролитов, какие они смогут использовать в дальнейшем процессе обучения.

« Kinetics and Thermodynamics of the Organic Synthesis. Practice material ": a textbook on the educational program" Chemistry and Technology of Organic Materials" for students of specialty 161 "Chemical Technology and Engineering " [Electronic resource] / Igor Sikorsky KPI; Compiled by: I. Levandovskiy, S.O. Prymyska

The electronic network educational publication is intended for performing laboratory works on the discipline "Kinetics and Thermodynamics of the Organic Synthesis", which is taught according to the curriculum of the master's training of the chemical-technological faculty. This discipline is intended to

familiarize the future specialists of the chemical industry with the basic principles of modern technological processes and the practice of catalytic processes; modern technologies of catalytic production of industrial organic synthesis; understanding of the basic principles of creating optimal production schemes for production schemes. The purpose of studying this discipline is to provide students with the necessary basic skills from the basics of chemical thermodynamics and the laws of chemical kinetics, to understand the principles and laws of chemical and phase equilibrium, to interchange the energy of the system into mechanical, chemical, thermal, electrical work, methods for determining parameters, characteristics, properties of homogeneous and heterogeneous systems, solutions of electrolytes and non-electrolytes, which they can use in the future learning process.

Вступ

Даний посібник містить теоретичні основи по розділам з прикладами вирішення задач та самими задачами, які виконуються студентами, що навчаються за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія». Робота виконується в рамках практикуму, який відповідає програмі кредитного модуля «Кінетика і термодинаміка органічного синтезу».

Практикум з даного кредитного модуля дає змогу студентам краще засвоїти першу частину теоретичного матеріалу кредитного модулю та здобути практичні навички досліджень в цій галузі.

Робота студента над учбовим матеріалом із дисципліни містить такі види роботи: вивчення матеріалу по підручниках та навчальних посібниках, відвідування лекцій, виконання лабораторних робіт та написання реферату та письмового екзамену. Під час підготовки до виконання практичних робіт студенти повинні опрацювати відповідні розділи теоретичного курсу з хімічної кінетики, розглянути приклади вирішення завдань та виконати завдання для самостійної підготовки і перевірити їх з наведеними відповідями.

Представлені матеріали мають за мету закріплення знань та набуття вміння застосовувати навички, отримані у процесі вивчення даної дисципліни.

ЗМІСТ

Розділ 1. КІНЕТИКА СКЛАДНИХ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ	5
1.1. КІНЕТИКА ОБОРОТНИХ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ	5
1.2. КІНЕТИКА ПАРАЛЕЛЬНИХ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ	10
1.3. КІНЕТИКА ПОСЛІДОВНИХ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ	13
1.4. Приклади розв'язку задач.....	17
1.5. Задачі для самостійного вирішення.....	21
Розділ 2. ТЕОРЕТИЧНЕ ПРЕДСТАВЛЕННЯ ХІМІЧНОЇ КІНЕТИКИ	30
2.1. ТЕОРІЯ АКТИВНИХ ЗІШТОВХУВАНЬ	30
2.2. ТЕОРІЯ АКТИВОВАНОГО КОМПЛЕКСУ АБО ПЕРЕХІДНОГО СТАНУ	36
2.3 Приклади розв'язку задач.....	42
2.4 Задачі для самостійного вирішення.....	51
Розділ 3. НАБЛИЖЕНІ МЕТОДИ ХІМІЧНОЇ КІНЕТИКИ. ПРИНЦИП СТАЦІОНАРНОСТІ БОДЕНШТЕЙНА	59
3.1 Приклади розв'язку задач	61
3.2 Задачі для самостійного вирішення.....	68
Розділ 4. КІНЕТИКА КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО КАТАЛІЗУ	77
4.1 Вплив температури на швидкість хімічної реакції.....	83
4.2 Приклади розв'язку задач.....	83
4.3 Задачі для самостійного вирішення.....	88
РОЗДІЛ 5. КІНЕТИКА ФЕРМЕНТАТИВНИХ РЕАКЦІЙ	97
5.1 ОЦІНКА КІНЕТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ФЕРМЕНТАТИВНИХ РЕАКЦІЙ	97
5.2. ВПЛИВ ІНГІБІТОРІВ НА КІНЕТИКУ ФЕРМЕНТАТИВНИХ РЕАКЦІЙ.....	99
5.3 Приклади розв'язку задач.....	101
5.4 Задачі для самостійного вирішення.....	103
РОЗДІЛ 6. ГЕТЕРОГЕННИЙ КАТАЛІЗ	116
6.1 ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗАННЯ ЗАДАЧ	131
6.2 ЗАДАЧІ ДЛЯ САМОСТІЙНОГО ВИРІШЕННЯ	137
Список літератури	147

РОЗДІЛ 1. КІНЕТИКА СКЛАДНИХ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

Складною реакцією називають сукупність одночасно протікаючих одностадійних реакцій, в результаті яких відбувається перетворення реагентів в продукти. В ході складних реакцій часто утворюються проміжні речовини, які надалі перетворюються. Часто – це активні частинки з неспареними електронами – так звані радикали.

Більшість реакцій є складними і складаються з декількох елементарних стадій. Всю різноманітність складних реакцій можна звести до комбінації декількох типів реакцій: оборотні (двосторонні); паралельні; послідовні ті ін.

При вивченні кінетики складних реакцій, які включають декілька елементарних стадій, використовують принцип незалежності:

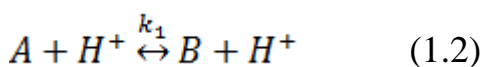
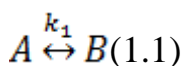
якщо в системі протікає декілька простих реакцій, то кожна з них підпорядковується хімічній кінетиці незалежно від інших реакцій.

1.1 КІНЕТИКА ОБОРОТНИХ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

При протіканні оборотних реакцій необхідно враховувати принцип детальної рівноваги:

при рівновазі швидкість прямої реакції для кожної стадії рівна швидкості оборотної реакції.

Розглянемо цей принцип на прикладі наступного процесу. Нехай перетворення А в В відбувається як без участі іонів водню, так і за їх участі по схемі:



Для швидкості утворення речовини В можна записати кінетичне рівняння:

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B + k_3 C_A C_{H^+} - k_4 C_B C_{H^+}$$

Оскільки при рівновазі $\frac{dc_B}{dt} = 0$, тобто $k_1 C_A - k_2 C_B + k_3 C_A C_{H^+} - k_4 C_B C_{H^+} = 0$, то константа рівноваги реакції (1.1) рівна:

$$K = \frac{c_{B_{\text{рівн}}}}{c_{A_{\text{рівн}}}} = \frac{k_1 + k_3 C_{H^+}}{k_2 + k_4 C_{H^+}} \quad (1.3)$$

Виникає протиріччя, так як константа рівноваги не повинна залежати від концентрації іонів водню. Парадокс усувається, якщо використовувати принцип детальної рівноваги. Згідно з цим принципом, при рівновазі швидкості прямої і зворотної реакцій для кожного шляху окремо повинні бути рівними. Отже, при рівновазі справедливі рівності:

$$k_1 c_{A_{\text{рівн}}} = k_2 c_{B_{\text{рівн}}} \quad (1.4)$$

$$k_3 c_{A_{\text{рівн}}} C_{H^+} = k_4 c_{B_{\text{рівн}}} C_{H^+} \quad (1.5)$$

Тоді з (1.4) і (1.5) отримаємо:

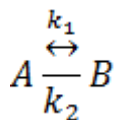
$$\frac{c_{B_{\text{рівн}}}}{c_{A_{\text{рівн}}}} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{k_3}{k_4} = K$$

Підставляючи $k_1 = K k_2$ і $k_3 = K k_4$ в (1.3) отримаємо тотожність $K = K$ і, таким чином, протиріччя буде знято.

Найпростішими оборотними реакціями є ізомерні перетворення: переходи цис-форми в транс-форму, зміна положення кратного зв'язку в насичених сполуках, їх циклізація – дециклізація, кето-енольна та інші види таутомерії.

Розглянемо декілька прикладів опису кінетики оборотних реакцій з використанням принципу детальної рівноваги.

1. Оборотні реакції першого порядку складаються з прямої та зворотної елементарних реакцій першого порядку:



Якщо $t=0$	a	b
Якщо $t>0$	$a-x$	$b+x$
Якщо $t<0$	$a-x_\infty$	$b+x_\infty$

Загальна швидкість рівна різниці швидкостей прямої і оборотної реакцій:
 $v = v_1 - v_2$.

Якщо початкові концентрації речовин А і В позначити відповідно а і b, а концентрації в будь-який момент часу $c_A = a - x$ і $c_B = b + x$, то в диференціальній формі рівняння кінетики мають вигляд:

$$v = k_1(a - x) - k_2(b + x);$$

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

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_2(b + x) \quad (1.6)$$

де x – зменшення речовини А або збільшення речовини В до моменту часу t ; k_1 – константа швидкості прямої реакції; k_2 – константа швидкості зворотної реакції;

В момент рівноваги швидкість зворотної реакції рівна нулю. Тому $k_1(a - x) = k_2(b + x)$, звідки

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{b+x_\infty}{a-x_\infty} = K \quad (1.7)$$

де K – константа рівноваги даної хімічної реакції; x_{∞} - зменшення речовини А або збільшення речовини В до моменту рівноваги.

З цього рівняння можна виразити x_{∞} :

$$x_{\infty} = \frac{k_1 a - k_2 b}{k_1 k_2} = \frac{K a - b}{K + 1} \quad (1.8)$$

Перетворюючи рівняння (1.6), отримаємо:

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2)(x_{\infty} - x) \quad (1.9)$$

Інтегральна форма цього рівняння має вигляд:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{x_{\infty}}{x_{\infty} - x} \quad (1.10)$$

$$x = x_{\infty}(1 - e^{-(k_1 + k_2)t}) \quad (1.11)$$

Рівняння для оборотної реакції першого порядку має такий самий вигляд, як і для необоротної реакції першого порядку, з тією тільки різницею, що замість початкової концентрації фігурує рівноважна концентрація, а константу швидкості замінює сума констант швидкостей прямої і оборотної реакції.

Кінетичні криві для оборотних реакцій першого порядку приведені на рис.1.1.

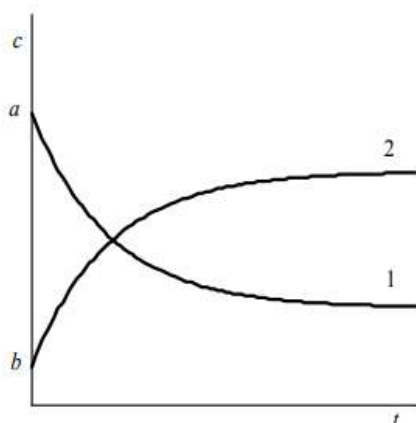


Рис.1.1 Залежність концентрації реагентів від часу для оборотної реакції першого порядку:

1- крива зміна концентрації речовини А

2- крива зміни концентрації речовини В

2. Тимчасовим прикладом оборотної хімічної реакції, в якій обидві реакції другого порядку, є реакція омилення складного ефіру:

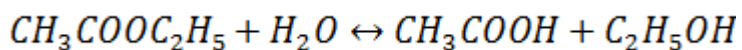
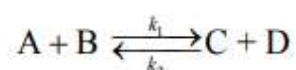


Схема такої реакції



Розглянемо рішення задачі для випадку, коли продукти реакції до початку реакції в реакційній суміші відсутні: $c_{\text{A},0} = c_{\text{B},0} = a$ і $c_{\text{C},0} = c_{\text{D},0} = 0$.

Аналогічно попередньому пункту рівняння швидкості хімічної реакції можна записати у вигляді:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x)^2 - k_2x^2 \quad (1.12)$$

При досягненні стану рівноваги виконується умова:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{x_{\infty}^2}{(a - x_{\infty})^2} = K \quad (1.13)$$

За участі рівняння (1.13) рівняння швидкості хімічної реакції запишеться як:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \left[(a - x)^2 - \frac{(a - x_{\infty})^2}{x_{\infty}^2} x^2 \right] \quad (1.14)$$

Поліном допускає наявність двох коренів квадратного рівняння $x_1 = x_{\infty}$ і $x_2 = \frac{ax_{\infty}}{2ax_{\infty} - a}$. Його записують через добуток вигляду $m(x - x_1)(x - x_2)$. Тоді рівняння швидкості хімічної реакції запишеться так:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1 a}{x_{\infty}^2} (2x_{\infty}^2 - a)(x_{\infty} - x) \left(\frac{ax_{\infty}}{2x_{\infty} - a} - x \right) \quad (1.15)$$

Інтегральна форма цього рівняння має вигляд:

$$k_1 \frac{2a(a-x_{\infty})}{x_{\infty}} = \frac{1}{t} \ln \frac{ax_{\infty} - x(2x_{\infty} - a)}{a(x_{\infty} - x)} \quad (1.16)$$

Константи швидкостей k_1 і k_2 можна визначити з дослідного значення константи швидкості:

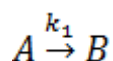
$$k' = k_1 \frac{2a(a-x_{\infty})}{x_{\infty}} \text{ i } k' = k_2 \frac{2ax_{\infty}}{a-x_{\infty}} \quad (1.17)$$

1.2. КІНЕТИКА ПАРАЛЕЛЬНИХ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

До паралельних реакцій відносяться хімічні перетворення, коли взята для реакції речовина підлягає перетворенням одночасно в двох чи більше напрямках.

До таких реакцій відносяться, наприклад, гідроліз складних ефірів дикарбонових кислот, чи взаємодія сірчаної кислоти із сумішшю оксидів металів. Розглянемо декілька прикладів кінетики таких реакцій.

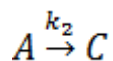
1. З однієї речовини отримуємо дві нових:



Якщо $t=0$ а 0

Якщо $t > 0$

a-x	y
0	0
1	1
2	4
3	9
4	16
5	25
6	36
7	49
8	64
9	81
10	100



Якщо $t > 0$ a-xz

Введемо позначення: a – початкова концентрація речовини А, x – зміна концентрації цієї речовини до моменту часу t ; y – концентрація речовини В; z – концентрація речовини С в момент часу t .

Тоді кінетичне рівняння записується з урахуванням принципу незалежності ($r_A = -v_1 - v_2$):

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) + k_2(a - x) = (k_1 + k_2)(a - x) \quad (1.18)$$

$$\frac{dy}{dt} = k_1(a - x) \quad (1.19)$$

$$\frac{dz}{dt} = k_2(a - x) \quad (1.20)$$

Рішення рівняння (1.18) має вигляд:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \quad (1.21)$$

Звідки концентрація вихідної речовини в будь-який момент часу t рівна:

$$a - x = ae^{-(k_1+k_2)t} \quad (1.22)$$

Тоді можна виразити зміну концентрації продуктів реакції:

$$dy = k_1 a e^{-(k_1+k_2)t} dt \quad (1.23)$$

$$dz = k_2 a e^{-(k_1+k_2)t} dt \quad (1.24)$$

Інтегровані рівняння (1.23) і (1.24) в межах від 0 до t і, відповідно, від 0 до z дає:

$$y = \frac{k_1 a}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1+k_2)t}) = \frac{k_1}{k_1 + k_2} x \quad (1.25)$$

$$z = \frac{k_2 a}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1+k_2)t}) = \frac{k_2}{k_1 + k_2} x \quad (1.26)$$

З рівняння (1.25) і (1.26) випливає, що для паралельних реакцій в будь-який момент часу співвідношення концентрацій продуктів постійне і визначається відношенням констант швидкостей елементарних стадій:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{y}{z} \quad (1.27)$$

Кінетичні криві для випадку двох паралельних реакцій першого порядку наведені на рис. 1.2.

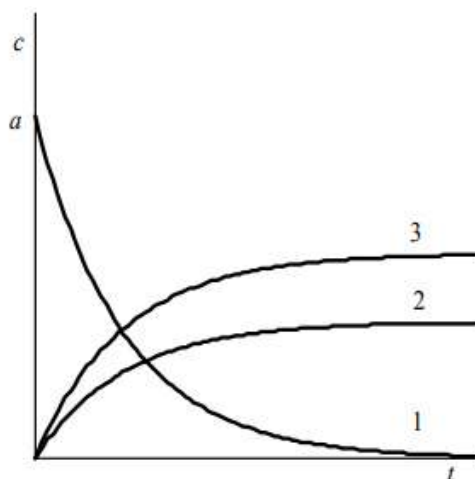


Рис.1.2. Залежність концентрації реагентів від часу для паралельних реакцій першого порядку (співвідношення $\frac{k_1}{k_2} = \frac{2}{3}$):

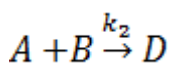
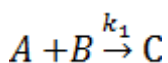
1 – крива зміни концентрації речовини А;

2 – крива зміни концентрації речовини В;

3 – крива зміни концентрації речовини С.

2. Розглянемо випадок, коли паралельні реакції є реакціями другого порядку.

Такий процес можна представити загальною схемою:



Якщо позначити аіб'як початкові концентрації речовин А і В, то кінетичне рівняння в диференційній формі можна представити як:

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2)(a - x)(b - x) \quad (1.28)$$

Інтегрування цього рівняння дозволяє оцінити суму констант швидкостей:

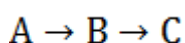
$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (1.29)$$

Співвідношення концентрацій продуктів, як в першому випадку, не залежить від часу і визначається співвідношенням констант швидкостей.

1.3. КІНЕТИКА ПОСЛІДОВНИХ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

Розрахунок кінетики послідовних реакцій у загальному випадку доволі складний, так як якщо процес складається з двох або кількох послідовних реакцій, то кінетика його описується системою диференціальних рівнянь. Тільки для більш простих реакцій з послідовними стадіями першого порядку вдається отримати аналітичні вирази для концентрацій речовин у явному вигляді.

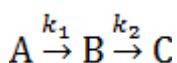
Прикладом такої простої послідовної реакції може слугувати гомогенна реакція в закритій системі з двома односторонніми мономолекулярними елементарними стадіями (першого порядку):



Прикладом таких реакцій є радіоактивні перетворення речовин або нуклеофільне заміщення в ароматичних сполуках.

Розглянемо випадок, коли константи швидкості k_1 і k_2 двох послідовних стадій відрізняються не більше, ніж на один порядок і обидві стадії є лімітуючими.

Вирішимо пряму задачу, тобто знайдемо залежність концентрації від часу для усіх трьох речовин, вважаючи відомим механізм реакції і константи швидкостей обох стадій:



Якщо $t=0$ а $0 \quad 0$

Якщо $t > 0$

a-xx-y y

Нехай в початковий момент часу $t=0$ наявно a молей речовини А, а речовини В і С відсутні. Якщо до моменту часу t прореагувало x молей

речовини А, то залишилось $c_A = (a - x)$ молей. Позначимо через у кількість речовини В, яка на той час перетворилася в С. Отже, речовина В в кількості $c_B = (x - y)$ молей, а речовина С в кількості у молей.

Швидкість перетворення речовини А можна виразити:

$$r_i = \frac{dc_A}{dt} = \frac{d(a - x)}{dt} = -\frac{dx}{dt}$$

або на основі формальної кінетики:

$$r_A = -k_1(a - x)$$

Звідки

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) \quad (1.30)$$

Інтегрування цього рівняння від 0 до t від 0 до x приводить до наступних виразів:

$$c_A = a - x = ae^{-k_1 t} \quad (1.31)$$

$$x = a(1 - e^{-k_1 t}) \quad (1.32)$$

Швидкість перетворення речовини В описується рівнянням:

$$r_B = \frac{dc_B}{dt} = \frac{d(x-y)}{dt} = k_1(a - x) - k_2(x - y);$$

$$\frac{dy}{dt} = k_2(x - y) \quad (1.33)$$

Підставляючи значення x з (1.32) і (1.33) і інтегруючи отримане рівняння від 0 до t від 0 до y , отримаємо:

$$c_C = y = a \left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right) \quad (1.34)$$

Віднявши рівняння (1.34) з рівняння (1.32), отримаємо:

$$c_B = x - y = \frac{ak_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (1.35)$$

Залежність концентрації речовини від часу в системі двох послідовних реакцій першого порядку приведена на рис.1.3.

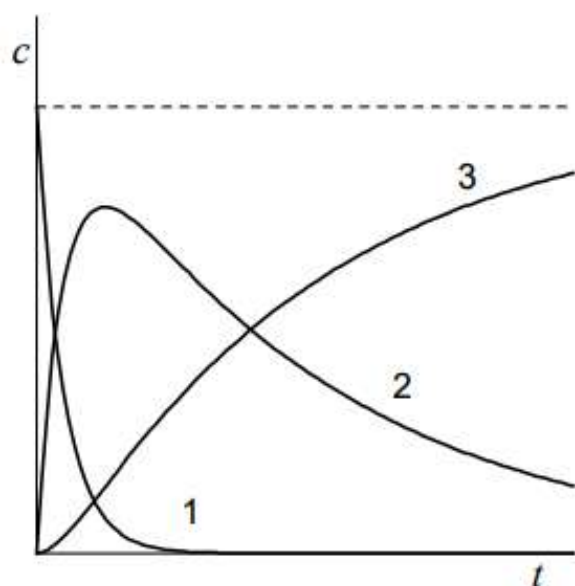


Рис.1.3. Залежність концентрації реагентів від часу для послідовної реакції першого порядку (співвідношення $\frac{k_1}{k_2} = 10$);

1 – крива зміни концентрації речовини А;

2 – крива зміни концентрації речовини В;

3 – крива зміни концентрації речовини С.

Як видно з рисунку, зміна концентрації проміжної речовини в часі представляє собою криву з максимумом. Величина цього максимуму визначається різницею в значеннях констант:

$$c_{B,max} = a \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{\frac{k_1}{k_2 - k_1}} \quad (1.36)$$

$$t_{max} = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1} \quad (1.37)$$

При вирішенні зворотної задачі за кінетичними кривими необхідно визначити k_2 і k_1 . Константу швидкості k_1 легко можна визначити на основі

рівняння (1.31). Проте визначення k_2 дещо складніше, так як рівняння (1.35) є трансцендентним, з якого у явному вигляді значення k_2 виразити неможливо. Для визначення k_2 краще скористатися рівнянням (1.36) або (1.37), які вирішуються в чисельному вигляді. Для цього, знаючи k_1 , експериментально визначають максимум концентрації речовини В, а потім розраховують k_2 .

Розглянемо корисне співвідношення між концентраціями В, С і А у випадку, якщо лімітуючою стадією процесу є реакція з константою швидкості k_1 .

Перехідна рівновага. Якщо $k_2 \gg k_1$, то після тривалого проміжку часу вираз (1.35) спрощується:

$$c_B = x - y = \frac{ak_1}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} \quad (1.38)$$

Розділивши рівняння (1.38) на (1.31), отримаємо вираз для так званої перехідної рівноваги:

$$\frac{c_B}{c_A} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} \quad (1.39)$$

Тобто в стаціонарному стані співвідношення концентрацій $\frac{c_B}{c_A}$ – величина постійна.

У цьому випадку співвідношення концентрацій $\frac{c_c}{a}$ (з урахуванням $k_2 \gg k_1$) рівне:

$$\frac{c_c}{a} = 1 - e^{-k_1 t} \quad (1.40)$$

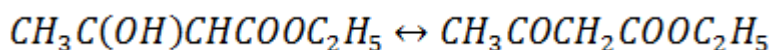
Вікова рівновага. Якщо $k_2 \gg k_1$, то в рівнянні (1.39) можна знехтувати в знаменнику k_1 , тоді отримаємо рівняння, яке називається віковою рівновагою:

$$\frac{c_B}{c_A} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{\tau_2}{\tau_1} = \frac{\tau_{1/2(2)}}{\tau_{1/2(1)}} \quad (1.41)$$

де τ_1 і τ_2 – середній час життя; $\tau_{1/2(1)}$ і $\tau_{1/2(2)}$ – період напіврозпаду, відповідно, речовин А і В. В цьому випадку при $t \rightarrow \infty \frac{c_c}{a} = 1$.

1.4. ПРИКЛАДИ ВИРІШЕННЯ ЗАДАЧ

Приклад 1. Реакція ізомеризації β-оксикротонового ефіру в ацетооцтовий ефір



при 25°C протікає як в прямому, так і в зворотному напрямку. Зміна концентрації β-оксикротонового ефіру в часі приведена в таблиці

$t, \text{ч}$	0	71,8	145,5	215,8	264,3	333,3	383,5	478,3	506
$c_0 - x, \text{моль/дм}^3$	0,366	0,277	0,215	0,174	0,152	0,130	0,121	0,106	0,1

В початковий момент часу ацетооцтовий ефір в системі був відсутній. Після встановлення рівноваги в системі концентрація β-оксикротонового ефіру складала 0,078 моль/дм³. Розрахувати константи швидкостей прямої і зворотної реакції.

Рішення. Реакція ізомеризації β-оксикротонового ефіру в ацетооцтовий ефір відноситься до реакцій першого порядку.

1. Значення x_∞ і x можна розрахувати за співвідношенням:

$$x = c_0 - (c_0 - x); x_\infty = c_0 - (c_0 - x_\infty)$$

де $(c_0 - x)$ – концентрація вихідної речовини для часу t .

Звідси $x_\infty = 0,366 - 0,078 = 0,288$ моль/дм³. Розрахуємо значення $x - x_\infty$ в різні моменти часу:

$t, \text{ч}$	71,8	145,5	215,8	264,3	333,3	383,5	478,3	506
---------------	------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-----

$x - x_{\infty}, \text{моль/дм}^3$	0,199	0,137	0,096	0,074	0,052	0,043	0,028	0,022
------------------------------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

2. Суму констант швидкостей прямої та зворотної реакції розраховуємо за формулою (1.10):

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{x_{\infty}}{x_{\infty} - x}$$

Розраховуємо $k_1 + k_2$ для різних моментів часу t :

$t, \text{ч}$	71,8	145,5	215,8	264,3	333,3	383,5	478,3
$k_1 + k_2, \text{ч}^{-1}$	0,00515	0,00511	0,00509	0,00514	0,00514	0,00496	0,00487

Останні значення $k_1 + k_2$ можна відкинути, так як точність розрахунків залежить від точності вимірювання концентрації при $t \rightarrow \infty$. Середнє значення $k_1 + k_2 = 0,005126 \text{ч}^{-1}$.

3. Константу рівноваги реакції розраховуємо за співвідношенням (1.7):

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{c_{B,0} + x_{\infty}}{c_{A,0} - x_{\infty}} = \frac{0 + 0,288}{0,366 - 0,288} = 3,692$$

4. Значення кожної зі швидкостей реакції k_1 і k_2 можна визначити, вирішивши систему рівнянь:

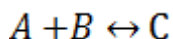
$$k_1 + k_2 = 0,005126 \text{ч}^{-1}$$

$$K = \frac{k_1}{k_2} = 3,692$$

$$k_1 = \frac{K}{1 + K} (k_1 + k_2) = 0,00403 \text{ч}^{-1}$$

$$k_2 = \frac{k_1 + k_2}{1 + K} = 0,00109 \text{ч}^{-1}$$

Приклад 2. Реакція взаємодії гідропероксидів (ROOH) з кетонами представляє собою оборотну хімічну реакцію, яка протікає за схемою



Константа швидкості прямого процесу $k_1 = 10^{-3} \text{ дм}^3/(\text{моль с})$, константа рівноваги $K = \frac{k_1}{k_2} = 8 \frac{\text{дм}^3}{\text{моль}}$. Розрахувати константу швидкості оборотної реакції і концентрації речовин А, В і С до моменту рівноваги, якщо $c_{A,0} = c_{B,0} = 0,02 \text{ моль/дм}^3$, $c_{C,0} = 0$.

Рішення. Значення константи швидкості зворотної реакції розрахуємо як

$$k_2 = \frac{k_1}{K} = \frac{10^{-3}}{8} = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$$

В момент рівноваги $K = \frac{x_{\infty}}{(c_0 - x_{\infty})^2}$. Це рівняння перетворюємо до вигляду:

$$Kx_{\infty}^2 - (K2c_0 + 1)x_{\infty} + Ka^2 = 0$$

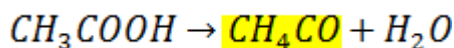
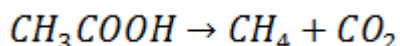
Рішенням цього квадратного рівняння є два корені:

$$x_{\infty 1} = 0,00246 \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}, \text{ і } x_{\infty 2} = 0,163 \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}$$

Фізичний сенс має тільки перший корінь.

Концентрації речовин А і В до моменту рівноваги стануть рівними $0,0175 \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}$, а концентрація речовини С – $0,00246 \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3}$.

Приклад 3. Оцтова кислота при температурі 700°C розкладається одночасно за двома напрямками:



Період напіврозпаду оцтової кислоти не залежить від початкової концентрації і рівний 0,087с. Співвідношення числа молей утворених метану та кетену в будь-який момент часу рівне 0,8. Розрахувати значення сумарної константи швидкості і значення константи швидкості кожної з реакції.

Рішення.

1. Визначимо порядок реакції розкладу оцтової кислоти і сумарну константу швидкості. Так як період напіврозпаду не залежить від початкової концентрації, то це значить, що реакція розкладу оцтової кислоти має порядок реакції рівний одиниці. Загальну константу можна розрахувати виходячи з часу напівреакції:

$$k = k_1 + k_2 = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}} = \frac{\ln 2}{0,087} = 7,96 \text{с}^{-1}$$

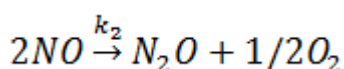
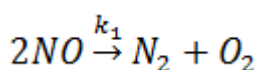
2. Для паралельних реакцій справедливе співвідношення:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{n_{\text{CH}_4}}{n_{\text{CH}_4\text{CO}}} = 0,8 \text{ або } k_1 = 0,8k_2$$

3. Знаючи суму констант та їх співвідношення, розрахуємо кожну з констант:

$$0,8k_2 + k_2 = 7,96; k_2 = 4,42 \text{с}^{-1}; k_1 = 7,96 - 4,42 = 3,54 \text{с}^{-1}$$

Приклад 4. Розкладання оксиду азоту (II) при 1300 К протікає за двома паралельними реакціями:



Початкова концентрація оксиду азоту (II) рівна 4 моль/дм³. Через 0,02с вона зміниться на 77,85%. Співвідношення концентрацій N_2 і N_2O в будь-який

момент часу рівне 1,4. Розрахувати значення констант швидкостей, вважаючи, що цей процес є реакцією другого порядку.

Рішення. За умовою задачі через 0,02 с розкладання

$$4 \cdot 0,7785 = 3,114 \text{ моль/дм}^3$$

оксиду азоту (II), а залишиться

$$(4 - 3,114) = 0,886 \text{ молей}$$

Кінетичне рівняння для розкладання оксиду азоту (II) при протіканні паралельних реакцій у випадку реакції другого порядку має вигляд:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \frac{(c_{A,0} - c)}{c_{A,0} c}$$

Це рівняння дозволяє розрахувати суму констант швидкостей:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{0,02} \frac{(4 - 0,886)}{4 \cdot 0,886} = 43,93 \text{ дм}^3 / (\text{моль с})$$

Для паралельних хімічних реакцій співвідношення концентрацій продуктів реакції в будь-який момент часу рівне співвідношенню констант швидкостей:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{c_{N_2}}{c_{N_2O}} = 1,4$$

Звідки

$$k_1 = 1,4k_2 \frac{\text{дм}^3}{\text{моль с}}; 1,4k_2 + k_2 = 43,93 \frac{\text{дм}^3}{\text{моль с}}$$

Тоді

$$k_2 = 18,3 \frac{\text{дм}^3}{\text{моль с}}$$

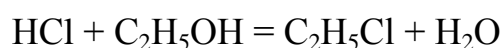
$$k_1 = 25,6 \frac{\text{дм}^3}{\text{моль} \cdot \text{с}}$$

1.5 ЗАДАЧІ ДЛЯ САМОСТІЙНОГО ВИРІШЕННЯ

1. *Цис-транс*-ізомеризація стильбену (1,2-дифенілетилену) – оборотна реакція першого порядку. Розрахуйте значення усереднених констант швидкостей прямої та оборотної реакцій, використовуючи наступні експериментальні дані:

$t, \text{с}$	0	1830	3816	7260	12006	∞
Частка <i>цис</i> -ізомеру, %	100	88,1	79,3	70,0	48,5	17,0

2. Реакція взаємодії етанолу з соляною кислотою



перебігає в органічному розчиннику, який містить 80% етанолу і відповідає оборотній реакції першого порядку типу

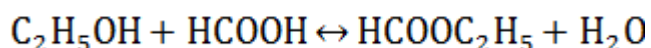


Експериментально встановлено як змінюється концентрація HCl в часі при температурі 118 °C.

$t, \text{с}$	0	19	45	85	∞
$c_{\text{HCl}} \cdot 10^2, \text{М}$	3,0300	3,0287	3,0272	3,0248	1,5900

Визначте чисельне значення констант швидкостей k_1 і k_2 .

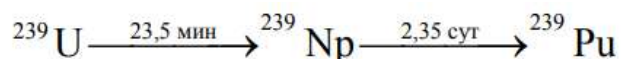
3. Кінетика реакції етерифікації етанолу мурашиною кислотою



відповідає реакції першого порядку в обох напрямках (визначення проводили при значному надлишку етанолу і води). При температурі 25 °C константи швидкості реакцій відповідно становлять $k_1 = 1,85 \cdot 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$, $k_2 = 1,76 \cdot 10^{-3} \text{ хв}^{-1}$

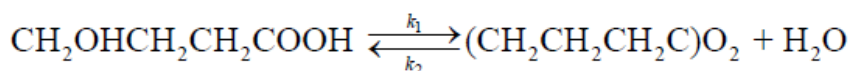
¹. Початкова концентрація мурашиної кислоти дорівнює 0,1 М. Розрахуйте відсотковий склад продукту (етилформіату) при досягненні рівноваги і розрахуйте час, що необхідний для перебігу реакцій етерифікацій на 80% від рівноважного стану.

4. Зразок радіоактивного урану масою 100 г розпадається за такою схемою



(над стрілкою вказані періоди напіврозпаду). Розрахуйте маси Нептунію і Плутонію через: а) 20 хв.; б) 20 діб після початку розпаду.

5. Реакція перетворення γ-оксимасляної кислоти в лактон являє собою оборотну реакцій першого порядку як в прямому, так і в зворотному напрямку (концентрація води постійна):

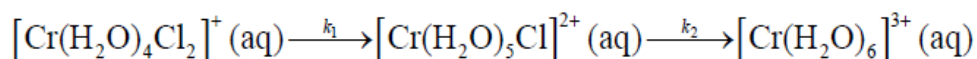


Початкова концентрація γ-оксимасляної кислоти дорівнює 0,1823 моль·дм³. Нижче наведені дані вимірювань зміни концентрації лактону у часі:

<i>t</i> , хв.	0	21	36	50	65	80	100	∞
<i>x</i> * 10 ² , М	0	2,41	3,73	4,99	6,10	7,08	8,11	13,28

Розрахуйте константу рівноваги даної реакцій і значення констант швидкостей прямої і оборотної реакцій.

6. Реакція



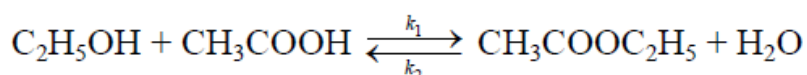
перебігає при 0 °С і може бути представлена загальною схемою:



Початкова концентрація речовини А була рівна 0,0348 моль·дм³;

константи швидкості: $k_1 = 1,78 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ и $k_2 = 5,80 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Розрахуйте концентрації всіх учасників реакції до моменту часу $t=500 \text{ с}$ та час досягнення максимуму концентрації проміжної речовини В.

7. Реакція взаємодії оцтової кислоти ($c_0 = 1.00 \text{ моль/дм}^3$) з етиловим спиртом проводилась в середовищі 40%-го етилового спирту. Утворення етилацетату відбувається за таким рівнянням реакції:

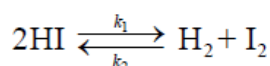


Кінетику цієї реакції вивчали титруючи $1,00 \text{ см}^3$ розчину $0,0612 \text{ моль/дм}^3$ NaOH. Отримали такі результати:

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

Розрахуйте константу рівноваги і константи швидкостей прямої і оборотної реакції.

8. Для реакції

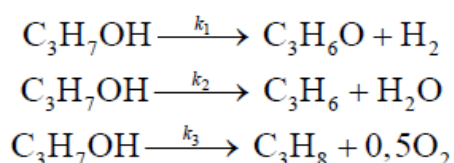


була виміряна частка HI, що розпався залежно від часу нагріву:

$t, \text{ хв}$	10	20	30	40	50	∞
$\alpha_{\text{HI}} \cdot 10^2$	4,50	9,06	13,03	15,68	17,30	21,43

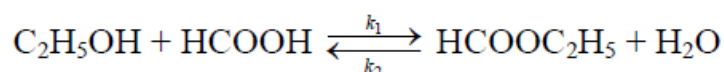
Початкова концентрація йодистого водню була рівна $0,0446 \text{ моль/дм}^3$. Розрахуйте константу рівноваги даного процесу і значення констант прямого і оборотного процесу.

9. Реакція розкладу ізопропілового спирту протікає в присутності каталізатора (триоксиду ванадію) при 588 К за наступною схемою:



Концентрації речовин, що вимірювались через 4,3 с після початку досліду, становлять: $c_{\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}} = 0,0274 \text{ моль} \cdot \text{дм}^3$, $c_{\text{C}_3\text{H}_6\text{O}} = 0,0075 \text{ моль} \cdot \text{дм}^3$, $c_{\text{C}_3\text{H}_6} = 0,081 \text{ моль} \cdot \text{дм}^3$, $c_{\text{C}_3\text{H}_8} = 0,017 \text{ моль} \cdot \text{дм}^3$. Розрахуйте константу швидкості кожної стадії реакції.

10. Утворення етилового ефіру мурашиної кислоти при 303 К перебігає за рівнянням реакцій першого порядку (спирт взято в значному надлишку):

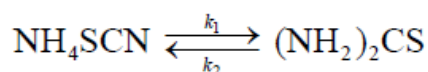


Константа рівноваги цієї реакції дорівнює 1,05. За зміною концентрації кислоти слідували шляхом титрування проб однакового об'єму:

t , хв	0	1700	10000	14000	20000	40000
V , мл	29,44	28,59	24,77	23,06	21,28	16,80

Концентрація реакції в початковий момент часу дорівнює нулю. Розрахуйте числові значення констант швидкостей k_1 і k_2 в цьому розчині.

11. Перетворення роданіду амонію в тіомочевину – оборотна реакція першого порядку:

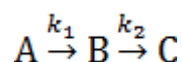


Експериментально оцінювалась частка NH_4SCN (α), що прореагувала до моменту часу t . Розрахуйте швидкості прямої і оборотної реакцій використовуючи наступні експериментальні дані:

t , хв	0	19	38	48	60	∞
----------	---	----	----	----	----	----------

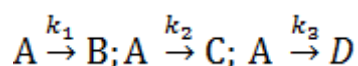
$\alpha, \%$	2,0	6,9	10,4	12,3	13,6	23,2
--------------	-----	-----	------	------	------	------

12. В газовій фазі протікає реакція



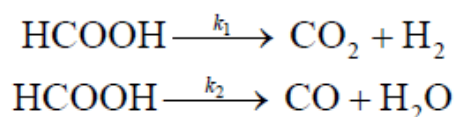
Для досліду було взято 2 молі газу А. Константи окремих стадій реакції відповідно дорівнюють: $k_1 = 18 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ и $k_2 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Розрахуйте кількості молів кожного газу в момент часу $t = 180 \text{ с}$. Якої з речовин буде більше до цього моменту часу?

13. Реакція розкладу речовини А може проходити паралельно у трьох напрямках:



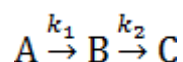
Початкова концентрація речовини А становила 5 моль/дм^3 . Через десять хвилин від початку реакції концентрація речовини В стала рівною 1 моль/дм^3 , а співвідношення продуктів С і D відповідно 6:1. Період напіврозпаду речовини А дорівнює 8 хв. Визначте константи швидкостей k_1, k_2 и k_3 .

14. Мурашина кислота на окислювальних каталізаторах розкладається у відповідності зі схемою:



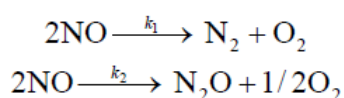
В одному за дослідів за $15,4 \text{ с}$ вихід CO_2 склав $77,5 \%$ від теоретичного, а $\text{CO} - 2,6\%$. Розрахуйте константи швидкостей дегідратації та дегідрування мурашиної кислоти.

15. В газовій фазі перебігає реакція



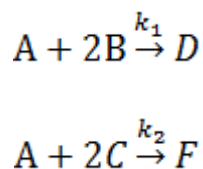
Для досліду було взято 5 моль газу А. Константи швидкостей окремих стадій реакції відповідно дорівнюють: $k_1 = 18 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ и $k_2 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Розрахуйте в який моменту часу концентрація речовини В буде максимальна. Яка буде концентрація речовин А і С в цей моменту часу?

16. Розклад оксиду азоту (II) при 1300 К перебігає за двома паралельними реакціями:



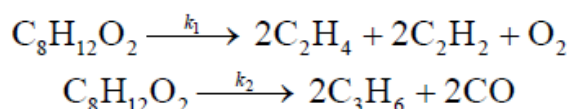
Початкова концентрація оксиду азоту (II) дорівнює 4 моль/дм³. Скільки азоту і оксиду азоту (I) утвориться через 0,1 с, якщо константи швидкості паралельних реакцій мають наступні значення: $k_1 = 25,7 \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$ і $k_2 = 18,27 \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$?

17. В системі протікають дві паралельні реакції:



Відношення констант швидкості $k_1 / k_2 = 5$. Початкові концентрації речовин В і С однакові. До моменту часу t прореагувало 50% речовини В. Яка частина речовини С прореагувала до цього часу?

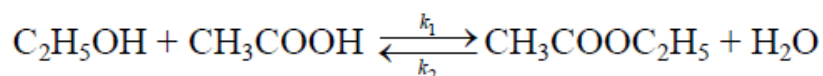
18. Термічний розклад циклобутанів приводить до утворення суміші продуктів, відповідно до реакцій



Початкова кількість циклобутану – 10 моль. При температурі 383 К співвідношення концентрацій C_2H_4 и C_3H_6 в будь-який момент часу перебігу процесу залишалось постійним і рівним 125. Через 50 с від початку реакції в газовій суміші було 0,7 моль CO. Розрахуйте значення констант швидкостей

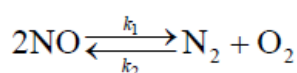
обох процесів.

19. Реакція етерифікації етилового спирту оцтовою кислотою



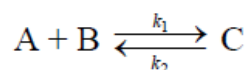
є оборотною реакцією другого порядку в обох напрямках. При певній температурі для початкових концентрацій обох реагентів, що становлять 1 моль/дм³, було встановлено, що концентрація утвореного ефіру дорівнює 0,25 моль/дм³ через $t = 65$ діб і $2/3$ моль/дм³ – при встановленні рівноваги ($t \rightarrow \infty$). Розрахуйте константу рівноваги даного процесу і значення констант прямої і зворотної реакції.

20. Константа рівноваги реакції



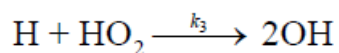
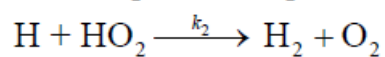
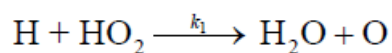
при температурі 2400 К і $p = 1,013 \cdot 10^5$ Па дорівнює 398, 4, а константа швидкості $k_1 = 6,03 \cdot 10^9$ дм³/(моль с). Розрахуйте константу швидкості k_2 даної реакції і концентрацію всіх компонентів до моменту часу $t=200$ с, якщо початковий тиск NO становить $2,026 \cdot 10^3$ Па.

21. Реакція взаємодії гідропероксидів (ROOH) з кетонами є оборотною хімічною реакцією, яка протікає за такою схемою



Константа швидкості прямого процесу $k_1 = 1 \cdot 10^{-3}$ дм³/(моль с), константа рівноваги $K = 7$ дм³/моль. Розрахуйте концентрацію речовин А, В і С через 10 год від початку реакції і до моменту рівноваги, якщо $c_A^0 = c_B^0 = 0,03$ моль/дм³, а $c_C^0 = 0$.

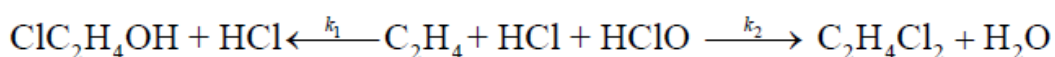
22. За допомогою масс-спектрометричного методу вивчалась кінетика реакцій:



Експериментально встановили, що відношення констант швидкостей відповідає такому співвідношенню $k_1:k_2:k_3=0,62:0,11:0,27$. Оцініть відношення концентрацій продуктів реакції до часу t .

23. Константи швидкостей прямої і оборотної реакцій відповідно дорівнюють 2 с^{-1} і 30 с^{-1} . Початкові концентрації речовин А і В взяті рівними $0,04 \text{ моль/дм}^3$. Знайдіть концентрації цих речовин через $0,04 \text{ с}$.

24. Реакції



при температурі T протікають паралельно. Розрахуйте константи швидкості кожної з реакцій, якщо концентрації, які виміряні в одному з дослідів за час 240 хв наступні (етилен взятий в надлишку):

	$c_{\text{HClO}} \cdot 10^3, \text{ моль/дм}^3$	$c_{\text{HCl}} \cdot 10^3, \text{ моль/дм}^3$
$t = 0, \text{ хв}$	8,675	0,612
$t = 240, \text{ хв}$	3,695	0,532

РОЗДІЛ 2. ТЕОРЕТИЧНЕ ПРЕДСТАВЛЕННЯ ХІМІЧНОЇ КІНЕТИКИ

2.1. ТЕОРІЯ АКТИВНИХ ЗІШТОВХУВАНЬ

У теорії складних зіштовхувань вважається, що акт перетворення початкових речовин у кінцеві продукти відбувається в момент зіштовхування активованих молекул і протікає миттєво. При цьому молекули розглядаються як безструктурні частинки, хоча в дійсності хімічні реакції відбуваються шляхом поступової перебудови молекул і перерозподілу енергії між хімічними зв'язками.

Щоб реакція відбулася, частинки в момент зіштовхування повинні мати деякий мінімальний надлишок енергії, так звану енергію активації (E).

Розглянемо кінетику бімолекулярної реакції у газовій фазі.

Згідно з молекулярно-кінетичною теорією газів повне число зіштовхувань Z_{12} за 1 с в 1 см³, якщо в системі реагують молекули двох різних видів, розраховується за рівнянням:

$$Z_{12} = n_1 n_2 \sigma_{12} \left[\frac{8R_1 T}{\pi} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \right]^{1/2} \frac{1}{\text{см}^3 \text{с}} \quad (2.1)$$

де n_1, n_2 – число молекул в одиниці об'єму (см³); σ – ефективний переріз зіштовхування πd_{12}^2 ; $d_{12} = \frac{(d_1 + d_2)}{2}$ – ефективний діаметр зіштовхувань; M_1, M_2 – молекулярні маси реагуючих молекул, г/моль; $R_1 = 8,314 \cdot 10^7 \frac{\text{ерг}}{\text{моль К}}$;

розмірність виразу $\left[\frac{8R_1 T}{\pi} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \right]^{1/2} = \left[\frac{\text{см}}{\text{с}} \right]$.

Якщо між молекулами газу немає взаємодії, і молекули вважаються сферами, то переріз зіштовхування можна розрахувати через радіуси чи діаметри молекул:

$$\sigma = \pi(r_1 + r_2)^2 = \pi d_{AB}^2 \quad (2.2)$$

Притягання між молекулами збільшує переріз зіштовхування: $\sigma > \pi(r_1 + r_2)^2$, а відштовхування – зменшує його: $\sigma < \pi(r_1 + r_2)^2$.

Оцінка ефективного діаметра зіштовхування можлива за допомогою в'язкості газів або за допомогою густини рідин та твердих тіл.

1. За в'язкістю газів:

$$d_{12} = \sqrt{\frac{2.67 \cdot 10^5 (MT)^{1/2}}{\eta}} \quad (2.3)$$

де η - в'язкість газу, г/см с; M – молекулярна маса, г/моль; T – абсолютна температура, К.

2. За значеннями мольних об'ємів рідин чи твердих речовин:

$$d_{12} = 0.665 \cdot 10^{-8} \left[\left(\frac{M_1}{\rho_1} \right)^{1/3} + \left(\frac{M_2}{\rho_2} \right)^{1/3} \right] \quad (2.4)$$

3. В деяких випадках ефективний діаметр зіштовхування можна оцінити приблизно, використовуючи співвідношення:

$$d_{12} \approx 1,5 d_{\text{спектр}} \quad (2.5)$$

Число подвійних зіштовхувань між молекулами одного сорту рівне:

$$Z_{11} = n^2 d^2 \left[\frac{4\pi R_1 T}{M} \right]^{1/2} \frac{1}{\text{см}^3 \text{с}} \quad (2.6)$$

Число зіштовхувань при $n_A = n_B = 1$ називають частотою зіштовхувань Z_0 :

- для різних
молекул

$$Z_0 = d^2_{12} \left[8\pi R_1 T \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \right]^{1/2} \quad (2.7)$$

- для
однакових молекул

$$Z_0 = d^2 \left[\frac{4\pi R_1 T}{M} \right]^{1/2}$$

Так як $Z_{12} = n_1 n_2 Z_0$, то розмірність частоти зіштовхувань рівна $\text{см}^3/\text{с}$. Ця величина рівна імовірності зіштовхування двох частинок за одиницю часу в одиниці об'єму.

Число зіштовхувань активних молекул Z_a , яке розраховано на основі розподілу Максвела-Больцмана, визначається співвідношенням:

$$Z_a = Z_{12} e^{\frac{-E_a^*}{RT}} \frac{1}{\text{см}^3 \text{с}} \quad (2.8)$$

де Z_{12} – повне число зіштовхувань, E_a^* – істинна енергія активації реакції.

Співвідношення

$$\frac{Z_a}{Z_{12}} = e^{\frac{-E_a^*}{RT}} \quad (2.9)$$

являє собою долю активних зіштовхувань із загального числа зіштовхувань молекул.

Так як для бімолекулярних реакцій за участі молекул двох різних видів кожне зіштовхування активних молекул повинно приводити до зникнення однієї молекули даного виду, то швидкість реакції можна розрахувати виходячи з числа активних зіштовхувань:

$$v_{\text{оп}} = Z_a = Z_{12} e^{\frac{-E_a^*}{RT}} = n_1 n_2 Z_0 e^{\frac{E_a^*}{RT}}$$

або

$$v_{\text{оп}} = Z_a = Z_{11} e^{\frac{-E_a^*}{RT}} = n^2 Z_0 e^{\frac{E_a^*}{RT}} \quad (2.10)$$

Підстановка рівнянь (2.6) і (2.9) в (2.10) дозволяє отримати вираз для швидкості бімолекулярної реакції на основі моделі активних зіштовхувань:

а) для молекул різного виду:

$$v = n_1 n_2 d_{12}^2 \left[8\pi R_1 T \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \right]^{1/2} \cdot e^{\frac{-E_a^*}{RT}} \quad (2.11)$$

б) для молекул одного виду:

$$v = n^2 d^2 \left[\frac{4\pi R_1 T}{M} \right]^{1/2} \cdot e^{\frac{-E_a^*}{RT}} \quad (2.12)$$

З іншої сторони, згідно з основним постулатом хімічної кінетики, швидкість реакції виражається рівнянням

$$v = k n_1 n_2 \quad (2.13)$$

де n_1, n_2 – концентрації газів, які виражено через число частинок в 1 см^3 .

З порівняння рівнянь (2.10) і (2.13) слідує, що при взаємодії однакових і неоднакових молекул константа швидкості рівна:

$$k = z_0 e^{\frac{E_a^*}{RT}} \frac{cm^3}{c} \quad (2.14)$$

Константа швидкості за теорією активних зіштовхувань може мати різну розмірність. Формули перерахунку констант:

$$k \left[\frac{cm^3}{c} \right] = k N_A \left[\frac{cm^3}{\text{моль } c} \right] = k N_A 10^{-3} \left[\frac{dm^3}{\text{моль } c} \right] = k N_A 6 \cdot 10^{-2} \left[\frac{dm^3}{\text{моль хв}} \right]$$

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$$

За участі виразу для частоти зіштовхувань (2.7) замість (2.14) можна записати формули для розрахунку константи швидкості:

а) для молекул різного виду:

$$k = N_A z_0 e^{\frac{E_a^*}{RT}} = N_A d_{12}^2 \left[8\pi R_1 T \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \right]^{1/2} \cdot e^{\frac{E_a^*}{RT}} \frac{cm^3}{\text{моль } c} \quad (2.15)$$

б) для молекул одного виду:

$$k = N_A z_0 e^{\frac{E_a^*}{RT}} = N_A d^2 \left[\frac{4\pi R_1 T}{M} \right]^{1/2} \cdot e^{\frac{E_a^*}{RT}} \frac{cm^3}{\text{моль } c} \quad (2.16)$$

Рівняння (2.14)-(2.16), де константа швидкості розрахована через число подвійних зіштовхувань, називають рівнянням Трауца-Льюїса. Воно застосовується до бімолекулярних реакцій, як у розчині, так і у газовій фазі.

Теорія активних зіштовхувань може бути застосована для оцінки констант швидкостей мономолекулярних реакцій. У цих реакціях набуття молекулами надлишкової енергії також відбувається через бімолекулярні зіштовхування. Тому вираз для швидкості реакції має той самий вигляд, що і для швидкості бімолекулярної реакції за участі однакових молекул:

$$v = n^2 z_0 e^{\frac{E_a^*}{RT}} = n^2 d^2 \left[\frac{4\pi R_1 T}{M} \right]^{1/2} \cdot e^{\frac{-E_a^*}{RT}} \frac{1}{\text{см}^3 \text{с}} \quad (2.17)$$

Згідно з основним постулатом хімічної кінетики швидкість мономолекулярної реакції рівна : $v = kn$. Тоді вираз для константи швидкості мономолекулярної реакції, який розраховано з урахуванням теорії активних зіштовхувань буде мати вигляд:

$$k = n z_0 e^{\frac{E_a^*}{RT}} = n d^2 \left[\frac{4\pi R_1 T}{M} \right]^{1/2} \cdot e^{\frac{-E_a^*}{RT}} \text{с}^{-1} \quad (2.18)$$

де $n = \frac{N_A p}{R_3 T}$ – число молекул в 1 см^3 ; p – парціальний тиск. Якщо тиск виражено в атм, то $R_3 = 82 \frac{\text{см}^3 \text{атм}}{\text{моль К}}$; якщо тиск виражено а Па, $R_3 = 82 \cdot 1,013 \cdot 10^5 \frac{\text{см}^3 \text{Па}}{\text{моль К}}$

Порівняння швидкостей реакції, які розраховано за дослідними даними, показує, що в більшості випадків $v_{\text{оп}} < Z_a$. Для узгодження дослідних і розрахованих даних Дж. Христиансен (1924 р.) увів поправочний множник, який називається стеричним фактором P .

Спочатку припускали, що стеричний фактор пов'язано з необхідною орієнтацією молекул, що зіштовхуються, і характеризує вірогідність певної геометричної конфігурації частинок при зіштовхуванні. В подальшому було з'ясовано ще ряд причин, через які $v_{\text{оп}} < Z_a$.

З урахуванням стеричного фактору вираз для константи швидкості на основі моделі активних зіштовхувань має вигляд:

$$k = P Z_0 e^{\frac{E_a^*}{RT}} \frac{cm^3}{c} \quad (2.19)$$

Порівнюючи рівняння (2.15) і (2.18) з рівнянням Арреніуса $k = A e^{-\frac{E_a^*}{RT}}$, отримуємо рівняння для розрахунку предекспоненціального множника за теорією зіткнень:

а) для молекул різного виду:

$$A = P N_A Z_0 = P N_A d^2_{12} \left[8 \pi R_1 T \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \right]^{1/2} \frac{cm^3}{\text{моль } c} \quad (2.20)$$

б) для молекул одного виду:

- в бімолекулярних реакціях:

$$A = P N_A Z_0 = P N_A d^2 \left[\frac{4 \pi R_1 T}{M} \right]^{1/2} \frac{cm^3}{\text{моль } c} \quad (2.21)$$

- в мономолекулярних реакціях:

$$A = P n d^2 \left[\frac{4 \pi R_1 T}{M} \right]^{1/2} c^{-1} \quad (2.22)$$

І порівнюючи рівняння Арреніуса з рівнянням Траутца-Льюїса випливає, що в рівняння Арреніуса предекспоненціальний множник не залежить від температури, а в рівнянні Траутца-Льюїса – пропорційний \sqrt{T} . З цього випливає також, що величина істинної енергії активації E_a^* за фізичним змістом повністю аналогічна арреніусівській енергії активації, но за чисельним значенням відрізняється від неї.

Порівнюючи рівняння Арреніуса і (2.15), не важко помітити, що дослідна енергія активації пов'язана з теоретичною (E_a^*) рівнянням:

$$E = E_a^* + \frac{RT}{2} \quad (2.23)$$

Теорія активних зіткнень, вводячи поняття про стеричний фактор P , не дає способів розрахунку цього параметру. Оцінку значення P зазвичай проводять шляхом порівняння значень констант швидкостей реакцій, які розраховано за рівнянням Арреніуса $k_{оп}$ і за рівняннями (2.15) і (2.18) - $k_{ТАС}$:

$$P = \frac{k_{оп}}{k_{ТАС}} \quad (2.24)$$

Стеричний фактор можна також розрахувати за рівнянням:

$$P = \frac{A}{N_A z_0 e^{0,5}} \quad (2.25)$$

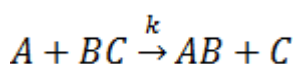
де A – предекспоненціальний множник в рівнянні Арреніуса.

2.2. ТЕОРІЯ АКТИВОВАНОГО КОМПЛЕКСУ АБО ПЕРЕХІДНОГО СТАНУ

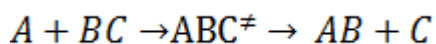
Теорія активованого комплексу чи перехідного стану заснована на тому, що елементарний акт взаємодії молекул складається з поступової перебудови хімічного зв'язку, при якому початкова конфігурація атомів з вихідних молекул переходить в кінцеву в продуктах реакції за безперервної зміни міжатомних відстаней.

Кількісну теорію, яка заснована на цих уявленнях, з використанням математичного апарату статистичної термодинаміки, так звану теорію абсолютних швидкостей реакцій, запропонували Г. Ейрінг і М. Полянї (1935 р.)

Розглянемо механізм реакції



Згідно з теорією активованого комплексу при наближенні атома A до молекулою BC зв'язок $B-C$ послаблюється і виникає зв'язок $A-B$. Процес завершується утворенням молекули AB і атома C , для цього система повинна пройти через активований комплекс ABC^\ddagger , коли атом B в однаковій мірі належить молекулам BC і AB :



Якісні уявлення про елементарний акт як про складний процес перебудови хімічного зв'язку при наближенні молекул, а також уявлення про поверхні потенційної енергії і координаті реакції називають теорією активованого комплексу чи перехідного стану.

Суворі кількісна теорія, яка заснована на цій фізичній моделі механізму елементарного акту, повинна складатися в теоретичному розрахунку енергетичних поверхонь реакції методами квантової механіки і в теоретичній оцінці на цій основі енергії активації і предекспоненціального множника. Зробити це поки що не вдається, через математичні труднощі. Тому користуються наближеною математичною моделлю, так званою теорією абсолютних швидкостей реакції.

Згідно з цією теорією, швидкість будь-якої хімічної реакції рівна швидкості переходу активованого комплексу через потенційний бар'єр, тобто швидкості розпаду активованого комплексу в продукти реакції. При цьому молекула активованого комплексу проходить шлях δ (рис. 2.1)

При виведенні виразу для константи швидкості в теорії активованого комплексу елементарну реакцію розглядають як одномірний поступальний рух по координаті реакції в напрямку продуктів реакції. При цьому зроблено наступні припущення:

1. В ході хімічної реакції на вершині потенційного бар'єру утворюється активований комплекс ABC^\ddagger , який складається з молекул вихідної речовини і продуктів реакції.
2. Активований комплекс на ділянці δ (рис. 2.1) здійснює одномірний поступальний рух в напрямку продуктів реакції.
3. Рух впродовж реакції може бути описаний в термінах класичної механіки без участі квантових ефектів.

4. Елементарна реакція відбувається адіабатично, тобто без переходу на іншу поверхню потенційної енергії.

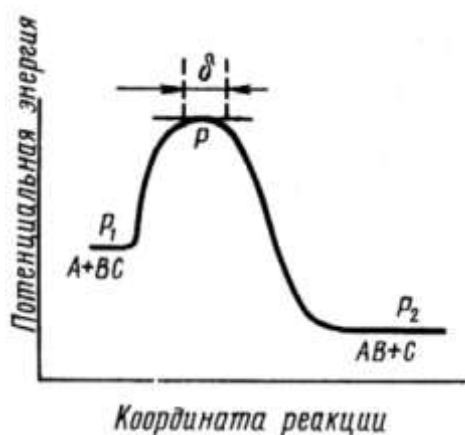


Рис.2.1. Шлях процесу на основі моделі активованого комплексу:

δ – область існування активованого комплексу

Таким чином активований комплекс розглядається як звичайна молекула, в якій один коливальний ступінь свободи замінено на поступальний в напрямку продуктів реакції.

Процес переходу активованого комплексу в продукти реакції – реакція першого порядку.

Основним рівнянням теорії абсолютних швидкостей реакції (без виведення) є рівняння, яке пов'язує константу швидкості реакції з властивостями перехідного стану через суми по станах:

$$k = \chi \frac{\hbar T}{h} \cdot \frac{Q_{ABC^\ddagger}}{Q_A Q_{BC}} e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2.26)$$

де χ – це додатковий множник, який називається трансмісійним коефіцієнтом. Він враховує долю активованих комплексів, які виходять з вершини потенційного бар'єра в область продуктів реакції. Для більшості реакцій трансмісійний коефіцієнт близький до одиниці; \hbar – стала Больцмана; T – температура, К; h – стала Планка; Q_{ABC^\ddagger} – сума за станами активованого комплексу; Q_A і Q_{BC} – суми по станах вихідних речовин; E_0^\ddagger енергія активації.

Припускається, що хімічна реакція протікає без порушення рівноваги розподілу молекул реагентів за енергіями, а між реагентами і активованим комплексом існує динамічна рівновага, тому концентрацію активованих комплексів можна виразити через термодинамічну константу рівноваги.

Якщо ввести позначення:

$$K^{\ddagger}_c = \frac{Q_{ABC^{\ddagger}}}{Q_A Q_{BC}} e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2.27)$$

То найбільш загальне рівняння теорії абсолютних швидкостей реакції можна записати:

$$k = \chi \frac{\hbar T}{h} \cdot K^{\ddagger}_c \quad (2.28)$$

де K^{\ddagger}_c – константа рівноваги утворення активованого комплексу, яка виражається через молярні концентрації $\left[\frac{\text{моль}}{\text{дм}^3} \right]$.

В залежності від того, як розраховують константу рівноваги, розглядають статистичний (2.27) і термодинамічний (2.28) аспекти теорії активованого комплексу.

Термодинамічні аспекти теорії активованого комплексу

Якщо константа швидкості має розмірність $\left[\frac{\text{см}^3}{\text{моль} \cdot \text{с}} \right]$ і всі речовини знаходяться в стандартному стані $\left(c_i^0 = 1 \frac{\text{моль}}{\text{см}^3} \right)$, то для реакції, яка протікає за постійного об'єму:

$$k = \chi \frac{\hbar T}{h} \cdot e^{\frac{\Delta A^{\ddagger}}{RT}} (c^0)^{\Delta v} = \chi \frac{\hbar T}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S_c^{\ddagger}}{R}} e^{-\frac{\Delta U^{\ddagger}}{RT}} (c^0)^{\Delta v^{\ddagger}} \quad (2.29)$$

де $\Delta A^{\ddagger} = \Delta U^{\ddagger} - T \Delta S_c^{\ddagger}$ – стандартна енергія активації Гельмгольца; ΔS_c^{\ddagger} – ентропія активації при стандартному стані $\left(c_i^0 = 1 \frac{\text{моль}}{\text{см}^3} \right)$; ΔU^{\ddagger} – внутрішня енергія активації; $\Delta v^{\ddagger} = (1 - n)$ – зміна числа молекул при утворенні активованого комплексу; n – число молекул, які вступають в реакцію.

Множник $(c^0)^{\Delta v^\ddagger}$ у формулі (2.29) необхідний, щоб отримати однакову розмірність правої та лівої частин рівності.

В довіднику фізико-хімічних величин немає значень внутрішньої енергії активації утворення молекул активованого комплексу. Тому замість ΔU^\ddagger при розрахунках констант швидкостей необхідно користуватися дослідними енергіями активації. Щоб знайти зв'язок між цими величинами, прологарифмуємо рівняння (2.28):

$$\ln k = \ln \chi \frac{h}{h} + \ln T + \ln K^\ddagger_c \quad (2.30)$$

а потім продиференціюємо (2.30) по температурі і порівняємо з рівнянням Арреніуса:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{d \ln K^\ddagger_c}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta U^\ddagger}{RT^2} = \frac{E_{a,оп}}{RT^2} \quad (2.31)$$

З порівняння випливає, що

$$E_{a,дос} = \Delta U^\ddagger + RT \quad (2.32)$$

Підставляючи (2.32) в (2.29), отримаємо вираз для констант швидкості на основі теорії активованого комплексу для реакції, яка протікає при постійному об'ємі:

$$k = \chi \frac{hT}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S_c^\ddagger}{R}} e^{-\frac{E_{a,дос}}{RT}} (c^0)^{\Delta v^\ddagger} \quad (2.33)$$

Множник $A = \chi \frac{hT}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S_c^\ddagger}{R}}$ рівний предекспоненціальному множнику рівняння Арреніуса, а ентропійний множник – це стеричний фактор P:

$$P = e^{\frac{\Delta S_c^\ddagger}{R}} \quad (2.34)$$

Якщо реакція протікає в газовій фазі, то в якості стандартного стану використовують $p^\circ = 10^5 \text{ Па} = 1 \text{ бар}$. Тоді

$$\Delta U^\ddagger = E_{a,дос} - RT = \Delta H^\ddagger - p\Delta V = \Delta H^\ddagger - (1 - n)RT \quad (2.35)$$

Тому ентальпія активації пов'язана з дослідною енергією активації співвідношенням:

$$\Delta H^\ddagger = E_{a,\text{дос}} - (1 - n)RT - RT = E_{a,\text{дос}} - nRT \quad (2.36)$$

В цьому випадку для розрахунку константи з таблиці беруть звичайні значення ентропії речовини, які стандартизовано за тиском, у зв'язку з тим потрібно перейти від величини ΔS_c^\ddagger до величини ΔS_p^\ddagger . Застосовуючи до газових реакцій буде мати місце співвідношення:

$$\Delta S_c^\ddagger = \Delta S_p^\ddagger - (1 - n)R \ln \frac{RT}{p^\circ} = \Delta S_p^\ddagger + (1 - n)R \ln R_3 T \quad (2.37)$$

Якщо $p^\circ = 1$ бар, то $\Delta S_c^\ddagger = \Delta S_p^\ddagger - (1 - n)R \ln R_3 T$, де $R_3 = 82 \frac{\text{см}^3 \text{ бар}}{\text{моль К}}$.

Підставляючи (2.35), (2.36) в рівняння (2.29), отримаємо вираз для розрахунку константи швидкості, яка протікає в газовій фазі:

$$k = \chi \frac{\hbar T}{h} \cdot e^n \left(\frac{R_3 T}{p^\circ} \right)^{(n-1)} e^{\frac{\Delta S_p^\ddagger}{R}} e^{-\frac{E_{a,\text{дос}}}{RT}} (c^0)^{\Delta v^\ddagger} \frac{\text{см}^3}{\text{моль с}} \quad (2.38)$$

З формули (2.38) неважко отримати формули для розрахунку ΔS_p^\ddagger :

$$\Delta S_p^\ddagger = R \ln \frac{k}{\chi \frac{\hbar T}{h} \cdot e^n \left(\frac{R_3 T}{p^\circ} \right)^{(n-1)}} + \frac{E_{a,\text{дос}}}{T} \frac{\text{Дж}}{\text{моль К}} \quad (2.39)$$

Розглянемо застосування формули (2.38) до опису кінетики різноманітних реакцій.

1. Для мономолекулярної реакції, в якій утворення активованого комплексу відбувається без зміни числа частино ($n = 1$):

$$k(T) = \chi \frac{\hbar T}{h} \cdot e e^{\frac{\Delta S_p^\ddagger}{R}} e^{-\frac{E_{a,\text{дос}}}{RT}} \quad (2.40)$$

Значення дослідної енергії активації (E) пов'язане з ентальпією активації ($n = 1$) співвідношенням:

$$E_{a,\text{дос}} = \Delta H^\ddagger + RT \quad (2.41)$$

Для мономолекулярних реакцій $\Delta S_c^\ddagger = \Delta S_p^\ddagger$, а стеричний фактор P розраховують за формулою (2.34).

2. У випадку бімолекулярної реакції ($n = 2$) з двох молекул газу утворюється одна молекула активованого комплексу, тому константа швидкості може бути розрахована за формулою:

$$k(T) = \chi \frac{\hbar T}{h} \cdot \frac{R_3 T}{p^\circ} e^{\frac{\Delta S_p^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} = \chi \frac{\hbar T}{h} \cdot \frac{R_3 T}{p^\circ} e^2 e^{\frac{\Delta S_p^\ddagger}{R}} e^{-\frac{E_{a, \text{дос}}}{RT}} \quad (2.42)$$

В бімолекулярній реакції ентальпія активації пов'язана з дослідною енергією активації співвідношенням $p^\circ = 10^5 \text{ Па}$:

$$\Delta H^\ddagger = E_{a, \text{дос}} - 2RT \quad (2.43)$$

$$\Delta S_p^\ddagger = R \ln \frac{k_{\text{дос}} h}{\hbar T^2 e^2 R_3} + \frac{E_{a, \text{дос}}}{T} \quad (2.44)$$

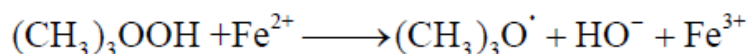
$$\Delta S_c^\ddagger = \Delta S_p^\ddagger + R_3 \ln RT \quad (2.45)$$

3. Для реакцій, які протікають в розчинах, константу рівноваги K_c^\ddagger виражають через енергію Гельмгольца утворення активованого комплексу:

$$k(T) = \frac{\hbar T}{h} e^{\frac{\Delta A^\ddagger}{RT}} = \frac{\hbar T}{h} e^{\frac{\Delta S_c^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta U^\ddagger}{RT}} = \chi \frac{\hbar T}{h} e^n e^{\frac{\Delta S_p^\ddagger}{R}} e^{-\frac{E_{a, \text{дос}}}{RT}} \quad (2.46)$$

2.3 ПРИКЛАДИ РОЗ'ЯЗКУ ЗАДАЧ

Приклад 1. *трет*-Бутилгідропероксид $(\text{CH}_3)_3\text{OOH}$ реагує з двоховалентним залізом за реакцією



яка перебігає у водному розчині при $\text{pH}=1$. Константа швидкості цієї реакції при $T = 298 \text{ К}$ дорівнює $16,4 \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$, експериментальна енергія активації дорівнює $38,6 \text{ кДж/моль}$. Густина *трет*-бутилгідропероксиду дорівнює $1,226 \text{ г/см}^3$, $M = 84 \text{ г/моль}$, густина розчину, що містить Fe^{2+} , становить $1,2135 \text{ г/см}^3$, $M = 56 \text{ г/моль}$. Розрахуйте частку активних зіткнень з загального числа

зіткнень, константу швидкості даної реакції за теорією активних зіткнень при $T = 298 \text{ K}$ і оцініть стеричний множник P .

Рішення. Ефективний діаметр зіткнень розрахуємо за густиною трет-бутилгідропероксиду і розчину Fe^{2+} :

$$d_{12} = 0,665 \cdot 10^{-8} \left[\left(\frac{M_1}{\rho_1} \right)^{1/3} + \left(\frac{M_2}{\rho_2} \right)^{1/3} \right] =$$

$$= 0,665 \cdot 10^{-8} \left[\left(\frac{84}{1,226} \right)^{1/3} + \left(\frac{56}{1,2135} \right)^{1/3} \right] = 5,099 \cdot 10^{-8} \text{ см.}$$

Звідки $d^2 = 2,6 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$.

1. Експериментальна енергія активації пов'язана з теоретичною співвідношенням:

$$E_{\text{а,дос}} = E_{\text{а}}^* + 0,5RT$$

Звідки

$$E_{\text{а}}^* = E_{\text{а,оп}} - 0,5RT = 38600 - 0,5 \cdot 8,314 \cdot 298 = 37361,2 \text{ Дж/моль}$$

2. Частка активних зіткнень із загального числа зіткнень

$$\frac{Z_{\text{а}}}{Z_{12}} = e^{\frac{-E_{\text{а}}^*}{RT}} = e^{\frac{-37361,214}{8,314 \cdot 298}} = 3,2 \cdot 10^{-7}.$$

дорівнює:

3. Константу швидкості за теорією активних зіткнень розрахуємо за формулою для випадку зіткнення двох різних молекул:

$$k = N_{\text{А}} z_0 e^{\frac{-E_{\text{а}}^*}{RT}} = N_{\text{А}} d_{12}^2 \left[8\pi R_1 T \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \right]^{1/2} e^{\frac{-E_{\text{а}}^*}{RT}} \text{ см}^3/(\text{моль с}).$$

$$k = 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 2,6 \cdot 10^{-15} \left[8 \cdot 3,14 \cdot 8,314 \cdot 10^7 \cdot 298 \left(\frac{1}{84} + \frac{1}{56} \right) \right]^{1/2} e^{\frac{-37361,214}{8,314 \cdot 298}} =$$

$$= 6,82 \cdot 10^7 \frac{\text{см}^3}{\text{моль с}} = 6,82 \cdot 10^4 \frac{\text{л}}{\text{моль с}}.$$

4. Стеричний множник P розрахуємо за формулою:

$$P = \frac{k_{\text{оп}}}{k_{\text{ТАС}}},$$

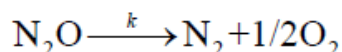
де $k_{\text{оп}}$ експериментальне значення константи, а $k_{\text{ТАС}}$ – значення константи, розраховане відповідно до теорії активних зіткнень.

Стеричний множник P дорівнює:

$$P = \frac{k_{\text{оп}}}{k_{\text{ТАС}}} = \frac{16,4}{6,82 \cdot 10^4} = 2,4 \cdot 10^{-4}.$$

Висновок: Реакція взаємодії *трет*-бутилгідропероксиду з двохвалентним залізом відноситься до бімолекулярних реакцій з валентно-насиченими молекулами для яких характерні високі значення енергії активації і малі значення стеричного множника P .

Приклад 2. Експериментальне значення константи швидкості реакції розкладу N_2O за реакцією



при 1085 К і $p = 1,08 \cdot 10^5$ Па становить $4,7 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Розрахуйте за допомогою теорії активних зіткнень частоту зіткнень, константу швидкості, істинне значення енергії активації даної реакції і стеричний множник, рахуючи, що діаметр молекули N_2O дорівнює $3,3 \cdot 10^{-8}$ см, якщо значення експериментальної енергії активації становить 289,09 кДж/моль.

Рішення:

1. Значення істинної енергії активації становить:

$$E_a^* = E_{\text{есп}} - \frac{RT}{2} = 289090 - 1/2 \cdot 8,314 \cdot 1085 = 284580 \text{ Дж/моль} = 284,58 \text{ кДж/моль}$$

2. Загальне число молекул в 1 см^3 розрахуємо за

$$n = \frac{N_A P}{R_3 T} = \frac{6,022 \cdot 10^{23} \cdot 1,08 \cdot 10^5}{82 \cdot 1,013 \cdot 10^5 \cdot 1085} = 7,2 \cdot 10^{18} \text{ 1/см}^3.$$

формулою:

3. Реакція розкладу N_2O являє собою мономолекулярну хімічну реакцію, тому частоту зіткнень однокрових молекул розрахуємо за формулою:

$$z_0 = d^2 \left[\frac{4\pi RT}{M} \right]^{1/2} = (3,3 \cdot 10^{-8})^2 \left(4 \cdot 3,14 \cdot 8,314 \cdot 10^7 \cdot \frac{1085}{44} \right)^{1/2} = 1,75 \cdot 10^{-10} \text{ с}^{-1}.$$

4. Теорія активних зіткнень дозволяє розрахувати константу швидкості за співвідношенням:

$$k = n z_0 e^{-\frac{E_a^*}{RT}} = 7,2 \cdot 10^{18} \cdot 1,75 \cdot 10^{-10} e^{-\frac{284580}{8,314 \cdot 1085}} = 2,79 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}.$$

5. Стеричний множник P розрахуємо за формулою:

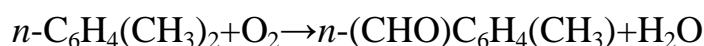
$$P = \frac{k_{\text{оп}}}{k_{\text{ТАС}}} = \frac{4,7 \cdot 10^{-4}}{2,79 \cdot 10^{-5}} = 16,8.$$

6. Значення передекспоненційного множника становить:

$$A = 4,7 \cdot 10^{-4} e^{\frac{289090}{8,314 \cdot 1085}} = 3,36 \cdot 10^{10} \text{ дм}^3/(\text{моль с}).$$

Висновок. Отримане значення стеричного множника $P > 1$. В кінетиці хімічних реакцій такі випадки зустрічаються. Так, для реакції $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$, $P > 10^4$.

Приклад 3. При окисненні *n*-ксилолу киснем (кисень взятий в значному надлишку) утворюється *n*-толуоловий альдегід за такою реакцією



Експериментально були отримані наступні результати константи швидкості при різних температурах: $k_1 = 0,114 \text{ хв}^{-1}$ ($T_1=433\text{K}$); $k_2=0,215 \text{ хв}^{-1}$ ($T_2=453\text{K}$); $k_3=0,383 \text{ хв}^{-1}$ ($T_3=473\text{K}$); $k_4 = 0,653 \text{ хв}^{-1}$ ($T_4 = 493 \text{ K}$). Використовуючи теорію активованого комплексу, визначте стандартну ентальпію і ентропію активації цієї реакції.

Рішення: Прийmemo, що $\chi = 1$. Тоді вираз для констант швидкості при двох різних температурах (T_1, T_2) можна записати через ΔS_0 — ентропію активації і $\Delta H_0 = \Delta U_0$ — ентальпію активації (реакція перебігає в розчині):

$$k_1 = \frac{\hbar T_1}{h} e^{\frac{\Delta S_P^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT_1}} \text{ и } k_2 = \frac{\hbar T_2}{h} e^{\frac{\Delta S_P^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT_2}}.$$

Відношення цих двох констант дорівнює:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\frac{\hbar T_1}{h} e^{\frac{\Delta S_p^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT_1}}}{\frac{\hbar T_2}{h} e^{\frac{\Delta S_p^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT_2}}}.$$

Звідки

$$\ln\left(\frac{k_1 T_2}{k_2 T_1}\right) = -\frac{\Delta H^\ddagger}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

Розрахуємо ентальпію активації

$$\Delta H_1^\ddagger = \frac{RT_1 T_2}{(T_2 - T_1)} \ln\left(\frac{k_2 T_1}{k_1 T_2}\right) = \frac{8,314 \cdot 433 \cdot 453}{20} \times \ln\left(\frac{0,215 \cdot 433}{0,114 \cdot 453}\right) =$$

$$: = 48049,8 \text{ Дж/моль.}$$

Аналогічно розрахуємо ентальпію активації для іншої пари температур (T_3 і T_4):

$$\Delta H_2^\ddagger = \frac{RT_3 T_4}{(T_4 - T_3)} \ln\left(\frac{k_4 T_3}{k_3 T_4}\right) = \frac{8,314 \cdot 473 \cdot 493}{20} \times \ln\left(\frac{0,653 \cdot 473}{0,383 \cdot 493}\right) =$$

$$= 47705,3 \text{ Дж/моль.}$$

$$\Delta H_{\text{ср}}^\ddagger = \frac{\Delta H_1^\ddagger + \Delta H_2^\ddagger}{2} = 47877,6 \text{ Дж/моль.}$$

Середнє значення ентальпії активації становить

Ентропію активації розрахуємо для температури T_1 і T_2 :

$$\Delta S_p^\ddagger = R \ln\left(\frac{k_1 h}{\hbar T_1}\right) + \frac{\Delta H^\ddagger}{T_1} = 8,314 \ln\left(\frac{0,114 \cdot 6,626 \cdot 10^{-34}}{1,381 \cdot 10^{-23} \cdot 433}\right) + \frac{47877,6}{433} =$$

$$= -155,158 \text{ Дж / К} \cdot \text{моль};$$

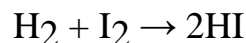
$$\Delta S_p^\ddagger = R \ln\left(\frac{k_2 \cdot h}{\hbar T_2}\right) + \frac{\Delta H^\ddagger}{T_2} = 8,314 \ln\left(\frac{0,215 \cdot 6,626 \cdot 10^{-34}}{1,381 \cdot 10^{-23} \cdot 453}\right) + \frac{47877,6}{453} =$$

$$= -155,158 \text{ Дж/(К моль)};$$

$$\Delta S_p^\ddagger_{\text{ср}} = -155,158 \text{ Дж/(К моль).}$$

Висновок. Ентропійний фактор має значний вплив на кінетику цих реакцій. Реакції, що мають $\Delta S_0^\ddagger < 0$, будуть протікати повільно, навіть якщо мають невелику енергію активації.

Приклад 4. Для елементарної бімолекулярної реакції



отримані експериментальні значення передекспоненційного множника $A = 1,56 \cdot 10^{11} \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$ і енергія активації $E = 78,9 \text{ кДж/моль}$ при $p_0 = 1 \text{ атм.}$ Розрахуйте за допомогою теорії активованого комплексу при 689 К :

- а) ентальпію активації ΔH^\ddagger ;
- б) ентропію активації ΔS_p^\ddagger і ΔS_c^\ddagger ;
- в) енергію Гіббса активації ΔG^\ddagger .

Рішення

Прийmemo $\chi = 1$.

1. Розрахуємо значення константи швидкості за формулою:

$$k = A e^{\frac{-E_{a, \text{оп}}}{RT}} = 1,56 \cdot 10^{11} e^{\frac{78900}{8,314 \cdot 689}} = 1,79 \cdot 10^5 \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}) = 1,79 \cdot 10^8 \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}).$$

2. Ентальпія активації пов'язана з експериментальною енергією активації такою залежністю

$$\Delta H^\ddagger = E_a - nRT,$$

де n – молекулярність реакції. В даному випадку $n = 2$. Тоді

$$\Delta H^\ddagger = 78900 - 2 \cdot 8,314 \cdot 689 = 67443,3 \text{ Дж/моль.}$$

3. Ентропія активації становить:

$$\Delta S_p^\ddagger = R \ln \frac{k_{\text{он}} h}{\hbar T^2 e^2 R_3} + \frac{E_{\text{a,он}}}{T} = 8,314 \ln \left(\frac{1,79 \cdot 10^8 \cdot 6,626 \cdot 10^{-34}}{1,381 \cdot 10^{-23} \cdot 689^2 \cdot 2,7^2 \cdot 82} \right) + \frac{78900}{689} =$$

$$= -87,2 \text{ Дж/моль К};$$

$$\Delta S_c^\ddagger = S_p^\ddagger + (2-1)R \ln \frac{R_4 T}{p_0} = -87,2 + 8,314 \left[\ln \frac{82 \cdot 689}{1 \text{ атм}} \right] = 3,77 \text{ Дж/моль}.$$

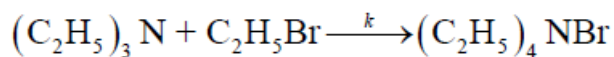
$$4. \quad \Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S_p^\ddagger = 67443,3 - 689 \cdot (3,77) = 64845,8 \text{ Дж/моль}.$$

$$5. \quad \Delta G^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger; \quad K^\ddagger = e^{\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}} = e^{\frac{-64845,8}{8,314 \cdot 689}} = 1,31 \cdot 10^{-5}.$$

2.4 ЗАДАЧІ ДЛЯ САМОСТІЙНОГО ВИРІШЕННЯ

2.4.1 Розрахунок констант швидкостей відповідно до теорії активних зіткнень

1. Залежність константи швидкості бімолекулярної реакції

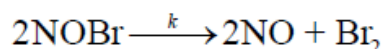


від температури виражається таким рівнянням:

$$k = 1,58 \cdot 10^2 \exp(-46800 / RT) \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}).$$

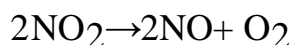
Розрахуйте константу швидкості за теорією активних зіткнень ($T = 300 \text{ K}$) і стеричний фактор, якщо $d_1 \approx d_2 = 3,8 \cdot 10^{-8} \text{ см}$.

2. Залежність константи швидкості від температури для реакції



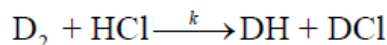
описується рівнянням $k = 4,15 \cdot 10^{10} \exp(-27541 / RT) \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$. Приймаючи, що ефективний діаметр молекули NOBr дорівнює $2,5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, розрахуйте частку активних зіткнень із загального числа зіткнень, константу швидкості реакції на основі теорії активних зіткнень при $T = 274 \text{ K}$ і оцініть стеричний фактор P .

3. Термічний розклад оксиду азоту (IV)



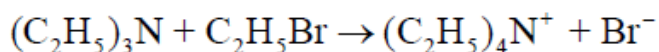
є гомогенною бімолекулярною реакцією. Значення передекспоненційного множника даної реакції становить $9,4 \cdot 10^9 \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$. Експериментальне значення енергії активації становить 111274 Дж/моль . Розрахуйте значення істинної енергії активації даної реакції при температурі 600 K , прийнявши, що ефективний діаметр молекули NO_2 дорівнює $3,55 \cdot 10^{-8} \text{ см}$. Оцініть стеричний фактор P .

4. Залежність константи швидкості від температури для реакції



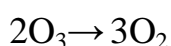
описується рівнянням $k = 2,93 \cdot 10^{12} \exp(-222908/RT)$ дм³/(моль·с). Приймаючи ефективний діаметр молекули рівний $1,008 \cdot 10^{-8}$ см, розрахуйте частку активних зіткнень із загального числа зіткнень, константу швидкості на основі теорії активних зіткнень при $T = 800$ К і оцініть стеричний фактор P .

5. Константа швидкості взаємодії триетиламіну з брометаном в бензолі



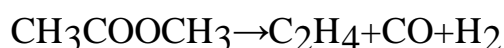
при $T = 293,2$ К становить $1,17 \cdot 10^{-3}$ см³/(моль·с), енергія активації дорівнює 46,8 кДж/моль, а густини учасників реакції дорівнюють $d_{(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}} = 0,723 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$, $d_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}} = 1,456 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$. Розрахуйте частку активних зіткнень із загального числа зіткнень і оцініть стеричний множник P .

6. Залежність швидкості реакції від температури для реакції



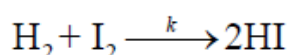
описується рівнянням $k = 5,9 \cdot 10^{15} \exp(-118367 / RT)$ дм³/(моль·с). Приймаючи, що ефективний діаметр молекули озону становить $2 \cdot 10^{-8}$ см, розрахуйте частку активних зіткнень із загального числа зіткнень, константу швидкості на основі теорії активних зіткнень при $T = 450$ К і оцініть стеричний фактор P .

7. Значення енергії активації для реакції розкладу ацетону



становить 286,6 кДж/моль. Приймаючи, що ефективний діаметр молекули ацетону становить $5 \cdot 10^{-8}$ см, розрахуйте частку активних зіткнень із загального числа зіткнень, константу швидкості на основі теорії активних зіткнень при $T = 450$ К і $p = 10^5$ Па. Розраховане значення константи порівняйте з експериментальною величиною ($k = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$).

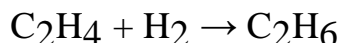
8. Залежність константи швидкості від температури для реакції



описується рівнянням $k = 1,56 \cdot 10^{11} \exp(-78278,6 / RT)$ дм³/(моль·с). Приймаючи, що ефективний діаметр молекули озону становить $1,704 \cdot 10^{-8}$ см, розрахуйте частку активних зіткнень із загального числа зіткнень, константу

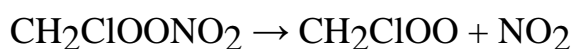
швидкості на основі теорії активних зіткнень при $T = 700 \text{ K}$ і оцініть стеричний фактор P .

9. Константа швидкості взаємодії етилену з воднем



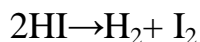
при $T = 787 \text{ K}$ становить $1,77 \cdot 10^{-2} \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$, ефективний діаметр зіткнення становить $2 \cdot 10^{-8} \text{ см}$. Розрахуйте істинну енергію активації, константу швидкості даної реакції і оцініть стеричний множник P .

10. Реакція розкладу $\text{CH}_2\text{ClOONO}_2$ протікає в середовищі азоту (N_2) при $T = 371 \text{ K}$ і $p = 10^5 \text{ Па}$ за рівнянням



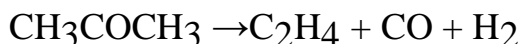
Експериментально визначено рівняння залежності константи швидкості від температури: $k = 1,05 \cdot 10^{16} \exp(-93500 / RT) \text{ с}^{-1}$. Оцініть істинну енергію активації процесу, прийнявши стеричний фактор $P = 1,35 \cdot 10^2$, розрахуйте ефективний діаметр зіткнення.

11. Розклад йодоводневої кислоти (газ) перебігає за таким рівнянням



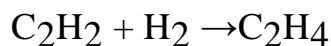
Експериментально визначено рівняння залежності константи швидкості від температури: $k = 9,17 \cdot 10^{10} \exp(-186245 / RT) \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$. Прийнявши ефективний діаметр молекули йодоводневої кислоти рівним $3,5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, розрахуйте частку активних зіткнень із загального числа зіткнень, константу швидкості за теорією активних зіткнень при температурі 835 K і тиску 10^5 Па .

12. При дослідженні кінетики реакції



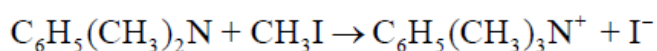
встановлено, що константа швидкості даної реакції при $T = 835 \text{ K}$ і $p = 10^5 \text{ Па}$ становить $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, а енергія активації $286,33 \text{ кДж/моль}$. Використовуючи теорію активних зіткнень розрахуйте істинну енергію активації, частку активних зіткнень із загального числа зіткнень, стеричний множник P , якщо ефективний діаметр зіткнення $5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$.

13. Константа швидкості взаємодії



при двох температурах: $T_1 = 277,5 \text{ K}$ і $T_2 = 372,15 \text{ K}$ становлять відповідно $k_1 = 1,32 \cdot 10^7 \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$ і $k_2 = 2,85 \cdot 10^7 \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$, ефективний діаметр зіткнення прийміть рівним $2,72 \cdot 10^{-8} \text{ см}$. Розрахуйте істину енергію активації, константу швидкості даної реакції при $T = 372,15 \text{ K}$ і оцініть стеричний множник P .

14. При дослідженні кінетики взаємодії диметилбензиламіну з йодистим метилом і нітробензолі при $T = 300 \text{ K}$:

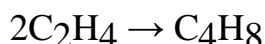


встановлена залежність константи швидкості від температури:

$$k = 9,43 \cdot 10^6 e^{\frac{-36890}{RT}} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}).$$

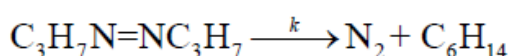
Використовуючи теорію активних зіткнень, розрахуйте істину енергію активації, частку активних зіткнень із загального числа зіткнень і стеричний множник P , якщо густини вихідних речовин становлять $\rho_{\text{C}_6(\text{CH}_3)_2\text{N}} = 0,956 \text{ г/см}^3$ і $\rho_{\text{CH}_3\text{I}} = 1,933 \text{ г/см}^3$.

15. Розрахуйте частку активних зіткнень із загального числа зіткнень, значення константи швидкості і значення константи швидкості і значення стеричного множника для димеризації етилену



якщо експериментальна енергія активації становить $146,4 \text{ кДж/моль}$, ефективний діаметр етилену становить $4,9 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, а експериментальна константа швидкості при 300 K становить $1,08 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$.

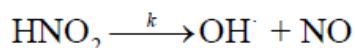
16. Залежність константи швидкості мономолекулярної реакції розкладу 1,2-дипропіл-діазену



від температури описується рівнянням $k = 5,715 \cdot 10^{13} e^{-170900/RT}$. Розрахуйте максимально можливе з точки зору теорії зіткнень значення передекспоненційного множника при 600 K і $3 \cdot 10^5 \text{ Па}$, прийнявши ефективний

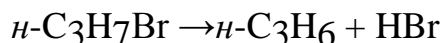
діаметр зіткнень рівним $5 \cdot 10^{-8}$ см. Порівняйте отримане значення з експериментальним.

17. Залежність константи швидкості мономолекулярної реакції розкладу



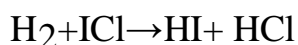
від температури описується рівнянням $k = 1,5 \cdot 10^{13} e^{-145000/RT} \text{ с}^{-1}$. Розрахуйте частку активних зіткнень в порівнянні із загальним числом зіткнень. Розрахуйте константу швидкості за температури 600 К і тиску $2 \cdot 10^5$ Па відповідно до теорії активних зіткнень і значення стеричного множника P , якщо густина розчину HNO_2 становить 1,49.

18. Піроліз 1-бромпропану в газовій фазі протікає як мономолекулярна реакція:



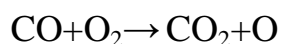
Значення константи швидкості при 855 К і тиску $1,0135 \cdot 10^5$ Па становить $1,126 \text{ с}^{-1}$. Розрахуйте істину енергію активації даної реакції, частку активних зіткнень із загального числа зіткнень і стеричний множник P , якщо експериментальна енергія активація становить 214,22 кДж/моль, а діаметр молекули становить $5,0 \cdot 10^{-8}$ см.

19. Використовуючи теорію активних зіткнень, розрахуйте істину енергію активацію, частку активації зіткнень із загального числа зіткнень і стеричний множник P при 500 К для реакції



Ефективний діаметр зіткнення прийняти рівним $1,521 \cdot 10^{-8}$ см, молярні маси молекул становлять 2 і 162,5 г/моль. Експериментальне значення енергії активації становить 142 кДж/моль, передекспоненційний множник становить $1,58 \cdot 10^{12} \text{ дм}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$.

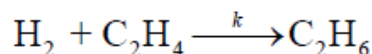
20. Для бімолекулярної реакції



отримані значення експериментальної константи швидкості при двох температурах: $k_1 = 1,22 \cdot 10^5 \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$ і $k_2 = 3,66 \cdot 10^5 \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$ при 2800 К. Приймавши ефективні діаметри молекул O_2 і CO рівними відповідно 3,5

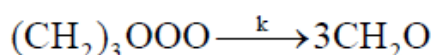
$\cdot 10^{-8}$ см і $3,5 \cdot 10^{-8}$ см, розрахуйте істинну енергію активації процесу, константу швидкості на основі теорії активних зіткнень при $T = 2600$ К і оцініть стеричний фактор P .

21. Для бімолекулярної реакції



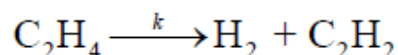
отримані значення експериментальної швидкості при двох температурах: $k_1 = 1,22 \cdot 10^5 \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$ і $k_2 = 3,66 \cdot 10^5 \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$ при 2800 К. Приймаючи ефективні діаметри молекул H_2 і C_2H_4 рівними відповідно $2,93 \cdot 10^{-8}$ см і $3,83 \cdot 10^{-8}$ см, розрахуйте істинну енергію активацію процесу, константу швидкості на основі теорії активних зіткнень при $T = 2600$ К і оцініть стеричний фактор P .

22. При нагріванні триоксиметилену в присутності сірчаної кислоти відбувається утворення формальдегіду по реакції:



Густина рідкого триоксиметилену становить $1,17 \text{ г/см}^3$. Залежність константи швидкості від температури, визначена за експериментальними даними має вигляд: $k = 1 \cdot 10^{15} \exp(-198000 / RT) \text{ с}^{-1}$. Розрахуйте істинну енергію активації процесу, константу швидкості на основі теорії активних зіткнень при $T = 2600$ К, $p = 3,0 \cdot 10^5$ Па і оцініть стеричний фактор P .

23. Для мономолекулярної реакції розкладу етилену



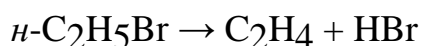
залежність константи швидкості від температури, яка визначена за експериментальними даними має вигляд: $k = 7,94 \cdot 10^8 \exp(-195000 / RT)$. Розрахуйте істинну енергію активації процесу, константу швидкості на основі теорії активних зіткнень при $T = 1600$ К, $p = 1,0 \cdot 10^5$ Па і оцініть стеричний фактор P , приймаючи $d = 3,93 \cdot 10^{-8}$ см.

24. Розклад ди-*трет*-бутилпероксиду ($M = 72 \text{ г/моль}$) в розчині вуглеводнів є мнономолекулярною реакцією. Період напіврозпаду цієї речовини становить 600

хв при $T = 402 \text{ K}$ і 60 хв при $T = 423 \text{ K}$. Розрахуйте істину енергію активації процесу, константу швидкості на основі теорії активних зіткнень при $T = 420 \text{ K}$, $p = 1,0 \cdot 10^5 \text{ Па}$ і оцініть стеричний фактор P , якщо $d = 4.2 \cdot 10^{-8} \text{ см}$.

2.4.2 Термодинамічний аспект теорії активованого комплексу

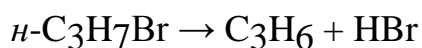
1. Залежність константи швидкості реакції розкладу брометану від температури



описується рівнянням $k = 2,82 \cdot 10^{13} \exp(-225000/RT) \text{ с}^{-1}$. Оцініть ентальпію і ентропію активації цієї реакції і розрахуйте константу швидкості на основі теорії активованого комплексу при 773 K .

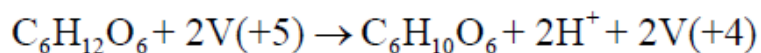
2. Розклад *трет*-бутилкумилпероксиду є гомогенною реакцією першого порядку. Період напіврозпаду цієї речовини становить 600 хв при $T = 393 \text{ K}$, енергія активації процесу становить $151,8 \text{ кДж/моль}$. Рахуючи $\chi = 1$, оцініть ентальпію і ентропію активації цієї реакції.

3. Піроліз 1-бромпропану в газовій фазі протікає як мономолекулярна реакція:



Залежність константи швидкості цієї реакції від температури описується рівнянням $k = 3,16 \cdot 10^{13} \exp(-231000 / RT) \text{ с}^{-1}$. Оцініть ентальпію і ентропію активації цієї реакції і розрахуйте константу швидкості на основі теорії активованого комплексу при 855 K .

4. При вивченні кінетики окиснення інозитулу ванадієм (V) за реакцією

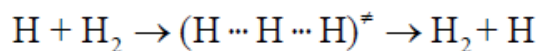


були отримані наступні значення експериментальної константи швидкості при різних температурах: $k_1 = 0,384 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1} (T_1 = 308 \text{ K})$; $k_2 = 0,996 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1} (T_2 = 318 \text{ K})$. Використовуючи теорію активованого комплексу визначте стандартну ентальпію і ентропію активації цієї реакції.

5. Розклад діізопропілбензилгідропероксиду в середовищі вуглеводнів є

гомогенною реакцією першого порядку. Період напіврозпаду цієї речовини становить 600 хв при $T=423$ К і 60 хв при $T=455$ К. Рахуючи $\chi = 1$, оцініть ентальпію і ентропію активації цієї реакції.

6. Для елементарної бімолекулярної реакції



отримані експериментальні значення передекспоненційного множника $A = 1,5 \cdot 10^{10}$ дм³/(моль·с) і енергія активації $E_a = 23$ Дж/моль. Розрахуйте за допомогою теорії активованого комплексу при 298 К: а) ентропію активації ΔH_0^\ddagger ; б) ентропію активації ΔS_0^\ddagger ; в) енергію Гіббса активації ΔG_0^\ddagger .

7. Термічний розклад *трет*-бутилгідропероксиду $[(\text{CH}_3)_3\text{OOH}]$ є гомогенною мономолекулярною реакцією. Значення експериментальної константи швидкості цієї реакції при $T = 445$ К становить $1,16 \cdot 10^{-3}$ хв⁻¹, енергія активації процесу становить 134 кДж/моль. Розрахуйте за теорією активованого комплексу ентальпію і ентропію активації цієї реакції.

8. Залежність константи швидкості реакції термічного розкладу пероксиоцтової кислоти в середовищі етилацетату від температури в інтервалі – 30-70 °С, описується формулою $k = 1,51 \cdot 10^6 \exp(-7794,08 / T)$ с⁻¹. Використовуючи теорію активованого комплексу і прийнявши $\chi=1$, розрахуйте ентропію і ентальпію активації при $T=303$ К.

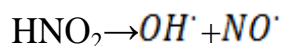
9. Залежність константи швидкості бімолекулярної реакції



від температури має такий вигляд $k = 1,58 \cdot 10^2 \exp(-46800 / RT)$ см³/(моль с).

Використовуючи теорію активованого комплексу і прийнявши $\chi = 1$, розрахуйте ентропію і ентальпію активації при $T=300$ К.

10. Залежність константи швидкості мономолекулярної реакції розкладу



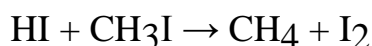
від температури описується рівнянням $k = 1 \cdot 10^{13} \exp(-45000/RT)$ с⁻¹. Використовуючи теорію активованого комплексу і прийнявши $\chi = 1$, розрахуйте ентропію і ентальпію активації при $T=303$ К.

11. Розклад ацетилциклогексилсульфонілпероксидів із загальною формулою

$C_6H_{11}S(O)_2OOC(O)Me$ в середовищі CCl_4 протікає як реакція першого порядку. Залежність константи швидкості реакції термолізу від температури рівнянням $k = 3,16 \cdot 10^{16} \exp(-127000 / RT) \text{ с}^{-1}$. Використовуючи теорію активованого комплексу і прийнявши $\chi = 1$, розрахуйте ентропію і ентальпію активації при $T=300 \text{ K}$.

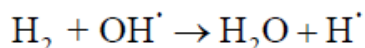
12. Залежність константи швидкості реакції термолізу пероксиоцтової кислоти і метанолі від температури в інтервалі температур $30-60 \text{ }^\circ\text{C}$ описується формулою $k = 6,46 \cdot 10^8 \exp(-9971,13 / T)$. Використовуючи теорію активованого комплексу і прийнявши $\chi = 1$, розрахуйте ентропію і ентальпію активації при $T=298 \text{ K}$.

13. Залежність константи швидкості бімолекулярної реакції



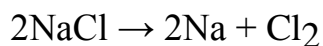
від температури описується формулою $k = 2 \cdot 10^{14} \exp(-139000 / RT) \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$. Використовуючи теорію активованого комплексу і прийнявши $\chi = 1$, розрахуйте ентропію і ентальпію активації при $T=298 \text{ K}$ і $p = 1 \text{ атм}$.

14. Залежність константи швидкості бімолекулярної реакції



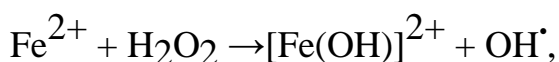
від температури описується формулою $k = 2,2 \cdot 10^{10} \exp(-22207 / RT) \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$. Використовуючи теорію активованого комплексу і прийнявши $\chi = 1$, розрахуйте ентропію і ентальпію активації при $T=283 \text{ K}$ і $p = 1 \text{ атм}$.

15. Залежність константи швидкості бімолекулярної реакції



від температури описується формулою $k = 10^{13} \exp(-102000 / RT) \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$. Використовуючи теорію активованого комплексу і прийнявши $\chi = 1$, розрахуйте ентропію і ентальпію активації при $T=283 \text{ K}$ і $p = 1 \text{ атм}$.

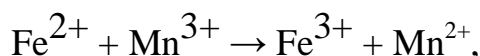
16. Залежність константи швидкості бімолекулярної реакції



що перебігає в розчині від температури описується формулою $k = 1,8 \cdot 10^9 \exp(-$

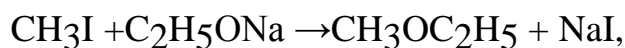
42319 / RT) $\text{дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$. Використовуючи теорію активованого комплексу і прийнявши $\chi = 1$, розрахуйте ентропію і ентальпію активації ($T=298 \text{ К}$ і $c_0 = 1 \text{ моль/дм}^3$ для всіх компонентів).

17. Залежність константи швидкості бімолекулярної реакції



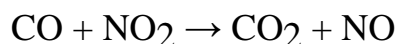
що перебігає в розчині від температури описується формулою $k = 5 \cdot 10^{12} \exp(-24009 / RT)$ $\text{дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$. Використовуючи теорію активованого комплексу і прийнявши $\chi = 1$, розрахуйте ентропію і ентальпію активації ($T=298 \text{ К}$ і $c_0 = 1 \text{ моль/дм}^3$ для всіх компонентів).

18. Константа швидкості реакції



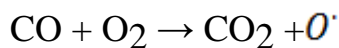
що перебігає в етиловому спирті при температурі 291 К становить $4,96 \cdot 10^{-4} \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$, енергія активації процесу – $80,75 \text{ кДж/моль}$. Використовуючи теорію активованого комплексу і прийнявши $\chi = 1$, розрахуйте ентропію і ентальпію активації ($T=298 \text{ К}$ і $c_0 = 1 \text{ моль/дм}^3$ для всіх компонентів).

19. Залежність константи швидкості бімолекулярної реакції



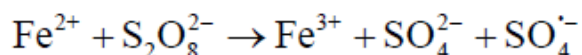
від температури описується формулою $k = 1,9 \cdot 10^9 \exp(-58138 / RT)$ $\text{дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$. Використовуючи теорію активованого комплексу і прийнявши $\chi = 1$, розрахуйте ентропію і ентальпію активації при $T=283 \text{ К}$ і $p = 1 \text{ бар}$.

20. Залежність константи швидкості бімолекулярної реакції



від температури описується рівнянням $k = 2,5 \cdot 10^9 \exp(-201120 / RT)$ $\text{дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$. Використовуючи теорію активованого комплексу і прийнявши $\chi = 1$, розрахуйте ентропію і ентальпію активації при $T=283 \text{ К}$ і $p = 1 \text{ бар}$.

21. Залежність константи швидкості бімолекулярної реакції



яка перебігає в розчині від температури описується формулою $k = 1,3 \cdot 10^{11} \exp(-52794 / RT)$ дм³/(моль с). Використовуючи теорію активованого комплексу і прийнявши $\chi = 1$, розрахуйте ентропію і ентальпію активації ($T=298$ К і $c_0 = 1$ моль/дм³ для всіх компонентів).

22. Розклад бутил пероксиду $(\text{CH}_2)_7\text{C}(\text{OOC}_4\text{H}_8)_2$ є гомогенною реакцією першого порядку. Константа швидкості цієї реакції при 383 К становить $7,52 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Рахуючи, що $\chi = 1$, оцініть ентропію активації даної реакції, якщо ентальпія активації $\Delta H^\ddagger = 85975 \text{ кДж/моль}$.

23. Термічний розклад *трет*-бутил-перокси-*о*-PhS-бензоатів в хлорбензолі є гомогенною мономолекулярною реакцією. Розрахуйте константу швидкості цієї реакції при 333 К, якщо значення активованих термодинамічних функцій наступні:

$$\Delta H^\ddagger = 96,2 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta S^\ddagger = -14,2 \text{ Дж/(моль К)}.$$

24. Залежність константи швидкості терморозпаду диалкілтриоксидів з загальною формулою $\text{EtMe}_2\text{COOOEtMe}_2$ в середовищі CH_2Cl_2 (синглетно-збуджений фосген) в інтервалі температур від -20 до +18 °С описується формулою $k = 1,585 \cdot 10^{13} \exp(-9658,41/T)$. Використовуючи теорію активованого комплексу і прийнявши $\chi = 1$, розрахуйте ентропію і ентальпію активації при $T=283$ К.

25. Константа швидкості реакції першого порядку термічної деструкції пероксиду $(\text{CH}_2)_{11}\text{C}(\text{OOC}_4\text{H}_8)_2$ при 383 °С становить $9,9 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Рахуючи, що $\chi = 1$, оцініть ентропію активації даної реакції, якщо ентальпія активації $\Delta H^\ddagger = 92344 \text{ кДж/моль}$.

РОЗДІЛ 3. НАБЛИЖЕНІ МЕТОДИ ХІМІЧНОЇ КІНЕТИКИ. ПРИНЦИП СТАЦІОНАРНОСТІ БОДЕНШТЕЙНА

Для кінетичного опису навіть простої двостадійної односторонньої мономолекулярної реакції потрібно скласти і вирішувати систему диференціальних рівнянь. Якщо число стадій перевищує дві і деякі з них є бімолекулярними чи тримолекулярними, то математичні співвідношення ускладнюються, і рішення неможливо отримати в аналітичному вигляді. Рішення таких задач можливо тільки методом чисельного інтегрування.

Виведення кінетичних рівнянь можливе, якщо шукати рішення наближеними методами квазістаціонарних і квазірівноважних концентрацій.

1. Наближення квазістаціонарних концентрацій застосовують у тому випадку, коли в ході реакції утворюються нестійкі проміжні речовини. Якщо швидкість розпаду цих речовин набагато перевищує швидкості їх утворення, то концентрація цих речовин в будь-який момент часу мала. Оскільки концентрація мала, то і швидкість її зміни мала.
2. Квазірівноважні наближення застосовують у тому випадку, коли одна з реакцій – оборотна, причому рівновага швидко встановлюється і повільно порушується.

Таким чином, якщо швидкості утворення і використання усіх проміжних речовин однакові впродовж всього часу протікання процесу в стаціонарному режимі, то

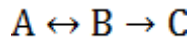
$$c_i = \text{const}; \frac{dc_i}{dt} = 0 \quad (3.1)$$

де c_i – концентрація проміжної сполуки в момент часу t .

Метод квазістаціонарних та квазірівноважних концентрацій, який розроблено Боденштеймом і розвинутий Семеновим, дозволяє виключити з розгляду проміжні речовини і тим самим звести систему диференціальних рівнянь до алгебраїчних кінетичних рівнянь.

Метод квазістаціонарних концентрацій формулюється наступним чином:
при встановленій стаціонарній течії процесу концентрації проміжних частинок залишаються постійними в часі.

Розглянемо вирішення задач на прикладі кінетичної схеми:



Для наведеної схеми система кінетичних рівнянь має вигляд:

$$\begin{cases} \frac{dc_A}{dt} = -k_1 c_A + k_2 c_B \\ \frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B - k_3 c_B \\ \frac{dc_C}{dt} = k_3 c_B \end{cases}$$

1. Якщо $k_3 \gg k_1$, то В – нестійка проміжна речовина, концентрацію якої можна вважати квазістаціонарною:

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B - k_3 c_B = 0 \quad (3.2)$$

Звідки

$$c_B = \frac{k_1}{k_2 + k_3} c_A \quad (3.3)$$

Швидкість творення продукту рівна:

$$r_C = \frac{dc_C}{dt} = k_3 c_B = \frac{k_1 k_3}{k_2 + k_3} c_A = k_{\text{еф}} c_A \quad (3.4)$$

$$\text{де } k_{\text{еф}} = \frac{k_1 k_3}{k_2 + k_3}$$

Таким чином не вирішуючи систему диференціальних рівнянь, нам вдалося встановити порядок даної реакції (перший) і виразити ефективну константу швидкості через константи швидкості окремих елементарних реакцій.

2. В квазірівноважному наближенні розглянутий кінетичний процес повинен задовольняти умові: $k_3 \ll k_2$. Тому в будь-який момент часу процес

переходу А у В є рівноважним і характеризується константою рівноваги, яка рівна:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{c_B}{c_A} \quad (3.5)$$

Звідки

$$c_B = Kc_A \quad (3.6)$$

Швидкість утворення продукту в цьому випадку рівна:

$$r_C = \frac{dc_C}{dt} = k_3 c_B = \frac{k_1 k_3}{k_2} c_A = k_{\text{еф}} c_A \quad (3.7)$$

Висновок: Порядок даної реакції залишається першим, проте значення ефективної константи швидкості дещо інше, ніж в першому випадку.

Як видно з наведеного прикладу, наближення квазістаціонарних концентрацій і квазірівноважне наближення в деякому сенсі протилежні: перше наближення застосовується тоді, коли проміжна речовина розкладається швидко, а друге – коли вона розкладається повільно.

3.1 ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗКУ ЗАДАЧ

Приклад 1. Визначте порядок реакції розкладу озону, якщо механізм його розкладу можна зобразити такою схемою:



Прийнявши, що концентрація атомів кисню в часі є стаціонарна, отримайте кінетичне рівняння для швидкості розпаду озону. Порівняйте швидкість розпаду озону зі швидкістю утворення молекулярного кисню.

Рішення. Швидкість розпаду озону у відповідності з наведеним механізмом становить:

$$\frac{dc_{O_3}}{dt} = -k_1 c_{O_3} c_M + k_2 c_{O_2} c_{O\cdot} - k_3 c_{O_3} c_{O\cdot}. \quad (1)$$

Проміжною частинкою в цьому процесі є радикал кисню. У відповідності з принципом стаціонарних концентрацій швидкість його утворення дорівнює нулю:

$$\begin{aligned} \frac{dc_{O\cdot}}{dt} &= k_1 c_{O_3} c_M - k_2 c_{O_2} c_{O\cdot} - k_3 c_{O_3} c_{O\cdot} = 0; \\ -k_1 c_{O_3} c_M + k_2 c_{O_2} c_{O\cdot} &= -k_3 c_{O_3} c_{O\cdot}. \end{aligned} \quad (2)$$

Звідки концентрація радикалу кисню

$$c_{O\cdot} = \frac{k_1 c_{O_3} c_M}{k_2 c_{O_2} + k_3 c_{O_3}}. \quad (3)$$

Підставивши (2) і (3) в (1) отримаємо:

$$\frac{dc_{O_3}}{dt} = -\frac{2k_1 k_3 c_{O_3}^2 c_M}{k_2 c_{O_2} + k_3 c_{O_3}}. \quad (4)$$

Швидкість утворення кисню у відповідності з представленим механізмом становить:

$$\frac{dc_{O_2}}{dt} = k_1 c_{O_3} c_M - k_2 c_{O_2} c_{O\cdot} + 2k_3 c_{O_3} c_{O\cdot}. \quad (5)$$

Підставивши (3) в (5) знайдемо:

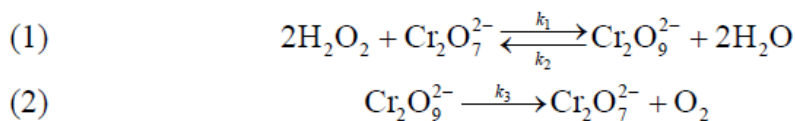
$$\frac{dc_{O_2}}{dt} = \frac{3k_1 k_3 c_{O_3}^2 c_M}{k_2 c_{O_2} + k_3 c_{O_3}}. \quad (6)$$

Поділивши (4) на (6) отримаємо, що відношення швидкостей розпаду озону і утворення молекулярного кисню становить 2/3 і це відповідає загальній (брутто) реакції розпаду озону: $2O_3 = 3O_2$.

Відповідь. Швидкість утворення озону – це реакція дробового порядку:

$$\frac{dc_{O_3}}{dt} = \frac{2k_1 k_3 c_{O_3}^2 c_M}{k_2 c_{O_2} + k_3 c_{O_3}}.$$

Приклад2. Експериментально встановлено, що порядок реакції розкладу перекису водню і присутності іонів $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в залежності від температури змінюється від 0 до 2. Можливий механізм даного процесу зображують такою схемою:



Перша стадія цього процесу протікає швидко, а друга стадія (лімітуюча) – повільно. Знайдіть кінетичне рівняння реакції і поясніть зміни порядку реакції з температурою.

Рішення. Запишемо швидкість утворення кисню у лімітуючій стадії процесу:

$$\frac{dc_{\text{O}_2}}{dt} = k_3 c_{\text{Cr}_2\text{O}_9^{2-}}. \quad (1)$$

Запишемо константу рівноваги першої стадії процесу. так як вона протікає швидко, а друга – повільно, то практично постійно перша стадія рівноважна. Так як початкова концентрація $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ зміниться до $c_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = c_{0,\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} - c_{\text{Cr}_2\text{O}_9^{2-}}$, то K становить:

$$K_c = \frac{c_{\text{Cr}_2\text{O}_9^{2-}} c_{\text{H}_2\text{O}}^2}{(c_{0,\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} - c_{\text{Cr}_2\text{O}_9^{2-}}) c_{\text{H}_2\text{O}_2}^2}. \quad (2)$$

Так як концентрація води у водному розчині практично постійна під час всього процесу, тоді можемо внести цю величину в константу рівноваги (K') і із отриманого концентрацію виразимо концентрацію $\text{Cr}_2\text{O}_9^{2-}$:

$$c_{\text{Cr}_2\text{O}_9^{2-}} = \frac{K' c_{0,\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} c_{\text{H}_2\text{O}_2}^2}{1 + K' c_{\text{H}_2\text{O}_2}^2} \quad (3)$$

Підставимо (3) в (1), отримаємо:

$$\frac{dc_{\text{O}_2}}{dt} = \frac{k_3 K' c_{0,\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} c_{\text{H}_2\text{O}_2}^2}{1 + K' c_{\text{H}_2\text{O}_2}^2}. \quad (4)$$

Проаналізуємо рівняння (4). Очевидно, що із збільшенням температури константа даної реакції значно зменшується. При низьких температурах $K' \gg 1$, тому в рівнянні (4) в знаменнику 1 – це незначна величина. Тоді порядок реакції розкладу перекису водню буде нульовим:

$$\frac{dc_{O_2}}{dt} = k_3 K' c_{0, Cr_2O_7^{2-}} = k_{\Phi} c_{0, Cr_2O_7^{2-}}. \quad (5)$$

При достатньо високих температурах $K' \gg 1$, тому в рівнянні (4) в знаменнику незначною величиною буде добуток $K' c_{H_2O_2}^2$. Тоді порядок реакції розкладу перекису водню буде другим:

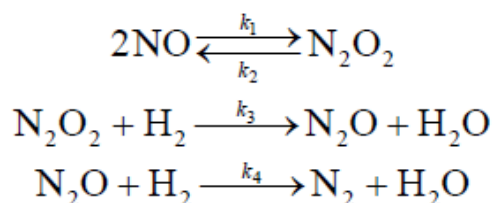
$$\frac{dc_{O_2}}{dt} = \frac{k_3 K' c_{0, Cr_2O_7^{2-}} c_{H_2O_2}^2}{1 + K' c_{H_2O_2}^2}. \quad (6)$$

Відповідь:

$$\frac{dc_{O_2}}{dt} = \frac{k_3 K' c_{0, Cr_2O_7^{2-}} c_{H_2O_2}^2}{1 + K' c_{H_2O_2}^2}$$

Порядок даної реакції змінюється з температурою, так як ймовірно константа рівноваги першої стадії процесу змінюється з температурою.

Приклад 3. Швидкість реакції $2NO(г) + 2H_2(г) \rightarrow N_2(г) + 2H_2O(г)$ описується кінетичним рівнянням $v = k c_{NO}^2 c_{H_2}$. Для цієї реакції був запропонований механізм:



Перша і третя стадії цього процесу – швидкі хімічні реакції, а друга – повільна. Чи відповідає цей механізм експериментальному кінетичному рівнянню?

Рішення. Азот утворюється на третій стадії процесу. Швидкість його утворення становить:

$$\frac{dc_{N_2}}{dt} = k_4 c_{N_2O} c_{H_2}. \quad (1)$$

Так як $k_3 \ll k_4$, то N_2O повільно утворюється на другій стадії і швидко розкладається на третій, тому можна прийняти, що в часі його концентрація змінюється незначно і можна використати квазістаціонарне наближення. Тоді

$$r_{N_2O} = \frac{dc_{N_2O}}{dt} = k_3 c_{N_2O_2} c_{H_2} - k_4 c_{N_2O} c_{H_2} = 0. \quad (2)$$

Звідки $k_3 c_{N_2O_2} c_{H_2} = k_4 c_{N_2O} c_{H_2}$, тобто

$$v = \frac{dc_{N_2}}{dt} = k_3 c_{N_2O_2} c_{H_2}. \quad (3)$$

Рівновагу в реакції утворення N_2O_2 встановлюється швидко, тому можна розглядати квазістаціонарне наближення:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{c_{N_2O_2}}{c_{NO}^2}. \quad (4)$$

Звідки

$$c_{N_2O_2} = \frac{k_1}{k_2} c_{NO}^2. \quad (5)$$

Підставивши (5) в (3) отримаємо:

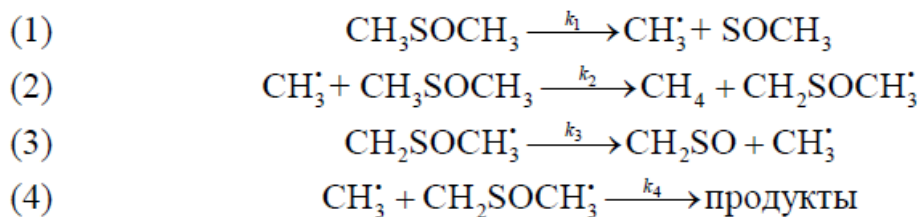
$$v = \frac{k_1 k_3}{k_2} c_{NO}^2 c_{H_2} = k_{\text{эф}} c_{NO}^2 c_{H_2}. \quad (6)$$

Цей вираз повністю відповідає експериментальному кінетичному рівнянню з ефективною константою швидкості $k_{\text{эф}} = \frac{k_1 k_3}{k_2}$.

Відповідь:

$$v = \frac{k_1 k_3}{k_2} c_{\text{NO}}^2 c_{\text{H}_2} = k_{\text{эф}} c_{\text{NO}}^2 c_{\text{H}_2}.$$

Приклад 4. Одним з прикладів ланцюгової реакції є піроліз диметилсульфоксиду – CH_3SOCH_3 . Кінетика цієї реакції вивчалась шляхом вимірювання швидкості утворення метану. Експериментально встановлено, що це реакція першого порядку, експериментальне значення енергії активації становить 11,5 кДж/моль. Для опису процесу розкладу був запропонований наступний механізм перебігу елементарних стадій процесу:



Енергії активації елементарних стадій відповідно становлять: $E_1=16$ кДж/моль; $E_2= 2,4$ кДж/моль; $E_3= 4,8$ кДж/моль; $E_4 \approx 0$ кДж/моль. Застосувавши принцип квазістаціонарних концентрацій і рахуючи, що швидкість обриву ланцюга (4) значно менше швидкості її продовження (3), доведіть, що ця схема узгоджується з експериментальними кінетичними даними.

Рішення

1. Так як кінетика даної хімічної реакції досліджувалась шляхом вимірювання швидкості утворення метану, то проведемо оцінку порядку даної хімічної реакції за метаном. Відповідно до наведеної кінетичної схеми метан утворюється за реакцією (2). Швидкість його утворення становить:

$$v_2 = k_2 c_{\text{CH}_3^\bullet} c_{\text{CH}_3\text{SOCH}_3}. \quad (1)$$

Для вирішення задачі необхідно знати концентрацію радикалу CH_3^\bullet . Для знаходження цієї величини використаємо принцип квазістаціонарних концентрацій Боденштейна:

$$\frac{dc_{\text{CH}_3^\bullet}}{dt} = v_1 - v_2 + v_3 - v_4 = 0; \quad (2)$$

$$\frac{dc_{\text{CH}_3\text{SOCH}_3}}{dt} = v_2 - v_3 - v_4 = 0. \quad (3)$$

Якщо скласти рівняння (2) і (3), то отримаємо, що $v_1 = 2v_4$, тобто

$$k_1 c_{\text{CH}_3\text{SOCH}_3} = 2k_4 c_{\text{CH}_3} c_{\text{CH}_3\text{SOCH}_3}, \quad (4)$$

звідки

$$c_{\text{CH}_3\text{SOCH}_3} = \frac{k_1 c_{\text{CH}_3\text{SOCH}_3}}{2k_4 c_{\text{CH}_3}}. \quad (5)$$

Із рівняння (3), враховуючи, що $v_3 > v_4$, знаходимо:

$$v_2 = v_3 + v_4 \approx v_3. \quad (6)$$

Таким чином, швидкість утворення метну становить:

$$k_2 c_{\text{CH}_3} c_{\text{CH}_3\text{SOCH}_3} = k_3 \frac{k_1 c_{\text{CH}_3\text{SOCH}_3}}{2k_4 c_{\text{CH}_3}}, \quad (7)$$

або

$$k_2 \left(c_{\text{CH}_3} \right)^2 = k_3 \frac{k_1}{2k_4}. \quad (8)$$

Звідки

$$c_{\text{CH}_3} = \left(\frac{k_1 k_3}{2k_2 k_4} \right)^{1/2}. \quad (9)$$

Підставивши (9) в (1), отримаємо необхідне рівняння для швидкості утворення метану:

$$v = v_2 = \left(\frac{k_1 k_2 k_3}{2k_4} \right)^{1/2} c_{\text{CH}_3\text{SOCH}_3}. \quad (10)$$

З рівняння (10) видно, що швидкість реакції має перший порядок за вихідною речовиною, що відповідає експериментальним даним.

2. Розрахуємо енергію активації процесу. Із рівняння (10) слідує, що значення експериментальної константи швидкості пов'язане з константами швидкостей елементарних стадій співвідношенням:

$$k_{\text{оп}} = A e^{\frac{-E_a}{RT}} = \left(\frac{k_1 k_2 k_3}{2k_4} \right)^{1/2}. \quad (11)$$

Кожна із констант швидкості елементарних стадій пов'язана з енергією активації процесу співвідношенням:

$$k_i = A_i e^{\frac{-E_{a,i}}{RT}}. \quad (12)$$

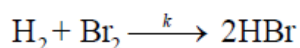
Порівнявши рівняння (11) і (12) можна отримати значення експериментальної енергії активації всього процесу:

$$E_a = \frac{1}{2}(E_1 + E_2 + E_3 - E_4) = 0,5 (16 + 4,8 + 2,4 - 0) = 11,6 \text{ кДж/моль}.$$

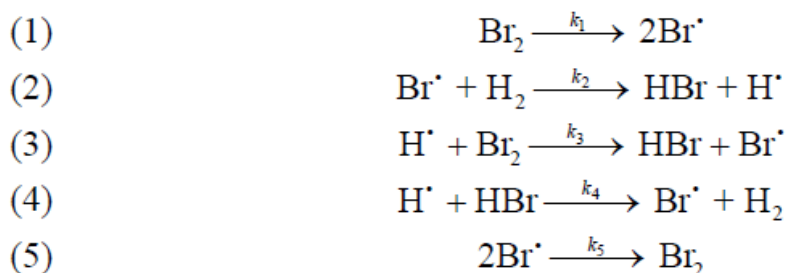
Отримане значення узгоджується з енергією активації, яка отримана експериментально: 11,5 кДж/моль.

3.2 ЗАДАЧІ ДЛЯ САМОСТІЙНОГО ВИРІШЕННЯ

Реакція взаємодії броду з воднем



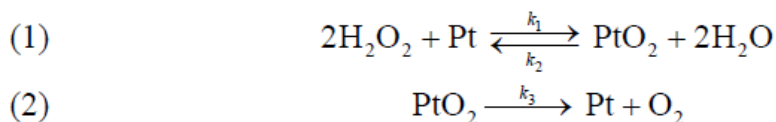
може протікати за наступним механізмом:



Ви

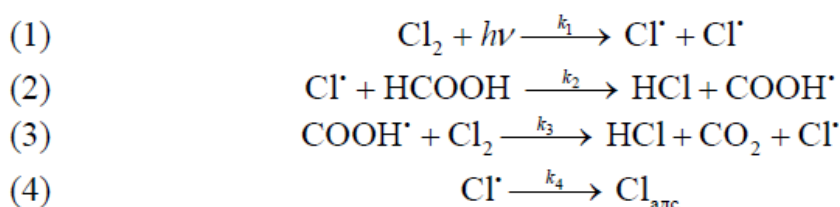
користовуючи метод квазістаціонарного наближення, знайдіть вираз для швидкості утворення HBr.

1. Для розкладу перекису водню на каталізаторі Pt/SiO₂ В.П. Лебедев запропонував наступний механізм:



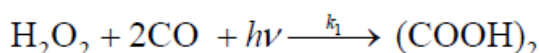
Константа адсорбційної рівноваги першої стадії цього процесу $K_a = k_1/k_2$.
 Напишіть кінетичне рівняння цієї реакції.

2. Механізм фотохімічної реакції хлорування мурашиної кислоти може бути представлений такою системою рівнянь:

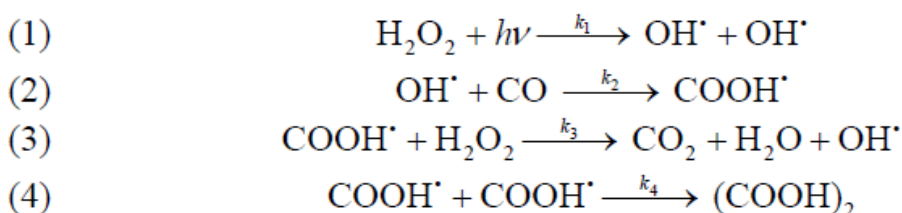


Напишіть кінетичне рівняння цієї реакції, оцініть ефективну константу швидкості утворення HCl і загальний порядок реакції. Як пов'язана енергія активації всієї реакції з енергіями активації окремих стадій процесу?

3. Сумарне рівняння розкладу перекису водню при фотохімічному утворенні щавлевої кислоти відповідає сумарній реакції:

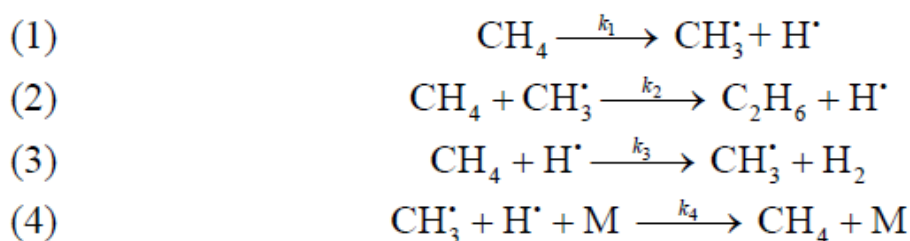


Рахуючи, що механізм цієї реакції відповідає наступній схемі:



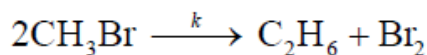
виведіть кінетичне рівняння для розкладу перекису водню.

5. Механізм піролізу метану можна представити у вигляді:

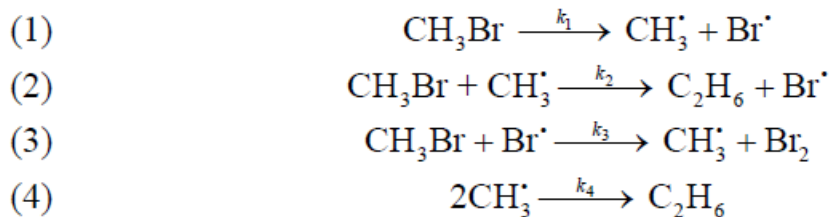


Рахуючи, що концентрація проміжних частинок в часі не змінюється, отримаєте кінетичне рівняння швидкості даної реакції.

6. Реакція розкладу бромметану

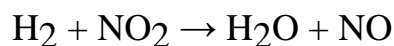


може протікати за наступною схемою:

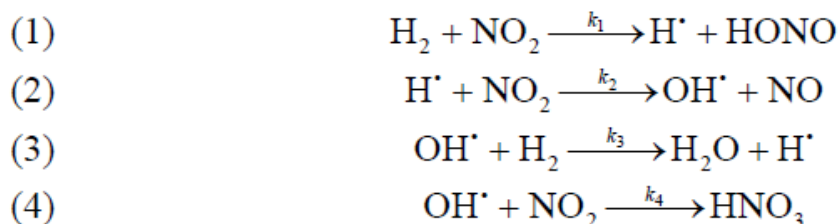


Використовуючи метод квазістаціонарного наближення, знайдіть вираз для швидкості утворення етану.

7. Для реакції

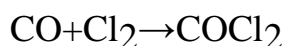


що протікає в газовій фазі, запропонований наступний механізм:

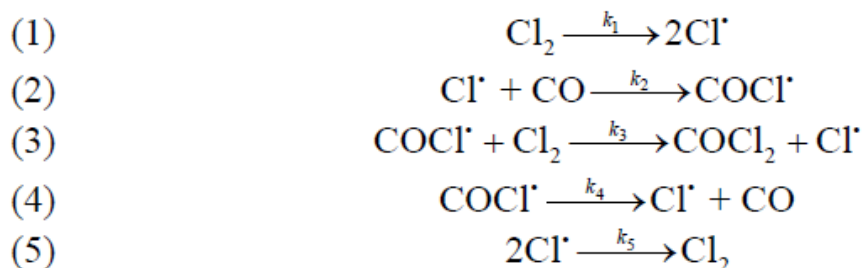


Використовуючи метод квазістаціонарного наближення, знайдіть вираз для швидкості утворення води.

8. Реакція утворення фосгену



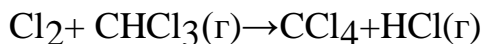
може перебігати за таким механізмом:



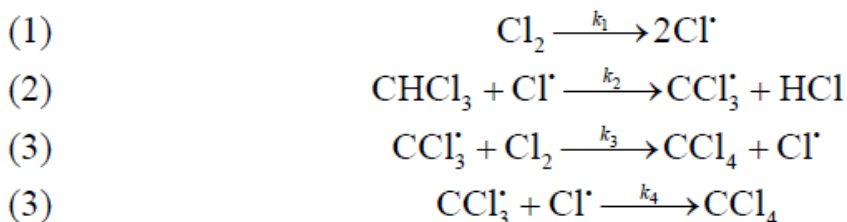
Використовуючи метод квазістаціонарного наближення, знайдіть вираз для швидкості утворення фосгену, оцініть ефективну константу швидкості і

загальний порядок реакції. Як пов'язана енергія активації всієї реакції з енергіями активації окремих стадій процесу?

9. Швидкість реакції

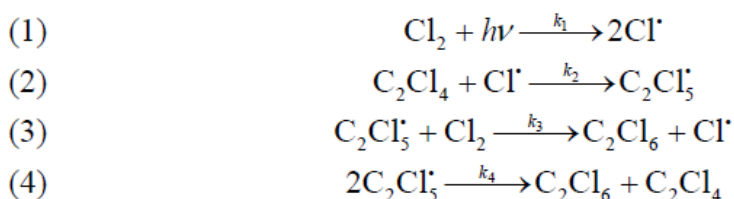


може перебігати за наступним механізмом:



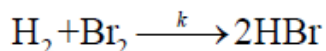
Чому дорівнює ефективна константа швидкості і загальний порядок реакції? Як пов'язана енергія активації всієї реакції з енергіями активації окремих стадій процесу?

10. Відома кінетична схема радикального хлорування тетрахлоретилену в розчині CCl_4 :

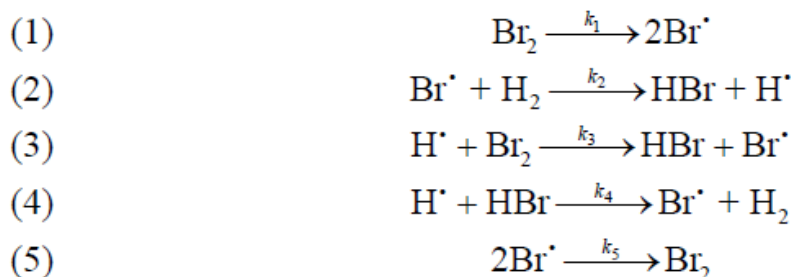


Використовуючи метод квазістаціонарного наближення, знайдіть вираз для швидкості утворення гексахлоретану.

11. Реакція взаємодії бромів і водню



може перебігати за наступним механізмом:

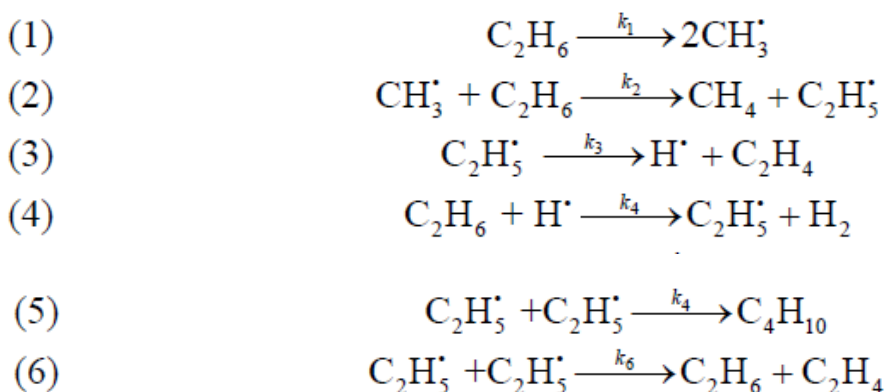


Використовуючи метод квазістаціонарного наближення, було знайдено, що швидкість утворення бромистого водню виражають рівнянням:

$$\frac{dc_{\text{HBr}}}{dt} = \frac{2k_2 \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} c_{\text{H}_2} c_{\text{Br}_2}^{1/2}}{1 + \frac{k_4 c_{\text{HBr}}}{k_3 c_{\text{Br}_2}}}.$$

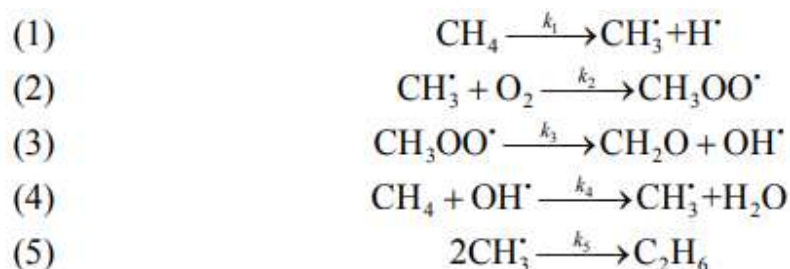
Значення енергії активації окремих стадій цього процесу рівні: $E_{a1} = 189,5$ кДж/моль; $E_{a2} = 740,0$ кДж/моль; $E_{a3} = 5,04$ кДж/моль; $E_{a4} = 5,04$ кДж/моль; $E_{a5} = 0$ кДж/моль. Розрахуйте ефективну енергію активації реакції утворення HBr: а) на початку процесу; б) в присутності великого надлишку бромистого водню.

12. Реакція термічного розкладу етану перебігає за наступним механізмом:



Використовуючи метод квазістаціонарного наближення, знайдіть вираз для швидкості утворення C_2H_4 , C_4H_{10} і H_2 .

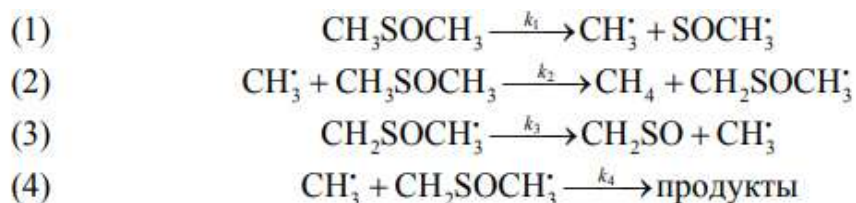
13. Схема механізму високотемпературного окиснення метану наступна:



Вважаючи, що концентрація проміжних частинок з часом не змінюється, складіть кінетичне рівняння швидкості даної реакції.

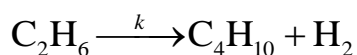
14. Кінетика реакції розкладу диметилсульфоксиду (CH_3SOCH_3) досліджувалась шляхом вимірювання швидкості утворення метану. Експериментально

встановлено, що реакція має перший порядок, дослідне значення енергії активації рівне 11,5 кДж/моль. Процес розкладу описується наступними елементарними стадіями:

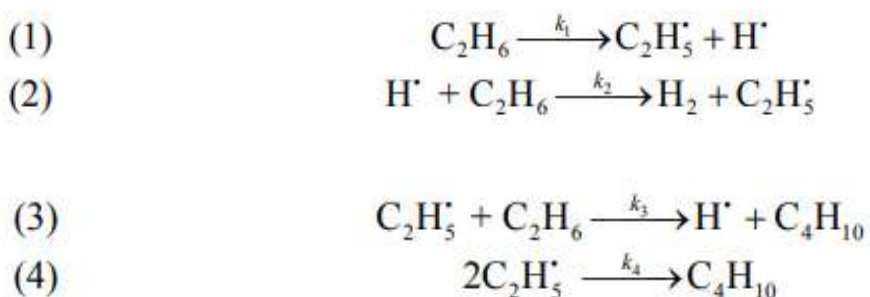


Енергії активації елементарних стадій наступні: $E_{a1} = 16$ кДж/моль; $E_{a2} = 2,4$ кДж/моль; $E_{a3} = 4,8$ кДж/моль; $E_{a4} = 0$ кДж/моль. Використовуючи принцип квазістаціонарних концентрацій та вважаючи, що швидкість обриву ланцюга (4) суттєво менша швидкості його продовження (3), доведіть, що схема реакції відповідає експериментальним кінетичним результатам.

15. Хімічна реакція димеризації етану

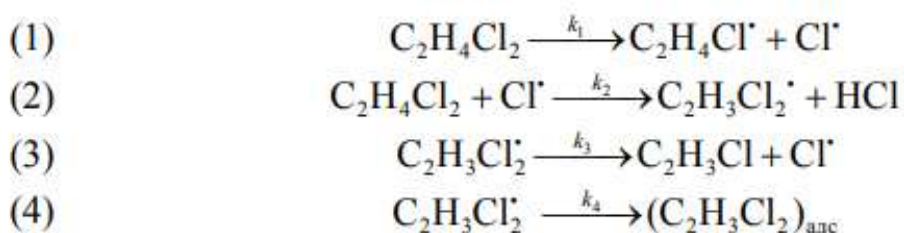


перебігає за наступною схемою механізму:



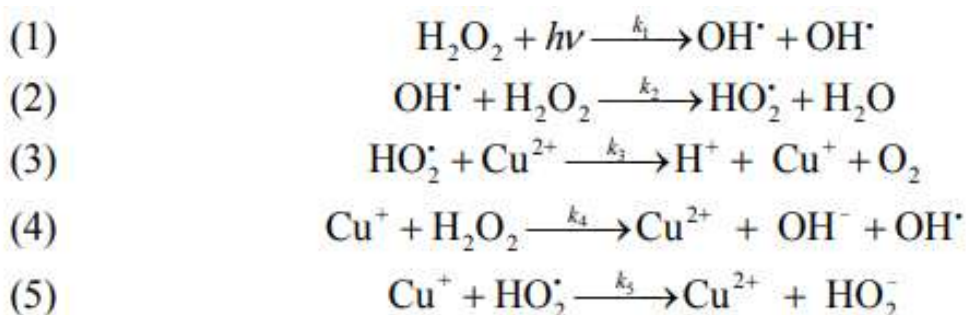
Використовуючи метод квазістаціонарного наближення, знайдіть вираз для швидкості утворення бутану.

16. Дихлоретан – дуже нестійка речовина. Схема реакції хімічного розкладу дихлоретану у газовій фазі:



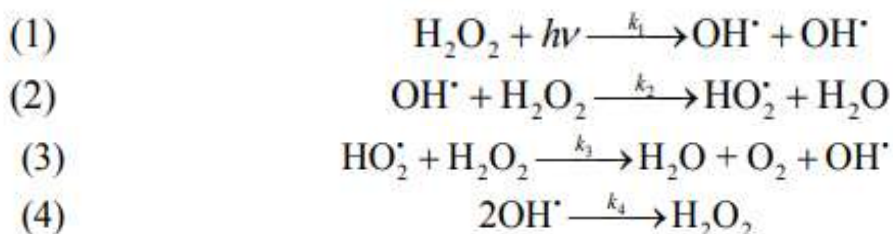
Використовуючи метод квазістаціонарного наближення, знайдіть вираз для ефективної константи швидкості хімічного розкладу дихлоретану у газовій фазі, вважаючи, що лімітуючою стадією процесу є друга. Оцініть ефективну константу швидкості та загальний порядок реакції.

17. Фотохімічний розклад пероксиду водню суттєво прискорюється за наявності іонів двовалентної міді. Процес відбувається за схемою:



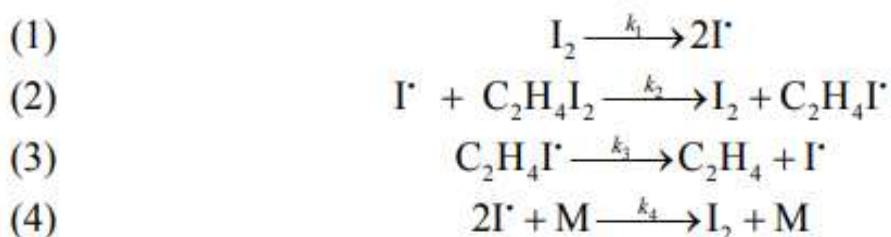
Виведіть кінетичне рівняння для розкладу пероксиду водню за наявності каталізатору.

18. Фотохімічна реакція розкладу пероксиду водню відбувається за схемою:



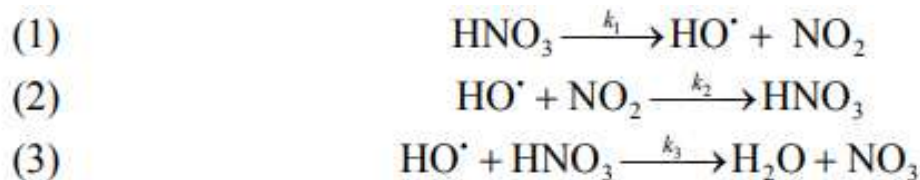
Третя стадія – лімітуюча. Виведіть кінетичне рівняння для розкладу пероксиду водню та встановіть порядок реакції, ефективну константу швидкості. Як пов'язана енергія активації усієї реакції з енергіями активації окремих стадій процесу?

19. Фотохімічна реакція розкладу $\text{C}_2\text{H}_4\text{I}_2$ перебігає за схемою:



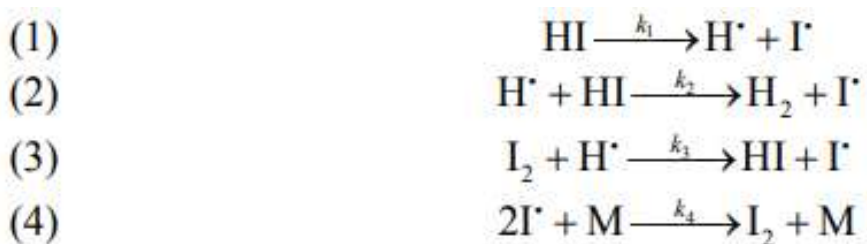
Використовуючи метод квазістаціонарного наближення, виведіть кінетичне рівняння для розкладу $C_2H_4I_2$ та встановіть порядок реакції, ефективну константу швидкості.

20. Схема механізму розкладу нітратної кислоти:



Вважаючи, що концентрація частинок HO^\bullet незмінна у часі, запропонуйте рівняння для швидкості розкладу нітратної кислоти. Як зміниться отримане рівняння, якщо припустити, що частинки NO_2 швидко зникають?

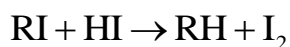
21. Фотохімічна реакція розкладу HI відбувається за схемою:



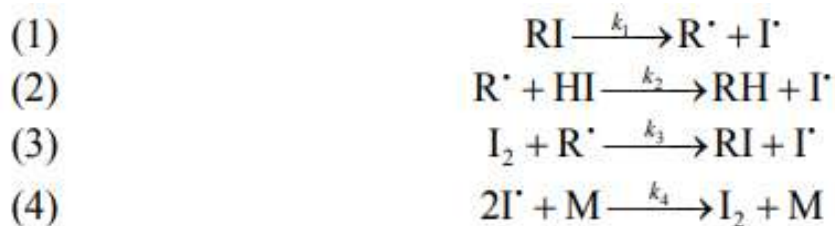
Використов

уючи метод квазістаціонарного наближення, виведіть кінетичне рівняння для розкладу HI .

22. Механізм реакції Бутлерова



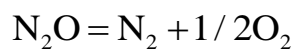
можна представити за схемою:



де M – частинка-домішка, котра поглинає надлишкову енергію, виділену внаслідок рекомбінації атомів йоду. Лімітуюча стадія процесу – перша.

Використовуючи метод квазістаціонарного наближення, знайдіть вираз для швидкості реакції.

23. Хімічна реакція



перебігає за наступною схемою (М – інертна

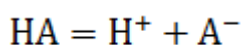


Вважаючи концентрації **N2O** та O стаціонарними, знайдіть вираз для швидкості розкладу N₂O.

РІЗДІЛ 4. КІНЕТИКА КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО КАТАЛІЗУ

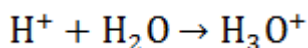
За визначенням Арреніуса (1884 р.), кислота – це сполука, яка утворюється при дисоціації в водному розчині іони водню H^+ ; основи – це сполуки, які утворюють при дисоціації в водному розчині гідроксид-іони OH^- . До недоліків визначення Арреніуса слідує віднести обмеженість поняття кислоти, тому це поняття застосовується тільки для водних розчинів і не розглядає реакції, які протікають в органічних розчинниках або у газовій фазі.

Згідно з загальною (протонною) теорією кислот та основ Бренстеда (1923 р.), кислота – це речовина, яка може віддати протон, а основа – це речовина, яка може прийняти протон. Кислоти та основи, які зв'язує рівняння



називають спряженими.

Протон в розчинах зазвичай зв'язується з молекулами розчинника, наприклад у воді:

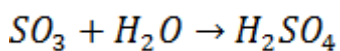


Якщо молекули розчинника не здатні ні приєднувати, ні віддавати протони, то розчинена речовина не може проявляти кислотно-основні властивості. Такий розчинник називають апротонним. Речовина, що здатна і віддавати, і приймати протони, називається амфіпротонною, наприклад, вода.

Існують речовини, які не мають водню, але проявляють кислотні властивості.

Тому Льюїс запропонував (1938 р.) кислотою називати будь-яку речовину, яка здатна використовувати вільну пару електронів іншої молекули для утворення стабільної електронної конфігурації іншого атома.

На прикладі реакції



Видно, що H_2O є основою, так як має вільну пару електронів, а SO_3 – кислотою, оскільки використовує цю пару електронів.

Льюїсовські кислоти і основи можуть і не мати протонів – це акцептори чи донори електронів відповідно.

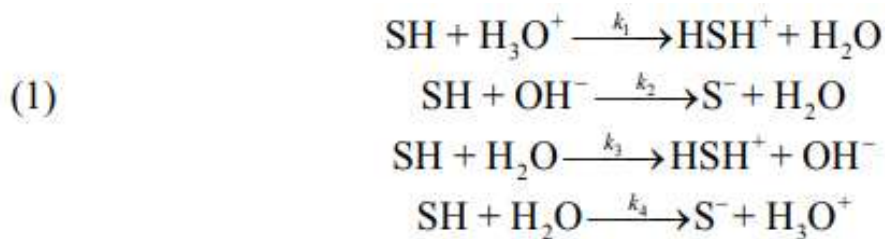
За Усановичем (1939 р.), кислота – це речовина, яка здатна віддавати катіони, які з'єднані з аніонами чи електронами, чи нейтралізують основи з утворенням солі. Основи – це речовини, які здатні віддавати аніони чи електрони, які з'єднані з катіонами, чи нейтралізують кислоти з утворенням солі.

В кислотно-основному каталізі розрізняють наступні типи реакції.

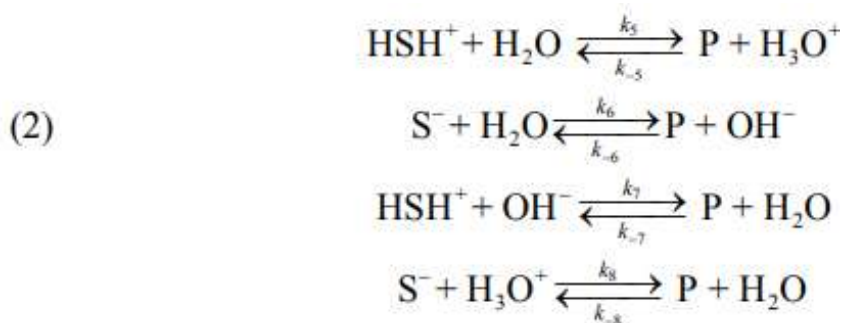
1. Специфічний кислотний і основний каталіз. Сюди відносять реакції, в яких активація субстрату здійснюється тільки іонами водню і іонами гідроксила відповідно.
2. Загальний кислотний і основний каталіз – реакції з активацією субстрату будь-яким донором протонів, крім іонів водню, тобто під дією узагальнених кислот Бренстеда; і реакції з активацією будь-яким акцептором протонів, крім OH^- , тобто узагальненими основами Бренстеда відповідно.
3. Електрофільний і нуклеофільний каталіз – це реакції, в яких каталізатором є, відповідно, кислота чи основа Льюїса.
4. Загальний кислотно-основний каталіз – в каталітичній реакції одночасно приймають участь Кислоти та основи Бренстеда.
5. Електрофільно-нуклеофільний каталіз – в реакції беруть участь одночасно кислоти та основи Льюїса.

Кінетика загального кислотного і основного каталізу

1. Випадок, коли лімітуюча стадія – це процес взаємодії каталізатора з протонованим субстратом:



Друга стадія процесу – швидка, тому вона не впливає на кінетику всього процесу:



Для лімітуючої стадії (1) швидкість використання реагенту рівна сумі швидкостей по всіх чотирьох напрямкам:

$$v = v_1 + v_2 + v_3 + v_4 \quad (4.1)$$

або

$$\frac{dc_{\text{SH}}}{dt} = k_{\text{зд}} c_{\text{SH}} = k_1 c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{SH}} + k_2 c_{\text{OH}^-} \cdot c_{\text{SH}} + (k_3 + k_4) c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{SH}} \quad (4.2)$$

З рівняння (9.2) видно, що швидкість утворення продукту реакції прямо пропорційна концентрації каталізатора ($c_{\text{H}_3\text{O}^+}, c_{\text{OH}^-}, c_{\text{H}_2\text{O}}$).

Введемо позначення: $(k_3 + k_4) c_{\text{H}_2\text{O}} = k_0$, де k_0 – константа швидкості взаємодії реагенту з водою (цю стадію часто розглядають як не каталітичну); $k_1 c_{\text{H}_3\text{O}^+} = k_{\text{H}^+} c_{\text{H}^+}$, k_{H^+} – константа швидкості реакції, яка каталізується іонами водню; $k_2 c_{\text{OH}^-} = k_{\text{OH}^-} c_{\text{OH}^-}$, де k_{OH^-} – константа швидкості реакції, яка каталізується іонами гідроксила.

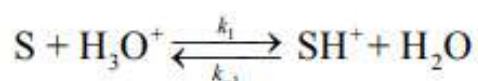
$$k_{\text{зд}} = k_0 + k_{\text{H}^+} c_{\text{H}^+} + k_{\text{OH}^-} c_{\text{OH}^-} \quad (4.3)$$

З урахуванням іонного добутку розчинності води, $c_{\text{H}^+} c_{\text{OH}^-} = K_{\text{H}_2\text{O}}$, рівняння (9.3) матиме вигляд:

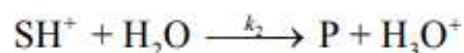
$$k_{зд} = k_0 + k_{H^+}c_{H^+} + \frac{k'_{OH^-}}{k_{H^+}} \quad (4.4)$$

де $k'_{OH^-} = k_{OH^-}K_{H_2O}$. Це рівняння дозволяє розглянути всі випадки каталізу іонами водню та гідроксила.

2. Випадок, коли перша стадія протікає швидко, а друга стадія – лімітуюча. Загальна схема кислотного каталізу (специфічний кислотний каталіз) може бути представлена так:



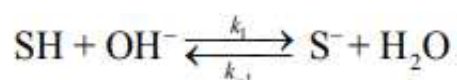
(рівноважна стадія процесу)



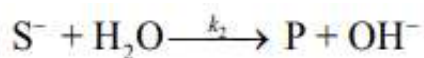
(лімітуюча стадія процесу)

де S – субстрат, SH^+ - протонований субстрат.

Загальна схема основного каталізу (специфічний основний каталіз) може бути представлена так:



(рівноважна стадія процесу)



(лімітуюча стадія процесу)

де SH - протонизований субстрат, S^- - депротонований субстрат.

Специфічний кислотний каталіз є характерним для реакцій дегідратації спиртів і кето-енольній таутомерії, а специфічний основний каталіз – для альдольної конденсації. Гідроліз складних ефірів прискорюється як у кислому середовищі, так і в лужному.

Швидкість лімітуючої стадії рівна:

$$v = \frac{dc_{SH^+}}{dt} = k'_2 c_{SH^+} \cdot c_{H_2O} = k_2 c_{SH^+} = k_2 \alpha c_S^0 \quad (4.5)$$

де $k_2 = k'_2 c_{H_2O}$; $\alpha = \frac{c_{SH^+}}{c_S^0}$ – ступінь протонізованості субстрату.

Якщо рівновага в першій стадії встановлюється швидко, то співвідношення активностей реагентів практично не відрізняється від рівноважного і визначається константою рівноваги:

$$K_a = \frac{c_{SH^+} \gamma_{SH^+} a_{H_2O}}{c_S \gamma_S a_{H_3O^+}} \quad (4.6)$$

Звідки

$$c_{SH^+} = K_a c_S \frac{\gamma_S a_{H_3O^+}}{\gamma_{SH^+} a_{H_2O}} = K_a c_S h_0 \quad (4.7)$$

де $h_0 = \frac{\gamma_S a_{H_3O^+}}{\gamma_{SH^+} a_{H_2O}}$ – кислотність середовища. В розбавленому водному розчині всі коефіцієнти активності і активність води рівні 1, тому кислотність співпадає з концентрацією іонів гідроксонія: $h_0 = a_{H_3O^+}$.

Підставивши (4.7) у вираз (4.5) і враховуючи, що $c_{SH^+} + c_S = c_S^0$, тому вираз для швидкості реакції:

$$v = \frac{k_2 K_a h_0}{1 + K_a h_0} c_S^0 = k_{\text{еф}} c_S^0 \quad (4.8)$$

Звідки

$$k_{\text{еф}} = \frac{k_2 K_a h_0}{1 + K_a h_0} \quad (4.9)$$

Представимо цей вираз у вигляді оберненої залежності:

$$\frac{1}{k_{\text{еф}}} = \frac{1}{k_2} + \frac{1}{k_2 K_a h_0} \quad (4.10)$$

В цьому випадку за залежністю $\frac{1}{k_{\text{еф}}}$ від $\frac{1}{h_0}$ можна визначити окремо величини k_2 і K_a .

З рівняння (4.9) знаходимо, що якщо $k_2 K_a \ll 1$, то

$$k_{\text{еф}} = k_2 K_a h_0 (4.11)$$

Логарифмуючи це рівняння, отримаємо:

$$\lg k_{\text{еф}} = \lg k_2 K_a + \lg h_0 = \lg k_2 K_a - H_0 (4.12)$$

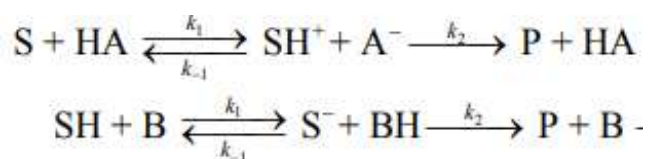
де логарифм кислотності, взятий з протилежним знаком, називається функцією кислотності Гаммета:

$$H_0 = -\lg h_0 (4.13)$$

Згідно з залежністю (4.12) графік, який побудовано в координатах $\lg k_{\text{еф}} - H_0$, має тангенс нахилу кута, рівний -1. Величину H_0 використовують для характеристики кислотності середовища в концентрованих водних розчинах, де активності значно відрізняються від концентрацій. У розбавлених водних розчинах функція кислотності співпадає з водневим показником: $H_0 = \text{pH}$. Якщо ж $k_2 K_a \gg 1$, то $k_{\text{еф}} = k_2$.

Аналогічні співвідношення справедливі для специфічного основного каталізу, де $K_{\text{SH}} = \frac{c_{\text{S}^-} c_{\text{H}_2\text{O}^+}}{c_{\text{SH}}}$ – константа депротонізації субстрату.

Загальний кислотний і основний каталіз відбувається завдяки кислотам (НА) і основам (В) Бренстеда:



У цьому випадку ефект залежить від природи кислоти чи основи, які слугують каталізаторами. Ця залежність визначається, головним чином, силою кислот чи основ. Для реакцій загального кислотного чи основного каталізу з одним і тим самим субстратом відомі кореляційні співвідношення Бренстеда-Полянні (співвідношення лінійності). Вони встановлюють зв'язок між різноманітними кінетичними і термодинамічними параметрами каталітичних реакцій. У випадку загального кислотного чи загального основного каталізу між константами швидкості каталітичних реакцій і константами іонізації

кислот, що каталізуються (K_a) чи константами основності (K_b) існує кореляційне співвідношення Бренстеда:

$$k_{HA} = \text{const} \cdot K_a^\alpha; k_b = \text{const} \cdot K_b^\beta \quad (4.14)$$

де α і β – константи, які не перевищують значення одиниці. В логарифмічних координатах ці рівняння мають вигляд прямих ліній:

$$\ln k_{HA} = \ln(\text{const}) + \alpha \ln K_a \text{ і } \ln k_b = \ln(\text{const}) + \beta \ln K_b \quad (4.15)$$

Співвідношення лінійності можна записати і для зв'язку енергії активації однотипних реакцій чи однотипних каталізаторів з тепловими ефектами цих процесів:

$$E_a = E_0 + \alpha \Delta H \quad (4.16)$$

де E_0 і α – постійні коефіцієнти в ряду однотипних каталізаторів чи в ряду однотипних реакцій для одного каталізатора. Якщо ми маємо, наприклад, два однотипних каталізатора, то зміна енергії активації для даної реакції буде пропорційна зміні теплового ефекту цієї реакції при зміні каталізатора:

$$E_{a2} - E_{a1} = E_0 + \alpha(\Delta H_2 - \Delta H_1) \quad (4.17)$$

Рівняння Гаммета. Це рівняння застосовується тільки до ароматичних систем, в яких можливе заміщення окремих атомних груп донорів чи акцепторів електронів на різних ділянках ароматичного кільця без порушення реакційного процесу.

Гаммет сформулював правило: ефект впливу замісника X на зміну енергії Гіббса реакції лінійно пов'язано з ефектом його впливу на енергію активації реакції заміщення.

Пояснення зміни константи швидкості в цих випадках зв'язують з ефектом впливу замісника на зміну енергії активації реакції, яка залежить від природи і положення атомів замісників.

Гаммет встановив кореляцію між pK_a дисоціації кислоти і константою швидкості реакції заміщення:

$$\lg k_x = \lg k_0 + \rho \delta_x \quad (4.18)$$

де k_0 – константа швидкості реакції, яка протікає в незаміщеній сполуці; k_x – константа швидкості реакції в Х-заміщеній сполуці; $\delta_x = \lg K_a^x - \lg K_a^0 = pK_a^0 - pK_a^x$; K_a^x і K_a^0 – константи дисоціації заміщеного і незаміщеного ароматичних сполук;

$$\rho = \frac{\lg \frac{k_x}{k_0}}{\lg \frac{K_a^x}{K_a^0}} - \text{стала Гаммета} \quad (4.19)$$

Використовуючи експериментальні дані, сталу Гаммета знаходять за нахилом прямої, будуючи графік залежності $\lg k_x - \delta_x$.

4.1. ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗАННЯ ЗАДАЧ

Приклад 1. Встановлено, що енергія активації розкладу карбаміду за наявності каталізатора уреазі зменшується у чотири рази. За якої температури потрібно проводити цю реакцію розкладу, щоб вона перебігала з такою ж швидкістю, як і каталізована за температури 298 К?

Рішення. Запишемо для каталізованої реакції за наявності уреазі рівняння Арреніуса $k_1 = A \exp\left(-\frac{E_{a1}}{RT_1}\right)$, де $T_1 = 298$ К; E_{a1} – енергія активації.

За відсутності уреазі це рівняння матиме вигляд:

$$k_2 = A \exp\left(-\frac{E_{a2}}{RT_2}\right),$$

де E_{a2} – енергія активації, відмінна від E_{a1} ; T_2 – температура, за якої $k_2 = k_1$. Прирівнюючи ліві частини обох рівнянь, після логарифмування отримаємо:

$$-\frac{E_{a1}}{RT_1} = -\frac{E_{a2}}{RT_2},$$

звідки

$$T_2 = \frac{E_{a2}}{E_{a1}} T_1.$$

Підставивши значення $\frac{E_{a2}}{E_{a1}} = 4$ (за умовою завдання), знаходимо:

$T_2 = 4 \cdot 298 = 1192 \text{ К (919 } ^\circ\text{C)}$. Таким чином, для досягнення однакової з каталізованою реакцією швидкості, необхідно значно підвищити температуру, тобто значно зросте енерговитрата. Варто зауважити, що для розв'язання задачі не потрібно розраховувати чисельне значення E_{a1} – енергії активації каталітичної реакції.

Приклад 2. Для деякої хімічної реакції наявність каталізатора дозволяє зменшити енергію активації хімічного процесу, здійснюваного за температури $500 \text{ } ^\circ\text{C}$, від 50 до 35 кДж. Знайти:

- 1) у скільки разів зросте швидкість каталітичної реакції у порівнянні з некаталітичною, вважаючи, що усі інші фактори швидкості залишаються незмінними;
- 2) за якої температури каталітична реакція перебігала б з такою ж швидкістю, як і некаталізована при $500 \text{ } ^\circ\text{C}$;
- 3) які переваги дає використання каталізатора?

Рішення.

1. Нехай для некаталітичної реакції рівняння Ареніуса має вигляд:

$$k_1 = A \exp\left(-\frac{E_{a1}}{RT}\right). \quad (1)$$

За наявності каталізатора це рівняння набуває вигляду:

$$k_2 = A \exp\left(-\frac{E_{a2}}{RT}\right). \quad (2)$$

Поділивши рівняння (1) на рівняння (2) та прологарифмувавши результат маємо:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_{a1} - E_{a2}}{RT} = \frac{(5 - 3,5) \cdot 10^4}{8,314 \cdot 773} = 2,3;$$

звідки

$$\frac{k_2}{k_1} = 10,3 \text{ і } k_2 = 10,3k_1.$$

2. Знайдемо температуру, за якої k_2 матиме таке ж значення, що і k_1 при 500 °C (773 K). Це означає, що потрібно знайти температуру T_2 , для якої $\frac{k_2}{k_1} = 1$ і

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = 0 \text{ Тобто}$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_{a1}}{RT_1} - \frac{E_{a2}}{RT_2} = 0,$$

звідки

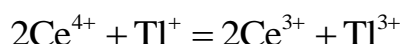
$$\frac{E_{a1}}{RT_1} = \frac{E_{a2}}{RT_2}$$

або

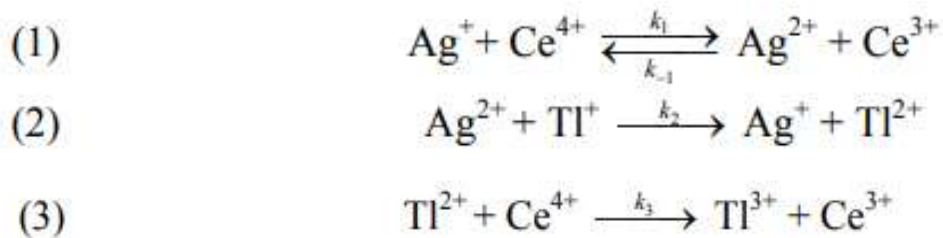
$$T_2 = T_1 \frac{E_{a2}}{E_{a1}} T_1 = 773 \cdot \frac{3,5 \cdot 10^4}{5,0 \cdot 10^4} = 541,1 \text{ K (261,8 °C)}.$$

3. Використання каталізатора дозволяє понизити температуру, не зменшуючи швидкість процесу, що призводить до економії енергії (особливо важливо для промислових процесів).

Приклад 3. Експериментально встановлено, що реакція



перебігає у розчині дуже повільно, але прискорюється за наявності іонів Ag^{+} , при чому швидкість стає пропорційною концентрації іонів Ag^{+} . На основі запропонованої схеми механізму цієї реакції



потрібно вивести кінетичне рівняння утворення продукту реакції – іонів Tl^{3+} .

Рішення. Швидкість формування продукту Tl^{3+} можна записати як:

$$\frac{dc_{\text{Tl}^{3+}}}{dt} = k_3 c_{\text{Tl}^{2+}} c_{\text{Ce}^{4+}}. \quad (4)$$

Іон Tl^{2+} утворюється лише на стадії (2) і вступає в реакцію лише на стадії (3), тому швидкості цих двох стадій вирівнюються, тобто

$$\begin{aligned}
 \frac{dc_{\text{Tl}^{2+}}}{dt} &= k_2 c_{\text{Ag}^{2+}} c_{\text{Tl}^+} - k_3 c_{\text{Tl}^{2+}} c_{\text{Ce}^{4+}} = 0, \\
 k_2 c_{\text{Ag}^{2+}} c_{\text{Tl}^+} &= k_3 c_{\text{Tl}^{2+}} c_{\text{Ce}^{4+}}.
 \end{aligned} \quad (5)$$

Концентрацію іншої проміжної сполуки, Ag^{2+} , знаходимо, використовуючи принцип квазістаціонарних концентрацій:

$$\frac{dc_{\text{Ag}^{2+}}}{dt} = k_1 c_{\text{Ag}^+} c_{\text{Ce}^{4+}} - k_{-1} c_{\text{Ag}^{2+}} c_{\text{Ce}^{3+}} - k_2 c_{\text{Ag}^{2+}} c_{\text{Tl}^+} = 0. \quad (6)$$

Підставивши значення $c_{\text{Ag}^{2+}}$ з виразу (6) у рівняння (4), враховуючи (5), отримаємо:

$$\frac{dc_{\text{Tl}^{3+}}}{dt} = \frac{k_1 k_2 c_{\text{Ag}^+} c_{\text{Ce}^{4+}} c_{\text{Tl}^+}}{k_{-1} c_{\text{Ce}^{3+}} + k_2 c_{\text{Tl}^+}} = \frac{k_1 c_{\text{Ag}^+} c_{\text{Ce}^{4+}}}{\frac{k_{-1} c_{\text{Ce}^{3+}}}{k_2 c_{\text{Tl}^+}} + 1}. \quad (7)$$

Значення відношення констант $\frac{k_{-1}}{k_2}$ в початковий період реакції таке, що в знаменнику жоден член не є домінуючим – це не дозволяє провести апроксимацію. Але на кінцевих стадіях реакції перший член стає

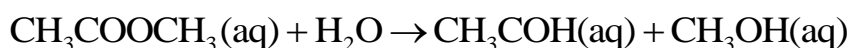
переважаючим, тобто одиницею можна знехтувати, і вираз для швидкості набуде вигляду:

$$\frac{dc_{\text{П}^{3+}}}{dt} = \frac{k_1 k_2 c_{\text{Ag}^+} c_{\text{Ce}^{4+}} c_{\text{П}^{3+}}}{k_{-1} c_{\text{Ce}^{3+}}}. \quad (8)$$

Отримане кінетичне рівняння доводить дослідний факт прямо пропорційної залежності швидкості утворення продуктів від концентрації каталізатора – іонів Ag^+ .

4.2. ЗАДАЧІ ДЛЯ САМОСТІЙНОГО ВИРІШЕННЯ

1. Хімічна реакція

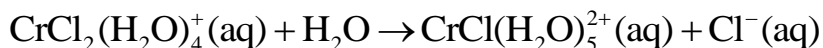


каталізується іонами H^+ . Експериментально встановлено, що ефективна константа швидкості пов'язана з константою швидкості некаталітичного процесу співвідношенням: $k_{\text{ef}} = k(c_{\text{H}^+})^n$. Дослідні дані наступні:

$k_{\text{ef}} \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$	0,108	0,585	1,000	2,682	3,469
$c_{\text{HCl}}, \text{моль/дм}^3$	0,1005	0,5024	0,8275	1,8000	2,4290

Визначте k і n для цієї каталітичної реакції.

2. Хімічна реакція



уповільнюється при збільшенні концентрації іонів H^+ у середовищі. Ефективна константа швидкості пов'язана з константою швидкості за відсутності іонів H^+ співвідношенням: $k_{\text{ef}} = k + k_{\text{H}^+} c_{\text{H}^+}^{-1}$.

$c_{\text{HCl}}, \text{моль/дм}^3$	0,200	0,861	1,005	4,196	8,000	9,953
$k_{\text{ef}} \cdot 10^3, \text{с}^{-1}$	1,100	0,341	0,307	0,170	0,078	0,070

Використовуючи експериментальні дані, знайдіть постійні k та k_{H^+} .

3. Вплив первинного сольового ефекту на швидкість реакції можна виявити, спостерігаючи за швидкістю зміни забарвлення фенолфталеїну у розчині КОН

(0,31 М) в залежності від концентрації хлориду натрію у розчині. Встановлено, що ефективна константа швидкості пов'язана з константою швидкості реакції співвідношенням: $k_{\text{ef}} = k + k'c_{\text{NaCl}}$.

c_{NaCl} , моль/дм ³	0,050	0,116	0,194
$k_{\text{ef}} \cdot 10^3$, с ⁻¹	1,746	2,006	2,176

Використовуючи експериментальні дані, знайдіть постійні k та k' .

4. Досліджувалась кінетика розкладу гідропероксиду кумилу у середовищі хлорбензолу при $T = 373$ К за наявності каталізаторів – солей 2-етилгексаноатів цинку, кадмію та ртуті. Гідропероксид кумилу утворює з каталізатором стійкий проміжний комплекс. Концентрації каталізаторів $[\text{MeEG}_2]$ були обрані однаковими, рівними $5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³.

При зміні складу каталізатору константа швидкості реакції та константи рівноваги комплексів проміжних сполук змінились наступним чином:

Каталізатор	$[\text{ZnEG}_2]$	$[\text{CdEG}_2]$	$[\text{HgEG}_2]$
$k_{\text{ef}} \cdot 10^2$, с ⁻¹	1,28	1,13	0,38
K_a , дм ³ /моль	2,51	4,05	4,86

Перевірте можливість застосування кореляційного співвідношення Бренстеда: $\ln k = \ln B + \alpha \ln K_a$. Знайдіть значення постійних B і α .

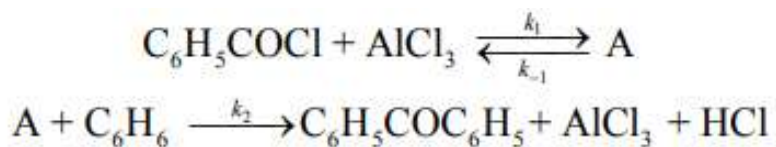
5. Мутаротація глюкози каталізується кислотами та основами і має перший порядок за концентрацією глюкози. Якщо в якості каталізатору використовується хлорна кислота, то концентрацію іонів водню можна вважати рівною концентрації хлорної кислоти, а вплив перхлорат іонів можна не враховувати, так як вони є досить слабкими основами.

Експериментально знайдено, як змінюється ефективна константа швидкості від концентрації хлорної кислоти:

c_{HClO_4} , моль/дм ³	0,0010	0,0048	0,0099	0,0192	0,0300	0,0400
$k_{\text{ef}} \cdot 10^4$, хв ⁻¹	1,25	1,38	1,53	1,90	2,15	2,59

Побудуйте графік залежності $k_{\text{ef}} = k_0 + k_{\text{H}^+}c_{\text{H}^+}$ та визначте постійні цього рівняння: k_0 , k_{H^+} .

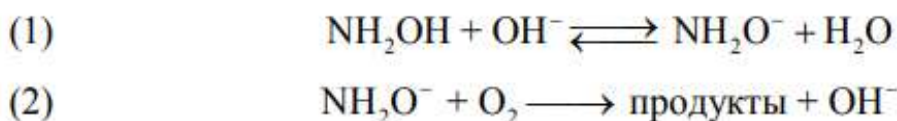
6. Каталітична реакція синтезу $C_6H_5COC_6H_5$ за методом Фріделя-Крафтса здійснюється при наявності каталізатору $AlCl_3(aq)$ відповідно до схеми:



де A – деяка проміжна сполука. За умови $c_{C_6H_5COCl}^0 = c_{C_6H_6}^0 = 10^{-2}$ моль/дм³ і $c_{AlCl_3}^0 = 10^{-3}$ моль/дм³ початкова швидкість формування $C_6H_5COC_6H_5$ становить $5 \cdot 10^{-4}$ моль/(дм³ с).

У скільки разів зросте швидкість реакції при збільшенні в 10 разів концентрації: а) C_6H_5COCl ; б) C_6H_6 ; в) $AlCl_3$.

7. Реакція окиснення гідроксиламіну за наявності етилендіамінтетраоцтової кислоти є каталітичною і перебігає за схемою:

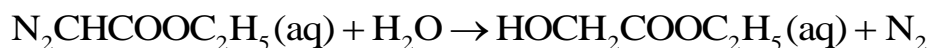


Лімітуючою стадією цього процесу є друга стадія. Була досліджена кінетика цього процесу при зміні концентрації каталізатору:

c_{OH^-} , моль/дм ³	0,5	1,0	1,6	2,4
$k_{ef} \cdot 10^4$, с ⁻¹	2,15	2,38	3,32	3,54

Використовуючи значення іонного добутку води $K_{H_2O} = 1 \cdot 10^{-14}$, розрахуйте кислотність середовища h_0 , побудуйте графік залежності $1/k_{ef}$ від $1/h_0$ і визначте k_2 і константу рівноваги реакції депротонізації гідроксиламіну K_a .

8. Реакція гідролізу діазооцтового ефіру перебігає за схемою:

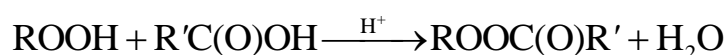


Каталізатором даного процесу є іони водню. Ефективна константа швидкості процесу змінюється з концентрацією іонів водню наступним чином:

$c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot 10^3, \text{ моль/дм}^3$	0,46	0,87	1,58	3,23
$k_{\text{ef}} \cdot 10^2, \text{ дм}^3/(\text{моль с})$	1,68	3,20	5,78	12,18

Побудуйте графік залежності $k_{\text{ef}} = k_0 + k_{\text{H}^+} c_{\text{H}^+}$ і визначте постійні цього рівняння: k_0, k_{H^+} .

9. Карбонові кислоти не реагують з гідропероксидами за відсутності каталізаторів. Реакцію утворення пероксифірів (ROOC(O)R'), яка перебігає за схемою:



каталізується додаванням сильних кислот. В таблиці наведені експериментальні дані зміни ефективної константи швидкості реакції (293 K) синтезу *трет*-бутилпероксиацетату з гідропероксиду *трет*-бутилу і оцтової кислоти в залежності від функції кислотності Гаммета. Необхідна кислотність в досліджених розчинах досягалась і зміною концентрації каталізатору (HClO_4), і зміною концентрації води:

$-H_0$	0,546	0,677	0,840	0,998	1,178	1,476	1,972
$k_{\text{ef}} \cdot 10^7, \text{ дм}^3/(\text{моль с})$	2,0	2,5	4,0	5,6	8,3	18	60

Побудуйте графік залежності $\lg k_{\text{ef}} - H_0$ та визначте $k_2 K_a$. Приймаючи $k_2 = 0,012 \text{ дм}^3/(\text{моль год})$, оцініть константу протонізації гідропероксиду *трет*-бутилу.

10. Кінетику окиснення D-глюкози (S) дихлорізоціануровою кислотою (окисник, O) дослідили за присутності постійних концентрацій оцтової (AcOH) та хлорної кислот при $T = 313 \text{ K}$. За відсутності каталізатора (RuCl_3) реакція практично не відбувається. Досліджено, як змінюється константа швидкості цієї реакції при зміні концентрації каталізатору RuCl_3 . Порядок реакції за D-глюкозою рівний нулю, порядок реакції за дихлорізоціануровою кислотою – перший.

Умови

дослідів:

$c_{\text{AcOH}} = 50\%$;

$c_S = 0,01 \text{ моль/дм}^3$; $c_{\text{HClO}_4} = 0,01 \text{ моль/дм}^3$; $c_O = 0,0005 \text{ моль/дм}^3$.

$c_{\text{RuCl}_3} \cdot 10^6$, моль/дм ³	1,25	2,50	3,75	5,00
$k_{\text{ef}} \cdot 10^4$, с ⁻¹	2,6	5,4	8,0	10,8

Побудуйте графік залежності $k_{\text{ef}} = k_0 + k_{\text{RuCl}_3} c_{\text{RuCl}_3}$ і визначте постійні цього рівняння: k_0 , k_{RuCl_3} .

11. Досліджувалась кінетика розкладу гідропероксиду кумилу у середовищі хлорбензолу за наявності каталізаторів – солей 2-етилгексаноатів цинку, кадмію та ртуті. Були визначені теплоти утворення проміжного комплексу гідропероксиду кумилу з різними каталізаторами та енергії активації усього процесу. При зміні складу каталізатору ці величини змінювались наступним чином:

Каталізатор	[ZnEG ₂]	[CdEG ₂]	[HgEG ₂]
-ΔH, кДж/моль	71,07	63,18	128,9
E _a , кДж/моль	70,82	77,60	117,8

Перевірте можливість застосування кореляційного співвідношення Бренстеда: $E_a = E_0 + \alpha \Delta H$. Знайдіть значення постійних E_0 і α .

12. Реакція



перебігає за температури 293 К у кислому середовищі та відноситься до автокаталітичних хімічних реакцій. Швидкість цієї реакції не залежить від концентрації I₂. Початкова концентрація CH₃COCH₃ рівна 0,683 моль/дм³. Проходження реакції спостерігали за кількістю іонів водню (x), утворених на момент часу t. Отримані наступні дані:

t, год	24	46	65
x · 10 ³ , моль/дм ³	0,196	0,602	1,492

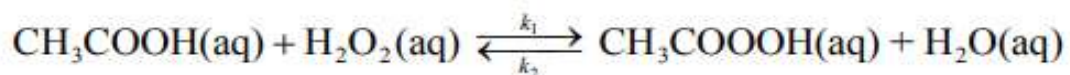
Експериментально встановлено, що зміну концентрації каталізатору у часі можна описати рівнянням:

$$\ln x = \ln c_{\text{H}^+}^0 + (c_{\text{CH}_3\text{OCH}_3}^0 + c_{\text{H}^+}^0)kt.$$

Визначте кінетичні характеристики цієї автокаталітичної реакції: $c_{\text{H}^+}^0$ і k .

Розрахуйте c_{H^+} на момент часу $t = 150$ год.

13. Досліджувалась кінетика реакції утворення надоцтової кислоти при $T = 293$ К. Реакція протікає як зворотна хімічна реакція за схемою:

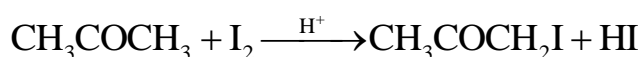


і каталізується мінеральними кислотами. Для стабілізації розкладу надоцтової кислоти у реакційну суміш вводили ортофосфорну кислоту. Встановлено, що пряма реакція має перший порядок за оцтовою кислотою і пероксидом водню, а зворотна – за надоцтовою кислотою та водою. Константа рівноваги цієї реакції рівна 2,10. При концентраціях компонентів вихідної суміші $c_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 = 4,48$ моль/дм³, $c_{\text{CH}_3\text{COOH}}^0 = 11,2$ моль/дм³ і концентрації каталізатору $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,057$ моль/дм³ були визначені константи швидкостей прямої та зворотної реакцій (дм³/(моль с)): $k_1 = 9,46 \cdot 10^{-5}$; $k_2 = 4,51 \cdot 10^{-5}$. Був досліджений вплив концентрації сірчаної кислоти на кінетичні параметри процесу. Отримані наступні дані:

$c_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, моль/дм ³	0,011	0,023	0,034	0,046	0,069
$k_{\text{lef}} \cdot 10^5$, дм ³ /(моль с)	0,44	0,85	1,26	4,13	6,79
$k_{\text{2ef}} \cdot 10^5$, дм ³ /(моль с)	0,21	0,40	0,60	1,97	3,24

Вважаючи, що залежність ефективних констант швидкостей як прямого, так і зворотного процесів від концентрації каталізатору описується рівнянням $k_{\text{ef}} = k + k_{\text{H}^+} c_{\text{H}^+}^n$, оцініть постійні цього рівняння, як для прямої, так і для зворотної реакції. Знайдіть відношення констант швидкостей для цієї реакції при різних концентраціях каталізатору і зробіть висновок, який з процесів (прямий чи зворотній) каталізується більше.

14. Йодування ацетону здійснюють за наявності органічних кислот як каталізаторів:



При стехіометричних співвідношеннях реагентів швидкість цієї реакції не залежить від концентрації йоду. Спостерігається функціональна залежність між спостережуваною (ефективною) константою швидкості і значенням константи дисоціації кислоти: $k_{\text{ef}} = \beta K_a^n$. Використовуючи експериментальні дані, визначте значення параметрів n і β .

Кислота-каталізатор	K_a	k_{ef} , дм ³ /(моль с)
дихлороцтова	$5,70 \cdot 10^{-2}$	220
α,β -дибромпропіонова	$6,70 \cdot 10^{-3}$	63
моноклороцтова	$1,41 \cdot 10^{-3}$	34
гліколева	$1,54 \cdot 10^{-4}$	8,4

15. Реакція кислотного-каталітичного гідролізу 3-ізопропіл-2-*трет*-бутилоксазірізіну у водному розчині HClO₄ (каталізатор) описується брутто-рівнянням:

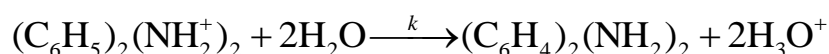


Першою стадією цього процесу є швидка реакція протонування 3-ізопропіл-2-*трет*-бутилоксазірізіну, а лімітуючою стадією – розрив оксазірідинового кільця у протонованій молекулі. Експериментально визначені ефективні константи швидкості за різної кислотності. Отримані дані:

h_0	0,03	0,10	0,22	0,4	0,53	0,67
k_{ef} , хв ⁻¹	0,30	$8,3 \cdot 10^{-3}$	$5,9 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$4,85 \cdot 10^{-3}$	$4,76 \cdot 10^{-3}$

Побудуйте графік залежності $1/k_{\text{ef}}$ від $1/h_0$, визначте k_2 і константу рівноваги реакції протонізації 3-ізопропіл-2-*трет*-бутилоксазірізіну K_a .

16. Реакція бензинідинового перегрупування перебігає за участі іонів гідроксонію у ролі каталізатора:



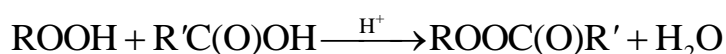
Досліджена залежність ефективної константи швидкості цієї реакції від рН середовища. Отримані наступні дані:

рН	1,1	1,0	0,8	0,7	0,54	0,40
----	-----	-----	-----	-----	------	------

$k_{\text{ef}} \cdot 10^{-3}, \text{хв}^{-1}$	2,5	2,5	12,6	25,1	63,1	100,0
---	-----	-----	------	------	------	-------

Вважаючи, що залежність ефективної константи швидкості цієї реакції від рН описується рівнянням $\lg k_{\text{ef}} = \lg k - n\text{pH}$, побудуйте графік залежності $\lg k_{\text{ef}}$ від рН, визначте k і порядок цієї реакції за іонами каталізатору.

17. Карбонові кислоти не реагують з гідропероксидами за відсутності каталізаторів. Реакцію утворення пероксифірів ($\text{ROOC}(\text{O})\text{R}'$), котра перебігає за схемою:



каталізується додаванням сильних кислот. В таблиці наведені експериментальні дані зміни ефективної константи швидкості реакції (293 К) синтезу *трет*-бутилпероксиацетату з гідропероксиду *трет*-бутилу і капронової кислоти в залежності від функції кислотності Гаммета. Необхідна кислотність в досліджених розчинах досягалась зміною концентрації каталізатору (HClO_4 і H_2SO_4), і зміною концентрації води:

H_0	-1,23	-0,954	-0,585	0,22
$k_{\text{ef}} \cdot 10^7, \text{дм}^3/(\text{моль с})$	7,69	4,35	3,33	2,86

Побудуйте графік залежності $1/k_{\text{ef}}$ від $1/h_0$, визначте k_2 і K_a .

18. Кінетику окислення D-рибози (S) дихлорізоціануровою кислотою (окисник, O) дослідили за присутності постійних концентрацій оцтової (AcOH) та хлорної кислот при $T = 313 \text{ К}$. За відсутності каталізатора (RuCl_3) реакція практично не відбувається. Досліджено, як змінюється константа швидкості цієї реакції при зміні концентрації каталізатору RuCl_3 . Порядок реакції за D-рибозою рівний нулю, порядок реакції за дихлорізоціануровою кислотою – перший.

Умови

дослідів:

$c_{\text{AcOH}} = 50\%$;

$c_S = 0,01 \text{ моль/дм}^3$; $c_{\text{HClO}_4} = 0,01 \text{ моль/дм}^3$; $c_O = 0,0005 \text{ моль/дм}^3$.

$c_{\text{RuCl}_3} 10^6, \text{моль/дм}^3$	1,25	2,50	3,75	5,00
$k_{\text{ef}} \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$	1,09	1,52	2,37	3,52

Побудуйте графік залежності $k_{\text{ef}} = k_0 + k_{\text{RuCl}_3} c_{\text{RuCl}_3}$ і визначте постійні цього рівняння: k_0 , k_{RuCl_3} .

19. У водному розчині перетворення α -глюкози у β -глюкозу (реакція мутаротації) каталізується кислотами та основами. Експериментально знайдено, як змінюється ефективна константа швидкості від концентрації іонів водню і від концентрації іонів гідроксилу:

Дослід 1

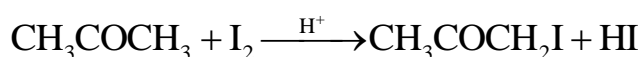
c_{H^+} , моль/дм ³	0,01	0,05	0,10	0,20	0,30	0,40
$k_{\text{1ef}} \cdot 10^4$, хв ⁻¹	28,6	142	285	570	855	1140

Дослід 2

c_{OH^-} , моль/дм ³	0,01	0,05	0,10	0,20	0,30	0,40
$k_{\text{2ef}} \cdot 10^{-3}$, хв ⁻¹	0,0975	0,4875	0,9750	1,950	2,925	3,900

Побудуйте графіки залежностей $k_{\text{ef}} = f(c_{\text{H}^+}, c_{\text{OH}^-})$ та визначте постійні цих рівнянь: k_0 , k_{H^+} , k_{OH^-} . Складіть загальне рівняння залежності $k_{\text{ef}} = k_0 + k_{\text{H}^+} c_{\text{H}^+} + k_{\text{OH}^-} c_{\text{OH}^-}$ для реакції мутаротації глюкози.

20. Йодування ацетону здійснюють за наявності органічних кислот як каталізаторів:



При стехіометричних співвідношеннях реагентів швидкість цієї реакції не залежить від концентрації йоду. Спостерігається функціональна залежність між спостережуваною (ефективною) константою швидкості і значенням константи дисоціації кислоти: $k_{\text{ef}} = \beta K_{\text{a}}^n$. Дослідивши експериментальні дані, визначте значення параметрів n і β .

Кислота-каталізатор	K_{a}	k_{ef} , дм ³ /(моль с)
β -хлорпропіонова	$1,01 \cdot 10^{-4}$	5,9
оцтова	$1,75 \cdot 10^{-5}$	2,4
пропіонова	$1,34 \cdot 10^{-5}$	1,9
триметилоцтова	$9,10 \cdot 10^{-6}$	1,7

РОЗДІЛ 5. КІНЕТИКА ФЕРМЕНТАТИВНИХ РЕАКЦІЙ

5.1 ОЦІНКА КІНЕТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ФЕРМЕНТАТИВНИХ РЕАКЦІЙ

Розглянемо найпростішу реакцію перетворення субстрату (S) в продукт (P) за участі ферменту (E).

Вже в ранніх роботах було виявлено, що початкова швидкість ферментативної реакції, за фіксованої концентрації ферменту і за малих концентрацій субстрату, змінюється лінійно з концентрацією субстрату, але для високих концентрацій субстрату швидкість реакції вже не залежить від його концентрації.

Л.Анрі (1903р.) першим запропонував ідею, що фермент утворює з субстратом проміжний комплекс. Розвинув цю ідею Л.Міхаеліс.

Згідно з цією ідеєю, механізм процесу можна представити двома стадіями. Перша – оборотна і швидка, друга – необоротна і повільна:



Для даного механізму швидкість реакції визначається швидкістю утворення продукту реакції P:

$$v = -\frac{dc_p}{dt} = k_2 c_{ES} \quad (5.1)$$

Швидкість утворення проміжного продукту ES рівна:

$$\frac{dc_{ES}}{dt} = k_1 c_E c_S - k_{-1} c_{ES} - k_2 c_{ES} \quad (5.2)$$

Рівняння матеріального балансу для ферменту і субстрату мають вигляд:

$$c_E^0 = c_E + c_{ES} \text{ і } c_S^0 = c_S + c_{ES} \quad (5.3)$$

де c_E^0 і c_S^0 – початкові концентрації ферменту і субстрату; c_E і c_S – поточні концентрації; c_{ES} – концентрації проміжної сполуки і продукту реакції.

Рішення системи з трьох рівнянь (5.1)-(5.3) знаходимо з наступних умов:

- 1) для $t \rightarrow 0, P \rightarrow 0$, отже $c_S^0 = c_S + c_{ES}$
- 2) зазвичай $c_E^0 \ll c_S^0$, тому $c_S^0 = c_S$;
- 3) вважають, що концентрація проміжної сполуки c_{ES} стаціонарна (на основі принципу стаціонарності Боденштейна), тобто $\frac{dc_{ES}}{dt} = 0$, отримаємо:

$$c_{ES} = \frac{k_1 c_E^0 c_S^0}{k_1 c_S^0 + k_{-1} + k_2} \quad (5.4)$$

Поділимо чисельник і знаменник цього рівняння на k_1 , тоді маємо:

$$c_{ES} = \frac{c_E^0 c_S^0}{c_S^0 + K_M} \quad (5.5)$$

Представляючи рівняння (5.5) в (5.1), отримаємо рівняння для швидкості утворення продукту в початковий момент часу:

$$v_0 = \frac{k_2 c_E^0 c_S^0}{c_S^0 + K_M} \quad (5.6)$$

Аналіз рівняння (5.6) дозволяє пояснити закономірності, які спостерігають в досліді:

- 1) якщо $c_S^0 \ll K_M$, тоді

$$v_0 = \frac{k_2 c_E^0 c_S^0}{K_M} \quad (5.7)$$

тобто початкова швидкість лінійно залежить від концентрації субстрату. Цей факт повністю підтверджується експериментальними даними;

- 2) якщо $c_S^0 \gg K_M$, тоді з рівняння (5.7) отримаємо:

$$v_0 = v_{max} = k_2 c_E^0 \quad (5.8)$$

тобто початкова концентрація не залежить від концентрації субстрату, що також підтверджується дослідними даними. Отже, порядок реакції за субстратом в цьому випадку буде нульовим, а швидкість процесу досягає максимального значення. Тому рівняння (5.6) можна записати у вигляді:

$$v_0 = \frac{v_{max} c_S^0}{c_S^0 + K_M} \quad (5.9)$$

Рівняння (5.9) в літературі відоме як рівняння Міхаеліса-Ментена. K_M називається константою Міхаеліса, фізичний сенс якої можна сформулювати, аналізуючи рівняння (5.9).

Константа Міхаеліса чисельно рівна концентрації субстрату ($c_S^0 = K_M$), при якій активність ферменту складає половину максимальної, тобто $v_0 = \frac{v_{max}}{2}$ і має розмірність концентрації. Чисельні значення K_M зазвичай лежать в проміжках $10^{-2} - 10^{-8} M$, легко відтворюються і не залежать від концентрації ферменту. В той же час K_M є функцією від температури, рН середовища, залежить від присутності інших речовин, які грають роль інгібітору чи активатору.

Якщо до розглянутого механізму реакції виконується умова $k_{-1} \gg k_2$, тоді $K_M = \frac{k_{-1}}{k_1} = K_S$, де K_S – константа субстрату, тобто константа дисоціації фермент-субстратного комплексу на фермент та субстрат, яка характеризує міру зв'язування ферменту з субстратом. В загальному випадку $K_M \geq K_S$, при чому експериментальне значення K_M представляє собою максимальне значення K_S .

Тільки для ферментів розкладу перекису водню, каталази і пероксидази, для яких $k_{-1} \ll k_2$, константа Міхаеліса $K_M = \frac{k_2}{k_1}$ сильно відрізняється від K_S .

Величину k_2 називають числом оборотів ферменту, так як вона вказує на число молів субстрату, які перетворено в продукт одним молем ферменту за одиницю часу. Для складних реакцій константу k_2 в рівнянні Міхаеліса-Ментена зазвичай замінюють на $k_{кат}$ – каталітичну константу.

Для визначення параметрів K_M і v_{max} використовують декілька способів ліонеризації рівняння Міхаеліса-Ментена.

Перший спосіб (спосіб Лайнуівера-Берка)

Рівняння (5.9) приводять до вигляду:

$$\frac{1}{v_0} = \frac{1}{v_{max}} + \frac{K_M}{v_{max}} \cdot \frac{1}{c_S^0} \quad (5.10)$$

Графік прямої, яку побудовано в координатах $\frac{1}{v_0} - \frac{1}{c_S^0}$, відтинає відрізок на осі ординат, рівний $\frac{1}{v_{max}}$. Тангенс кута нахилу прямої рівний $\frac{K_M}{v_{max}}$. Константу K_M можна визначити за відрізком, який відсікає пряма на осі абсцис, так як при $\frac{1}{v_0} = 0$ і маємо співвідношення:

$$\frac{1}{v_{max}} = - \frac{K_M}{v_{max}} \cdot \frac{1}{c_S^0},$$

звідки

$$K_M = -c_S^0$$

Другий спосіб (друга форма рівняння Лайнуівера-Берка)

Рівняння (5.10) множать на c_S^0 :

$$\frac{c_S^0}{v_0} = \frac{K_M}{v_{max}} + \frac{1}{v_{max}} c_S^0 \quad (5.11)$$

Графік в координатах $\frac{c_S^0}{v_0} - c_S^0$ представляє собою також пряму, яка відтинає на осі ординат відрізок, рівний $\frac{K_M}{v_{max}}$, а на осі абсцис – відрізок, рівний K_M .

Третій спосіб (спосіб Едді-Хофсти)

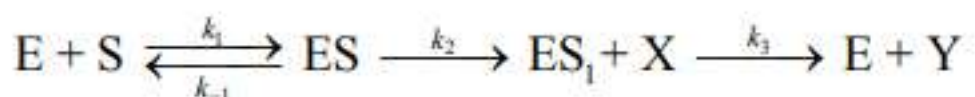
Якщо помножити обидві частини рівняння (5.10) на $v_{max} v_0$, то це призведе до вигляду:

$$v_0 = v_{max} - K_M \frac{v_0}{c_S^0} \quad (5.12)$$

Графік, який побудовано в координатах $v_0 - \frac{v_0}{c_S^0}$, дає пряму лінію, тангенс кута нахилу, який рівний K_M , а відрізок, який відтинається на осі абсцис, рівний $\frac{K_M}{v_{max}}$, так як при $v_0 \rightarrow 0$ $v_{max} \approx K_M \frac{v_0}{c_S^0}$ чи $\frac{v_{max}}{K_M} \approx \frac{v_0}{c_S^0}$.

Вказані способи лінеаризації рівняння Міхаеліса-Ментена огортають різні області концентрації субстрату, коли можливі відхилення від лінійності. Тому корисно значення v_{max} і K_M , які визначено різними способами, порівняти між собою.

Не важко показати, що аналогічна (5.10) форма рівняння може бути отримана і для більш складних механізмів реакції. Наприклад, коли субстрат взаємодіє з ферментом за схемою:



Вираз для початкової швидкості має вигляд:

$$v_0 = \frac{k_2 c_E^0 c_S^0 \chi}{K_M \chi + c_S^0} \quad (5.13)$$

де $\chi = \frac{k_3}{k_2 + k_3}$. Це рівняння аналогічне за формою рівнянню Міхаеліса-Ментена і також легко лінеаризується.

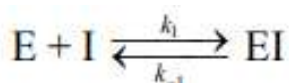
Можливе протікання більш складних ферментативних реакцій за участі двох субстратів.

5.2. ВПЛИВ ІНГІБІТОРІВ НА КІНЕТИКУ ФЕРМЕНТАТИВНИХ РЕАКЦІЙ

Речовини, присутність яких в системі знижує активність ферменту, тобто зменшує швидкість реакції, називаються інгібіторами.

Ефект інгібування може виникати з різних причин.

1. Інгібітор (І) конкурує з субстратом за активний центр, так як за будовою близький до нього і є псевдосубстратом, утворюючи з ферментом неактивний комплекс:



Константа дисоціації комплексу EI називається константою інгібування:

$$K_1 = \frac{c_E c_I}{c_{EI}}.$$

Початкова швидкість реакції в присутності інгібітору завжди менша, ніж за його відсутності.

Якщо при збільшенні концентрації субстрату в розчині активність ферменту відновлюється, таке інгібування називається конкурентним.

Граничне значення швидкості не залежить від присутності інгібітору:

$$v_{max} = k_2 c_E^0$$

Рівняння Міхаеліса-Ментена і присутності інгібітору в цьому випадку має вигляд:

$$v_0 = \frac{v_{max} c_S^0}{K_{m,ef} + c_S^0} \quad (5.14)$$

$$K_{m,ef} = K_m \left(1 + \frac{c_1^0}{K_1} \right) \quad (5.15)$$

$K_{m,ef}$ – ефективна константа, яка залежить від c_1^0 і K_1 .

Якщо $c_1^0 = K_1$ і $c_S^0 = K_m$, то швидкість реакції інгібування буде рівна $\frac{v_{max}}{3}$.

Вираз для константи інгібування виразимо з (5.15):

$$K_1 = \frac{c_1^0}{\frac{K_{m,ef}}{K_m} - 1} \quad (5.16)$$

Таким чином, для визначення K_1 , крім c_1^0 , необхідно знати ефективну константу реакції в присутності інгібітору і константу Міхаеліса – за його відсутності. $K_{m,ef}$ і K_m можна знайти, вирішуючи задачу графічним методом, наприклад, в координатах Лайнуівера-Берга: $\frac{1}{v_0} - \frac{1}{c_S^0}$, для випадку протікання процесу з інгібітором і без інгібітору. Константу інгібування можна розрахувати за рівнянням (5.16) чи визначити безпосередньо з графіку, так як

відношення тангенсу кута нахилу прямих в точці перетину з віссю ординат рівне $\left(1 + \frac{c_1^0}{K_1}\right)$.

- Інгібітор не конкурує з субстратом за активний центр, так як приєднується до іншої частини молекули білку з утворенням неактивних комплексів (EI і ESI), які мають константи рівноваги:

$$K_1 = \frac{c_E c_I}{c_{EI}}, K' = \frac{c_{ES} c_I}{c_{ESI}} \quad (5.17)$$

Наявність інгібітору в цьому випадку призводить до зниження активності ферменту, але не змінює його спорідненість до субстрату.

Якщо досягається оберненість інгібування, тобто відновлення активності ферменту під дією відмінних від субстрату речовин, таке інгібування називається неконкурентним.

Якщо обидва комплекси (EI і ESI) неактивні, тобто не дають продукту, а константи їх дисоціації близькі між собою $K_1 \approx K'$, то це рівносильне додатковій умові: інгібітор не заважає взаємодії субстрату з ферментом, але зменшує швидкість реакції через неактивність утворених комплексів на поверхні ферменту.

В цьому випадку константа Міхаеліса залишається постійною величиною, а змінюється максимальна швидкість процесу:

$$v_{max} = \frac{v_{max}^0}{1 + \frac{c_1^0}{K_1}} \quad (5.18)$$

Рівняння Міхаеліса-Ментена в цьому випадку запишеться так

$$v_0 = \frac{v_{max}^0 c_S^0}{c_S^0 + K_M} \quad (5.19)$$

Якщо $c_1^0 = K_1$ і $c_S^0 = K_M$, то швидкість реакції інгібування буде рівна $\frac{v_{max}^0}{4}$.

Вираз для константи інгібування отримаємо з (5.18):

$$K_1 = \frac{c_1^0}{\frac{v_{max}}{v_{max.еф}} - 1} \quad (5.20)$$

Лінеаризація рівняння (5.19) і обробка експериментальних даних для неконкурентного інгібування в координатах $\frac{1}{v_0} - \frac{1}{c_S^0}$ дозволяє визначити $K_M, v_{max}, v_{max.еф}$ і K_1 , знаючи c_1^0 .

3. За безконкурентного інгібування утворюється один неактивований комплекс (ESI) з константою рівноваги

$$K' = \frac{c_{ES} c_I}{c_{ESI}} \quad (5.21)$$

Рівняння Міхаеліса-Ментена в цьому випадку запишеться так:

$$v_0 = \frac{v_{max.еф} c_S^0}{c_S^0 + K_{M.еф}} \quad (5.22)$$

$$K_{M.еф} = \frac{K_M}{1 + \frac{c_1^0}{K_1}} \quad (5.23)$$

В цьому випадку ефективна константа відрізняється від значення для конкурентного інгібування, але ефективна швидкість виражається рівнянням, аналогічним для неконкурентного інгібування.

Лінеаризація рівняння (5.22) і обробка експериментальних даних для неконкурентного інгібування в координатах $\frac{1}{v_0} - \frac{1}{c_S^0}$ дозволяє визначити $K_M, K_{M.еф}, v_{max}, v_{max.еф}$ і K_1 , знаючи c_1^0 .

5.3. ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗАННЯ ЗАДАЧ

Приклад 1. Розрахуйте значення константи Міхаеліса і значення максимальної швидкості (K_M і v_{max}) усіма можливими методами для реакції гідролізу метилового ефіру N-бензоїл-L-аміномасляної кислоти, каталізованої α -хімотрипсином. Відомості про залежність початкової швидкості від концентрації субстрату:

$c_S^0 \cdot 10^3, M$	2,24	2,24	1,49	1,49	1,12	1,12	0,90	0,90	0,75	0,75
-----------------------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

$v_0 \cdot 10^7$, моль/с	4,25	4,31	3,52	3,60	3,10	3,12	2,71	2,77	2,45	2,40
---------------------------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

Рішення. Для графічного розв'язання зведемо рівняння Міхаеліса-Ментена до лінійної форми:

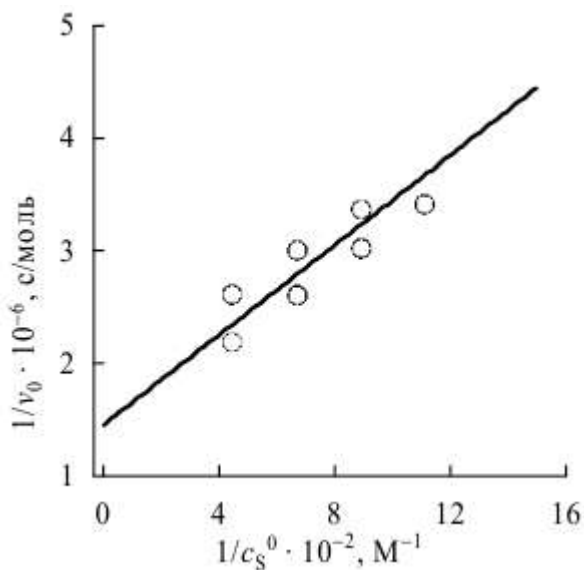
1-й спосіб Лайнуйвера-Берка

Рівняння зводиться до вигляду:

$$\frac{1}{v_0} = \frac{1}{v_{\max}} + \frac{K_M}{v_{\max}} \frac{1}{c_S^0}.$$

Розраховані значення $\frac{1}{c_S^0}$, $\frac{1}{v_0}$ вносимо у таблицю і будуємо графік у відповідних координатах.

$\frac{1}{c_S^0} \cdot 10^{-2}$, М ⁻¹	4,46	4,46	6,71	6,71	8,93	8,93	11,11	11,11	13,33	13,33
$\frac{1}{v_0} \cdot 10^{-6}$ с/мол Б	2,35	2,32	2,84	2,78	3,23	3,21	3,69	3,61	4,08	4,17



Відрізок на осі ординат виходить рівним $1/v_{\max} = 1,45 \cdot 10^6$, тому $v_{\max} = 1 / (1,45 \cdot 10^6) = 6,9 \cdot 10^{-7}$ моль/с.

Тангенс кута нахилу прямої рівний $\operatorname{tg} \alpha = 2000$, відповідно $K_M = \operatorname{tg} \alpha \cdot v_{\max} = 2000 \cdot 6,9 \cdot 10^{-7} = 1,38 \cdot 10^{-3}$ М.

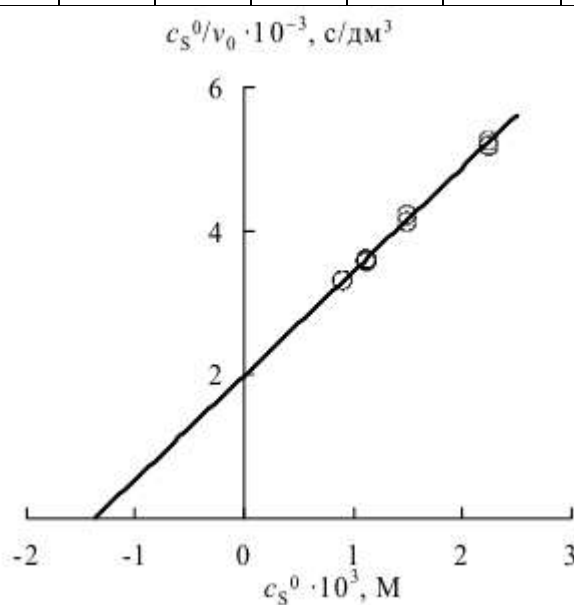
2-й спосіб Лайнуйвера-Берка

Будують графік за рівнянням:

$$\frac{c_S^0}{v_0} = \frac{K_M}{v_{\max}} + \frac{1}{v_{\max}} c_S^0$$

в координатах $\frac{c_S^0}{v_0} - c_S^0$.

$c_S^0 \cdot 10^3, \text{ М}$	2,24	2,24	1,49	1,49	1,12	1,12	0,90	0,90	0,75	0,75
$\frac{c_S^0}{v_0} \cdot 10^{-3} \text{ с/дм}^3$	5,27	5,20	4,23	4,14	3,61	3,59	3,32	3,25	3,06	3,13



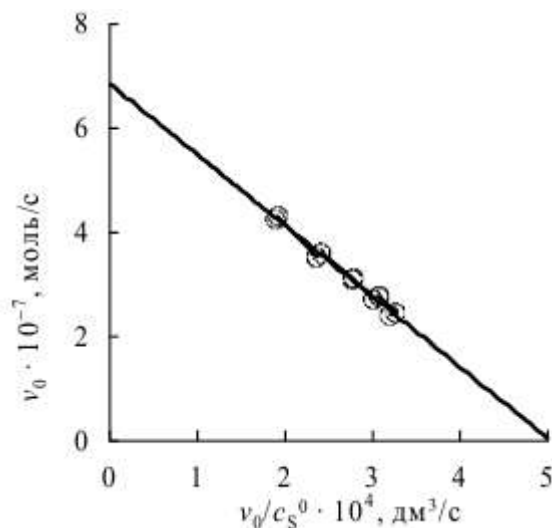
З графіка видно, що пряма відтинає на осі ординат відрізок, рівний $K_M / v_{\max} = 2 \cdot 10^3$, а на осі абсцис відрізок, рівний $K_M = -1,38 \cdot 10^{-3}$. Таким чином $K_M = 1,38 \cdot 10^{-3} \text{ М}$, $v_{\max} = 1,38 \cdot 10^{-3} / (2 \cdot 10^3) = 6,9 \cdot 10^{-7} \text{ моль/с}$.

Спосіб Едді-Хофсті

Рівняння зводиться до вигляду $v_0 = v_{\max} - K_M v_0 / c_S^0$.

Будується графік в координатах $v_0 - v_0 / c_S^0$.

$\frac{v_0}{c_S^0} \cdot 10^4 \text{ дм}^3/\text{с}$	1,90	1,92	2,36	2,42	2,77	2,79	3,01	3,08	3,27	3,20
$v_0 \cdot 10^{-7} \text{ моль/с}$	4,25	4,31	3,52	3,60	3,10	3,12	2,71	2,77	2,45	2,40



Графік дає пряму лінію, тангенс кута нахилу якої рівний $-1,36 \cdot 10^{-3}$, а відрізок, відсічений на осі ординат, рівний $6,86 \cdot 10^{-3}$. Тому $K_M = 1,36 \cdot 10^{-3}$ М, $v_{\max} = 6,86 \cdot 10^{-3}$ моль/с,

Приклад 2. Бензоат 1,2,5-триметилпіперидолу-4 (β -ізомер) інгібує гідроліз бутирилхоліну, каталізований холінестеразою. Визначте тип інгібування і розрахуйте константу дисоціації комплексу фермент-інгібітор. Експериментальні дані:

$c_{\beta\text{-isomer}}^0 \cdot 10^5$, М	$c_s^0 \cdot 10^4$, М	v_0 , ум.од.
0	10,00	5,55
	2,50	4,45
	0,91	2,94
	0,50	2,09
0,5	10,00	4,77
	2,50	3,78
	0,91	2,56
	0,50	1,79
1,0	10,00	4,00
	2,50	3,18
	0,91	2,16
	0,50	1,49
2,0	10,00	2,86
	2,50	2,28
	0,91	1,52
	0,50	1,06
3,0	10,00	2,38
	2,50	1,58
	0,91	1,24

	0,50	0,87
--	------	------

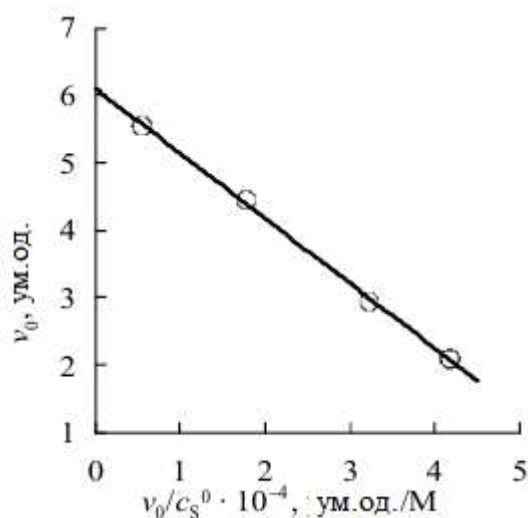
Рішення. Розрахуємо константу Міхаеліса і максимальну швидкість реакції для різних концентрацій інгібітору згідно до способу Едді-Хофсті. Так як невідомо спосіб інгібування, то використовуємо ефективні значення константи Міхаеліса і максимальної швидкості. Рівняння Міхаеліса-Ментена приводимо до вигляду (за способом Едді-Хофсті):

$$v_0 = v_{\max,ef} - K_{M,ef} \frac{v_0}{c_S^0}.$$

Побудуємо графіки залежності в координатах $v_0 - v_0 / c_S^0$ для різних значень концентрацій інгібітору.

Для $c_{\beta\text{-isomer}}^0 = 0$:

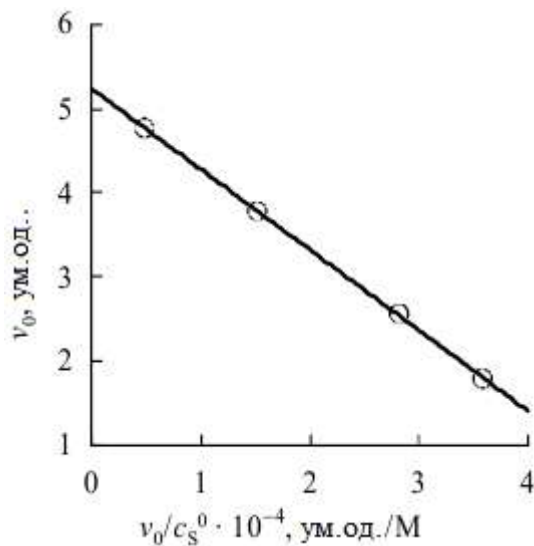
$v_0 / c_S^0 \cdot 10^{-4}$, ум.од./М	0,56	1,78	3,23	4,18
v_0 , ум.од.	5,55	4,45	2,94	2,09



Рівняння прямої має вигляд $v_0 = 6,11 - 0,97 \cdot 10^{-4} v_0 / c_S^0$, тому маємо $v_{\max} = 6,11$ ум.од., $K_M = 0,97 \cdot 10^{-4}$ М.

Для $c_{\beta\text{-isomer}}^0 = 0,5 \cdot 10^{-5}$ М:

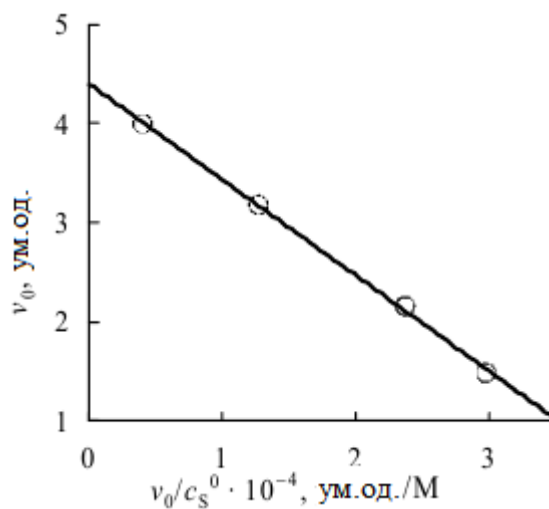
$v_0 / c_S^0 \cdot 10^{-4}$, ум.од./М	0,48	1,51	2,81	3,58
v_0 , ум.од.	4,77	3,78	2,56	1,79



Рівняння прямої $\nu_0 = 5,23 - 0,96 \cdot 10^{-4} \nu_0 / c_s^0$. Звідки $\nu_{\max,ef} = 5,23$ у.о.д.,
 $K_{M,ef} = 0,96 \cdot 10^{-4}$ М.

Для $c_{\beta\text{-isomer}}^0 = 1,0 \cdot 10^{-5}$ М:

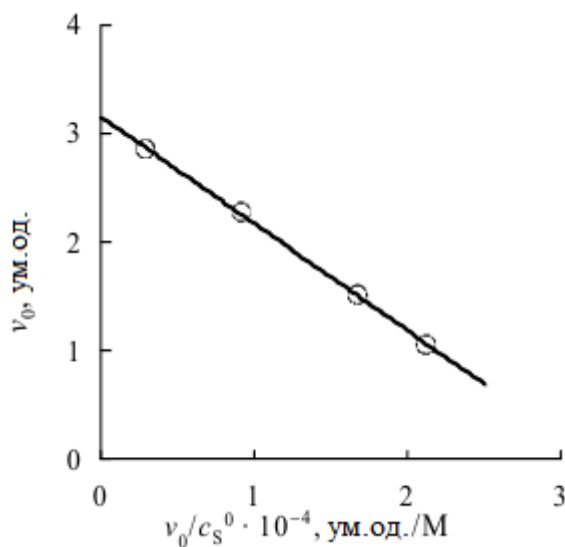
$\nu_0 / c_s^0 \cdot 10^{-4}$, у.о.д./М	0,40	1,27	2,37	2,98
ν_0 , у.о.д.	4,00	3,18	2,16	1,49



Рівняння прямої $\nu_0 = 4,40 - 0,96 \cdot 10^{-4} \nu_0 / c_s^0$. Звідки $\nu_{\max,ef} = 4,40$ у.о.д.,
 $K_{M,ef} = 0,96 \cdot 10^{-4}$ М.

Для $c_{\beta\text{-isomer}}^0 = 2,0 \cdot 10^{-5}$ М:

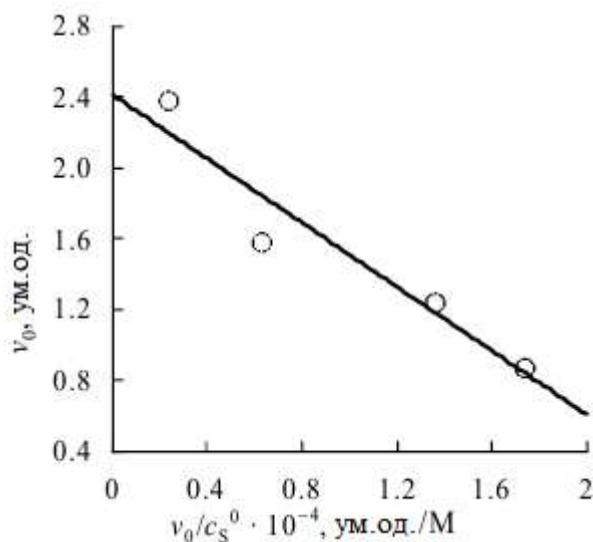
$\nu_0 / c_s^0 \cdot 10^{-4}$, у.о.д./М	0,29	0,91	0,67	2,12
ν_0 , у.о.д.	2,86	2,28	1,52	1,06



Рівняння прямої $v_0 = 3,16 - 0,98 \cdot 10^{-4} v_0 / c_S^0$. Звідки $v_{\max,ef} = 3,16$ у.м.од.,
 $K_{M,ef} = 0,98 \cdot 10^{-4}$ М.

Для $c_{\beta\text{-isomer}}^0 = 3,0 \cdot 10^{-5}$ М:

$v_0 / c_S^0 \cdot 10^{-4}$, у.м.од./М	0,24	0,63	1,36	1,74
v_0 , у.м.од.	2,38	1,58	1,24	0,87



Рівняння прямої $v_0 = 2,41 - 0,90 \cdot 10^{-4} v_0 / c_S^0$. Звідки $v_{\max,ef} = 2,41$ у.м.од.,
 $K_{M,ef} = 0,90 \cdot 10^{-4}$ М.

Як видно з отриманих рівнянь, константа Міхаеліса залишається незмінною, а максимальна швидкість змінюється. Отже, можна зробити висновок, що інгібування – неконкурентне.

Розрахуємо константу інгібування для $c_{\beta\text{-isomer}}^0 = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ за рівнянням:

$$K_1 = \frac{c_0^1}{v_{\max} / v_{\max, \text{ef}} - 1};$$

$$K_1 = \frac{10^{-5}}{5,23 / 4,40 - 1} = 5,3 \cdot 10^{-5} \text{ М.}$$

5.4. ЗАДАЧІ ДЛЯ САМОСТІЙНОГО ВИРІШЕННЯ

1. Визначте значення v_{\max} , K_M і k_{cat} гідролізу метилового ефіру N-ацетил-1-фенілаланіну, каталізованого трипсином, виходячи з наведених нижче даних. Початкова концентрація трипсину рівна $1,41 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3$.

$c_S^0 \cdot 10^3, \text{ моль/дм}^3$	10,0	8,0	6,7	5,5	5,0
$v_0 \cdot 10^6, \text{ моль/(дм}^3 \text{ с)}$	3,33	2,81	2,79	2,45	2,08

2. Визначте значення кінетичних параметрів: v_{\max} , K_M і k_{cat} гідролізу метилового ефіру K-ацетил-1-валіну, каталізованого α -хімотрипсином, виходячи з наведених нижче даних. Початкова концентрація ферменту рівна $3,8 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$.

$c_S^0, \text{ моль/дм}^3$	0,200	0,124	0,091	0,071	0,060
$v_0 \cdot 10^6, \text{ моль/(дм}^3 \text{ с)}$	4,57	3,83	3,31	2,93	2,74

3. Реакцію переносу аміногрупи з глютамінової кислоти на щавлево-оцтову здійснює фермент трансаміназа. Розрахуйте K_M і v_{\max} , виходячи з наведених нижче даних:

$c_S^0 \cdot 10^6, \text{ моль/дм}^3$	0,30	0,50	2,00	4,00	10,00
$v_0 \cdot 10^6, \text{ моль/(дм}^3 \text{ с)}$	0,17	0,27	0,65	0,78	0,81

4. При додаванні інгібітору у ферментативну систему, яка підпорядковується схемі Міхаеліса-Ментена, максимальна швидкість зменшилась в 5 разів, а K_M не змінилась. Запропонуйте схему інгібування і розрахуйте K_M , якщо концентрація інгібітору становила $4 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$.

5. За наведеними нижче даними для ферментативної реакції, яка підпорядковується схемі і рівнянню Міхаеліса-Ментена, визначте схему дії інгібітору при його концентрації $c_1^0 = 6 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. Розрахуйте значення K_M , K_1 і v_{\max} .

$c_S^0 \cdot 10^3$, моль/дм ³	2,0	3,0	4,0	10,0	15,0
$v_0 \cdot 10^6$, г/(дм ³ год)	139	179	213	313	370
$v_1 \cdot 10^6$, г/(дм ³ год)	88	121	149	257	313

6. Реакція відновлення пірувата лактатдегідрогеназою інгібується високими концентраціями субстрату. Визначте значення кінетичних параметрів: K_M , K_{S1} і v_{\max} .

$c_S^0 \cdot 10^3$, моль/дм ³	0,03	0,05	0,50	0,70	3,00	10,00
$v_0 \cdot 10^6$, моль/(дм ³ год)	3,70	4,39	4,9	3,90	1,80	1,10

7. Реакція йодиду N-метил-7-цетоксихіноліну, каталізованого ацетилхолінестеразою, інгібується субстратом з утворенням неактивного комплексу ESI. Визначте значення кінетичних параметрів: K_M , K_{S1} і v_{\max} .

$c_S^0 \cdot 10^6$, моль/дм ³	10,0	8,0	6,7	5,5	5,0
v_0 , ум.од.	3,33	2,81	2,79	2,45	2,08
$c_S^0 \cdot 10^3$, моль/дм ³	10,0	8,0	6,7	5,5	5,0
$v_1 \cdot 10^6$, г/(дм ³ год)	3,33	2,81	2,79	2,45	2,08

8. Визначте за наведеними нижче даними тип інгібування глутаматдегідрогенази саліцилатом, концентрація якого становить $0,040$ моль/дм³ і підтримується незмінною. Розрахуйте кінетичні параметри і константу дисоціації фермент-інгібіторного комплексу.

$c_S^0 \cdot 10^3$, моль/дм ³	1,5	2,0	3,0	4,0	8,0	16,0
$v_0 \cdot 10^3$, г/(дм ³ хв)	0,21	0,25	0,28	0,33	0,44	0,40
$v_1 \cdot 10^3$, г/(дм ³ хв)	0,08	0,10	0,12	0,13	0,16	0,18

9. Визначте за наведеними нижче даними тип інгібування, константу Міхаеліса, константу дисоціації комплексу «фермент-інгібітор» і величину граничної швидкості в реакції окислення N-метилглутамату, каталізованої

N-метилглутаматгідрогеназою за наявності інгібітору α -кетоглутарату за наступними даними: $c_1^0 = 0$ і $c_1^0 = 3 \cdot 10^3$ моль/дм³.

$c_S^0 \cdot 10^4$, моль/дм ³	1,000	0,625	0,500	0,417	0,264
$v_0 \cdot 10^3$, г/(дм ³ хв)	1,67	1,43	1,33	1,25	1,00
$c_S^0 \cdot 10^4$, моль/дм ³	5,00	1,67	1,00	0,667	0,500
$v_1 \cdot 10^6$, г/(дм ³ хв)	1,56	1,00	0,77	0,57	0,45

10. Пара-нітроанілід N-бензоїл-аргініну є одночасно і субстратом, і інгібітором гідролізу, каталізованого протеалітичним ферментом бактеріального походження. При надлишкових концентраціях субстрату утворюється неактивний комплекс ферменту з двома молекулами субстрату ES₁. Використовуючи експериментальні дані, визначте значення K_M , k_{cat} і K_{S1} .

$c_S^0 \cdot 10^6$, моль/дм ³	10,0	8,0	6,7	5,5	5,0
$[v/E]_0$, с ⁻¹	3,33	2,81	2,79	2,45	2,08
$c_S^0 \cdot 10^3$, моль/дм ³	10,0	8,0	6,7	5,5	5,0
$[v/E]_0$, с ⁻¹	3,33	2,81	2,79	2,45	2,08

11. α -Кетоглутарат – конкурентний інгібітор реакції окислення N-метил-L-глутамату, каталізованої N-метилглутаматдегідрогеназою. Визначте константу дисоціації комплексу «фермент-інгібітор». Дані про вплив α -кетоглутарату на кінетику N-метил-L-глутамату:

$c_{\alpha\text{-ketoglutarat}}^0 \cdot 10^4$, М	$c_S^0 \cdot 10^4$, М	$v_0 \cdot 10^6$, моль/хв
0	1,00	1,67
	0,625	1,43
	0,500	1,33
	0,417	1,25
	0,264	1,00
0,6	1,67	1,67
	1,00	1,43
	0,625	1,18
	0,500	1,04
	0,330	0,83
3,0	5,00	1,56
	1,67	1,00
	1,00	0,77
	0,667	0,57
	0,500	0,45

12. Визначте константи Міхаеліса і значення максимальної швидкості (K_M і v_{\max}) усіма можливими методами для реакції гідролізу метилового ефіру N-ацетил-валіну, каталізовану α -хімотрипсином. Відомі дані залежності початкової швидкості від концентрації субстрату:

c_S^0 , М	0,200	0,124	0,124	0,091	0,091	0,071	0,071	0,060	0,060
$v_0 \cdot 10^6$, моль/с	4,57	3,83	3,84	3,33	3,31	2,97	2,93	2,67	2,74

13. Гідроліз ацетилхоліну каталізується ферментом ацетилхолінестеразою. Число обертів становить 25000 с^{-1} . Скільки часу знадобиться ферменту для розщеплення однієї молекули ацетилхоліну?

14. Для деякої ферментативної реакції константа Міхаеліса рівна $0,035 \text{ моль/дм}^3$. Швидкість реакції при концентрації субстрату $0,110 \text{ моль/дм}^3$ рівна $1,15 \cdot 10^{-3} \text{ моль/(дм}^3 \text{ с)}$. Розрахуйте максимальну швидкість цієї реакції.

15. Початкова швидкість окислення сукцінату натрію у фумарат натрію під дією ферменту сукциноксидази виміряна для ряду концентрацій субстрату:

$c_S^0 \cdot 10^4$, моль/дм ³	100,0	20,0	10,0	5,0	3,3
$v_1 \cdot 10^6$, моль/(дм ³ с)	1,17	0,99	0,79	0,62	0,50

Визначте константу Міхаеліса даної реакції.

16. При додаванні конкурентного інгібітору у ферментативну систему, яка підпорядковується схемі Міхаеліса-Ментена ($K_M = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$), швидкість реакції зменшилась на 60%. Концентрація субстрату рівна $3,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$, концентрація інгібітору – $3,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$. За якої концентрації субстрату швидкість реакції становитиме 30% від початкової, при такій же концентрації інгібітору?

17. При додаванні конкурентного інгібітору у ферментативну систему, яка підпорядковується схемі Міхаеліса-Ментена ($K_M = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$), швидкість реакції зменшилась на 70%. Концентрація субстрату рівна $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$, концентрація інгібітору – $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$. За якої

концентрації субстрату швидкість реакції становитиме 35% від початкової, при такій же концентрації інгібітору?

18. Декарбоксилювання β -кетокислот, каталізоване ферментом, можна виміряти за швидкістю утворення CO_2 . За наведеними нижче даними про початкову швидкість процесу, визначте константу Міхаеліса-Ментена і максимальну швидкість процесу за способом Лайнуйвера-Берка.

c_S^0 , моль/дм ³	2,500	1,000	0,714	0,526	0,250
$v_0 \cdot 10^3$, моль/дм ³ за 2 хв	0,588	0,500	0,417	0,370	0,256

19. Гідроліз сахарози за наявності ферменту інвертаза реєструють, вимірюючи початкову швидкість зміни полярометричних (оптичне обертання) показників при різних початкових концентраціях сахарози. Реакція зворотно інгібувалась додаванням сечовини ($c_{\text{сеч}} = 2$ моль/дм³).

$c_{0 \text{ сах}}$, моль/дм ³	0,0292	0,0584	0,0876	0,117	0,175	0,234
v_0 , ум.од.	0,182	0,265	0,311	0,330	0,372	0,371
v_0' , ум.од.	0,083	0,119	0,154	0,167	0,192	0,188

Визначте константу Міхаеліса-Ментена і максимальну швидкість процесу за способом Лайнуйвера-Берка. Оцініть вплив сечовини і визначте, чи є вона конкурентним інгібітором ферменту цієї реакції. Визначте константу дисоціації комплексу «фермент-інгібітор».

РОЗДІЛ 6. ГЕТЕРОГЕННИЙ КАТАЛІЗ

Гетерогенні каталітичні реакції зазвичай проводяться за участі твердого каталізатору. Реагенти можуть знаходитися як у газовій так і у рідкій фазі.

Зазвичай гетерогенно-каталітичні реакції протікають в об'ємі моношару (взаємодія нейтральних молекул і активного центру відбувається за невеликих відстаней між ними). В цьому випадку реакційним простором є цей об'єм, а швидкість реакції пропорційна кількості молекул на поверхні. Вважаючи, що активні центри каталізатору однакові, тобто використовуючи одне значення константи швидкості, а також те припущення, що число центрів S постійне чи змінюється лінійно, для реакції



можна записати наступні кінетичні рівняння:

$$v = -\frac{dN_A}{V_m dt} = k \frac{N_A}{V_m} \cdot \frac{N_B}{V_m} \cdot \frac{N_K}{V_m} \quad (6.2)$$

де N_A, N_B, N_K - число адсорбованих молекул А, В і вільних центрів каталізатору К;
 V_m - об'єм моношару. Введемо поняття ступеня заповнення моношару:

$$\theta = \frac{a}{a_m} = \frac{\frac{N}{S}}{\frac{N_m}{S}} = \frac{\frac{N}{V_m}}{\frac{N_m}{V_m}} \quad (6.3)$$

де S – питома поверхня адсорбенту. Для активних центрів каталізатора введемо аналогічним чином долю вільних центрів $\theta = \frac{N_K}{N_{m,K}}$. Виразивши поверхневі концентрації речовин через ступені заповнення, після підстановки в рівняння швидкості отримаємо:

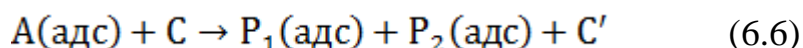
$$v = -\frac{d\theta_A N_{m,A}}{V_m dt} = k \theta_A \frac{N_{m,A}}{V_m} \cdot \theta_B \frac{N_{m,B}}{V_m} \cdot \theta_0 \frac{N_{m,K}}{V_m} \quad (6.4)$$

Це рівняння в літературі називають законом діючих поверхонь. Постійні величини $N_{m,A}, V_m$ можна включити в константу k . Тоді швидкість гетерогенної каталітичної реакції запишеться так:

$$v = -\frac{d\theta_A}{dt} = k' \theta_A \theta_B \theta_0 \quad (6.5)$$

У наведених реакціях ефективна константа k' завжди має розмірність оберненого часу.

Втому випадку, якщо в ході необоротної реакції число вільних центрів зменшується, наприклад, за рахунок адсорбції продуктів реакції:



то у виразі для константи рівноваги з'явиться відношення числа вільних центрів при адсорбції продуктів до числа вільних центрів при адсорбції вихідних речовин. В такому випадку швидкість реакції записується у вигляді:

$$v = -\frac{d\theta_A}{dt} = k' \theta_A \theta_B \theta_0^{\Delta v} \quad (6.7)$$

де $\Delta v > 0$ – зміна числа активних центрів. Якщо кожна молекула займає тільки один центр, то $\Delta v = \sum_i \nu_i$, тобто рівна сумі стехіометричних коефіцієнтів речовин, які беруть участь в реакції (згадаємо, що вихідні речовини мають від'ємні стехіометричні коефіцієнти).

Реакції, які протікають за участі тільки адсорбованих молекул, називають процесами за механізмом Ленгмюра-Хіншельвуда. Швидкість такої реакції буде мати граничні значення за повного заповнення поверхні адсорбованими речовинами.

В рівнянні реакції, яка протікає при взаємодії адсорбованих молекул з молекулами з газової фази, крім θ_i буде входити концентрація (тиск) речовини в газовій фазі:

$$v = -\frac{d\theta_A}{dt} = k \theta_{A_1}^{n_1} \theta_{A_2}^{n_2} \dots P_{A_1}^{n_1} P_{A_2}^{n_2} \theta_0^{\Delta v} \quad (6.8)$$

Такі процеси називають такими, що йдуть за механізмом Рідіела-Ілі. В цьому випадку при збільшенні тиску речовини В за заданому ступені заповнення речовиною А швидкість реакції буде збільшуватися до межі, яка відповідає максимально можливій в об'ємі реактора з концентрацією В.

Таким чином, однією з важливих стадій каталітичного процесу є адсорбція реагуючих молекул на поверхні каталізатору.

Для вирішення кінетичного рівняння необхідно задати рівняння, яке описує адсорбцію речовини на поверхні. Зазвичай адсорбцію на поверхні виражають ізотермами.

Ізотерма Генрі

Це найпростіша ізотерма:

$$\Gamma = Kp \text{ чи } \theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_m} = K'p \quad (6.9)$$

де K – константа розподілу, яку називають константою Генрі; p – рівноважний тиск, Па (чи концентрація, моль/г); Γ – величина адсорбції, моль/г.

Закон Генрі застосовується тільки при малих тисках чи концентраціях.

Ізотерма Фрейндліха

$$\theta = \frac{x}{m} = Kc^{\frac{1}{n}} \text{ чи } \theta = Kp^{\frac{1}{n}} \quad (6.10)$$

де x – кількість адсорбованої речовини; m – маса адсорбента; K і n – параметри рівняння Фрейндліха. В залежності від значення n криві, які відповідають цьому рівнянню, можуть бути випуклими ($n < 1$), лінійними ($n = 1$) і увігнутими ($n > 1$), причому найбільш сприятливими системами є випуклі ізотерми. Якщо $n > 1$, то це означає, що адсорбовані молекули відштовхуються. Значення констант K і n збільшуються зі збільшенням температури кипіння адсорбату і зменшуються з підвищенням температури адсорбції.

Для визначення констант рівняння Фрейндліха проводять лінеаризацію рівняння:

$$\ln \theta = \ln K + \frac{1}{n} \ln c \quad (6.11)$$

Широке практичне застосування ізотерми Фрейндліха знаходять переважно для опису адсорбції з розбавлених розчинів на неоднорідних поверхнях.

Ізотерма адсорбції Ленгмюра

Ізотерма адсорбції Ленгмюра описує локалізовану адсорбцію на однорідних поверхнях в межах моношару за відсутності взаємодії між молекулами:

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_m} = \frac{Kp}{1+Kp} = \frac{bp}{1+bp}, \text{ де } b = b_0 \exp \frac{Q}{RT} \quad (6.12)$$

де b – адсорбційний коефіцієнт (константа рівноваги); Q – теплота адсорбції в моношарі. Поверхня каталізатору не може бути однорідною, але оскільки реакція зазвичай йде на невеликій кількості близьких за природою центрів, то в цьому випадку рівняння Ленгмюра добре застосовується.

Ізотерма Ленгмюра має вигляд кривої з насиченням. Крутизна початкової ділянки ізотерми, за інших рівних умов, визначається величиною константи рівноваги b . В області малих концентрацій (чи тиску) при $bp \rightarrow 0$ рівняння Ленгмюра зводиться до рівняння Генрі, тому $b = K$. Більша величина b означає сильний зв'язок молекул сорбату з сорбентом. Гранична величина адсорбції, яка досягається при нескінченному тиску, відповідає завершенню покриття моношаром адсорбату і може бути визначена за лінійною формою рівнянням Ленгмюра. З параметрів цього лінійного рівняння знаходять Γ_m і b :

$$\frac{p}{\Gamma} = \frac{1}{b\Gamma_m} + \frac{p}{\Gamma_m} \quad (6.13)$$

Значення Γ_m дозволяє визначити питому поверхню сорбенту:

$$S = \Gamma_m N_A s_0 = N_A s_0 \frac{V_m}{V_0} \quad (6.14)$$

де N_A – число Авогадро; s_0 – площа, яка приходить на одну молекулу субстрату в заповненому моношарі. Наближено вона може бути розрахована з густини сорбату в рідкому стані, більш точно – з експериментального визначення адсорбції на зразках з відомою величиною поверхні; V_m і V_0 – об'єм, який займає моношар і об'єм, який займає один моль газу за заданих умов.

Ізотерма Ленгмюра застосовується і для випадків адсорбції суміші речовин, які можуть адсорбуватися на одних і тих самих центрах. Так, адсорбцію бінарної суміші газів А і В можна розглядати як дві паралельні реакції взаємодії газів з вільною поверхнею. Ступінь заповнення поверхні, наприклад, компонентом А, буде рівною:

$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_B p_B} \quad (6.15)$$

У випадку адсорбції з дисоціацією на дві частини швидкість адсорбції пропорційна тиску і квадрату числа вільних центрів: $v_a = k_a p [N(1 - \theta)]^2$. Швидкість десорбції пропорційна частоті зіткнень атомів на поверхні, тобто число зайнятих обома частинами центрів: $v_d = k_d p [N\theta]^2$.

При досягненні рівноваги $v_a = v_d$ отримаємо $k_a p [N(1 - \theta)]^2 = k_d p [N\theta]^2$. Звідки рівняння Ленгмюра для хемосорбції, яка супроводжується дисоціацією молекули на два фрагменти, кожен з яких займає один окремий центр, записується як:

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_m} = \frac{(bp)^{1/2}}{1 + (bp)^{1/2}} \quad (6.16)$$

В обернених величинах:

$$\frac{1}{\theta} = 1 + \frac{1}{(bp)^{1/2}} \quad (6.17)$$

Константу рівноваги адсорбції знаходять, будуючи графік в координатах $\frac{1}{\theta} - \frac{1}{p^{1/2}}$. З тангенсу нахилу прямої знаходимо:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{K^{1/2}}, \quad K = \frac{1}{(\operatorname{tg} \alpha)^2} \quad (6.18)$$

Рівняння Ленгмюра і його модифікації описують мономолекулярну адсорбцію на однорідній поверхні, яка не ускладнена взаємодією адсорбованих компонентів між собою.

Ізотерма БЕТ

Адсорбція на неоднорідній поверхні зазвичай описується ізотермою полімолекулярної адсорбції БЕТ:

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_m} = \frac{\frac{Cp}{p_s}}{(1-\frac{p}{p_s})[1+(C-1)\frac{p}{p_s}]} \quad (6.19)$$

де Γ_m – ємність моношару (моль/кг); p – рівноважний тиск адсорбату (Па), p_s – тиск насиченої пари (Па); C – константа, яка є близькою за сенсом до константи Генрі: $C = q \exp(Q - L)$, де q предекспоненціальний множник; Q – теплота адсорбції в першому шарі, а L – теплота об'ємної конденсації. Величина $(Q - L)$ називається «чистою» теплотою адсорбції в першому шарі. При виведенні цього рівняння використовується припущення Ленгмюра: розглядається адсорбція на однорідній поверхні без участі взаємодії між молекулами в площині шару, але додатково вводиться урахування «вертикальних» міжмолекулярних взаємодій адсорбат-адсорбат.

Рівняння БЕТ можна привести до виду прямої лінії:

$$\frac{\frac{p}{p_s}}{\Gamma(1-\frac{p}{p_s})} = \frac{1}{\Gamma_m B} + \frac{B-1}{\Gamma_m B} \cdot \frac{p}{p_s} \quad (6.20)$$

Константа Γ_m (моль/г) дозволяє визначити питому поверхню адсорбенту: $s = \Gamma_m N_A s_0$. При розрахуванні питомої поверхні за адсорбцією азоту при 77K в якості загальноприйнятого стандарту береться $s_0 = 0,162 \text{ нм}^2$, яка була вперше розрахована Бракнером і Емметом за рівнянням:

$$s_0 = 1,091 \left(\frac{M}{N_A \rho} \right)^{2/3} \quad (6.21)$$

де ρ – густина адсорбату за температури дослідів; M – молярна маса адсорбату. Крім того, s_0 для багатьох адсорбтивів може бути розрахована за рівнянням:

$$s_0 = \frac{A}{(1-\varepsilon_s)} \quad (6.22)$$

де A – площа максимальної величини проекції молекули на площину (ця умова відповідає максимуму адсорбційного потенціалу за дисперсійної взаємодії); ε_s –

величина, яка характеризує густину упаковки молекул адсорбату на поверхні поділу фаз (зазвичай вона оцінюється як $\approx 0,35$).

Ізотерма Арановича

В останній час рівняння БЕТ стали застосовувати також в якості рівняння локальної ізотерми адсорбції при визначенні функції розподілу адсорбційних центрів неоднорідної поверхні за енергіями адсорбції. Однак використання рівняння БЕТ в такій якості обмежується його головним недоліком – незадовільним описом експериментальних ізотерм сорбції при $\frac{p}{p_{\max}} > 0,35$. В такому випадку в якості локальної ізотерми сорбції можна використовувати ізотерму Арановича. Ця ізотерма представляє собою добуток моношарової ізотерми Ленгмюра на множник $(1 - x)^{-0,5}$, який враховує наявність полімолекулярної адсорбції:

$$\Gamma = \frac{\Gamma_m kC}{1 + kC} (1 - x)^{-0,5} \quad (6.23)$$

Ізотерма Темкіна

Ізотерма Темкіна, так звана логарифмічна ізотерма сорбції, описує адсорбцію на рівномірно неоднорідній поверхні сорбенту:

$$KC = \frac{\exp(a\theta) - 1}{1 - \exp[-a(1-\theta)]} \quad (6.24)$$

Кінетика гетерогенно-каталітичних реакцій в потоці

При проведенні реакції перетворення речовин А в продукти в проточному реакторі, в яких вихідна суміш подається з постійною швидкістю V_0 , обробку результатів проводять, використовуючи рівняння Фроста:

$$V_0 \ln \frac{1}{1-y} = \alpha + \beta V_0 y \quad (6.25)$$

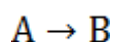
де $\alpha = \frac{k_1 b_1 S}{1 + n + b_2 + \dots + b_i}$, тобто величина, яка пропорційна константі швидкості і визначається як ефективна константа швидкості. Коефіцієнт

$$\beta = \frac{n-b_1+b_2+\dots+b_i}{1+n+b_2+\dots+b_i} = 1 - \frac{1+b_1}{1+n+b_2+\dots+b_i} \quad (6.26)$$

де n – кількість молей продуктів, а b – адсорбційні коефіцієнти і рівнянні Ленгмюра. В отриманому рівнянні V_0 і y – величини, що вимірюються. Експериментальні дані повинні лягати на пряму в координатах $V_0 \ln \frac{1}{1-y}$ від $V_0 y$. За її нахилом можна визначити коефіцієнт β , а за відрізком, який відтинається на осі ординат, – величину ефективної константи швидкості α .

Порядок реакції і рівняння для констант швидкостей гетерогенних каталітичних реакцій

Мірою активності каталізатору вважають величину швидкості чи константи швидкості прискореної реакції. Порядок гетерогенної каталітичної реакції залежить від особливостей сорбції реагентів на поверхні каталізатору. Для прикладу розглянемо розрахунок швидкості найпростішої мономолекулярної гетерогенної реакції, яка протікає в газовій фазі:



Швидкість процесу з точки зору формальної кінетики рівна:

$$v = k_s S \theta_A = k \theta_A \quad (6.27)$$

Оскільки величина каталітичної активності поверхні невідома, то швидкість каталітичного процесу відносять до маси каталізатору, включаючи S в k ($k = k_s$).

Нехай залежність рівноважного ступеня покриття поверхні каталізатора компонентом А описується ізотермою Ленгмюра:

$$\theta_A = \frac{p_A b_A}{1 + p_A b_A + p_B b_B} \quad (6.28)$$

де b_A і b_B – адсорбційні коефіцієнти вихідної речовини А і продукту В. Тоді швидкість процесу

$$v = \frac{k_1 p_A}{1 + p_A b_A + p_B b_B} \quad (6.29)$$

де $k_1 = kb_A$.

Це рівняння дозволяє якісно пояснити залежності кінетичного порядку реакції, які спостерігали в досліді, від типу хімічної взаємодії реагентів на поверхні катализатора.

1. Якщо адсорбція речовини А слабка ($b_A \ll 1$), а продукти реакції не сорбуються катализатором ($p_B b_B = 0$), то $p_A b_A + p_B b_B \ll 1$, тому швидкість реакції рівна:

$$v = k_1 p_A \quad (6.30)$$

Тобто порядок мономолекулярної реакції рівний 1.

2. За сильної адсорбції вихідної речовини $p_A b_A \gg 1$, коли продукт реакції В адсорбується слабо чи взагалі не адсорбується, швидкість гетерогенної каталітичної реакції рівна:

$$v = \frac{k_1}{b_A} = k \quad (6.31)$$

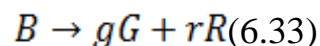
тобто спостерігається нульовий порядок реакції за реагуючою речовиною А.

3. За середніх значень адсорбції вихідної речовини порядок реакції має бути дробовим.
4. Якщо утворений продукт реакції В сильно адсорбується, а адсорбція речовини А слабка, то $p_B b_B \gg p_A b_A + 1$, тоді

$$v = \frac{k_2 p_A}{p_B} \quad (6.32)$$

де $k_2 = \frac{k_1}{b_B}$. В таких випадках порядок реакції за реагуючою речовиною перший, але процес гальмується утвореною при реакції речовиною.

Розглянемо порядок рішення кінетичних задач для гетерогенно-каталітичних процесів. Нехай на поверхні твердого катализатора протікає хімічна реакція першого порядку. Всі учасники реакції – гази.



Реакція проходить в умовах реактору закритого типу ($V=\text{const}$).

Випадок 1. На поверхні каталізатору спостерігається слабка адсорбція лише речовини В.

Для рішення кінетичної задачі запишемо два рівняння:

а) швидкість реакції на основі звичайних уявлень про швидкість

$$v = -\frac{1}{s} \frac{dm_B}{dt} \quad (6.34)$$

б) швидкість реакції на основі закону діючих поверхонь

$$v = k\theta_B \quad (6.35)$$

Якщо m_B^0 – вихідна кількість молей речовини В, які беруть участь в реакції, а $(m_B^0 - x)$ – кількість молей речовини В до моменту часу t , то

$$\frac{dm_B}{dt} = \frac{d(m_B^0 - x)}{dt} = -\frac{dx}{dt} \quad (6.36)$$

Тоді

$$\frac{1}{s} \frac{dx}{dt} = k\theta_B \quad (6.37)$$

Так як реакція протікає в газовій фазі, продукти реакції не адсорбуються. Тому ступінь заповнення поверхні каталізатору реагентом можна виразити через рівняння Ленгмюра:

$$\theta_B = \frac{p_B b}{1 + p_B b} \quad (6.38)$$

Об'єднуючи (6.37) і (6.38) отримаємо:

$$\frac{1}{s} \frac{dx}{dt} = \frac{k p_B b}{1 + p_B b} \quad (6.39)$$

Так як адсорбція речовини В – слабка, то $p_B b \ll 1$, тому

$$\frac{1}{s} \frac{dx}{dt} = k p_B b \quad (6.40)$$

В рівнянні (6.40) три змінні величини - t, x, p_B . Так як вся реакція протікає в газовій фазі, то число молів компонента В зв'язано з парціальним тиском цього компоненту рівнянням Менделєєва-Клайперона:

$$Vp_B = (m_B^0 - x)RT \quad (6.41)$$

де V - об'єм реактору.

З рівняння (6.41) можна знайти похідну $\frac{dx}{dt}$:

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{V}{RT} \frac{dp_B}{dt} \quad (6.42)$$

Рівняння (6.42) підставимо в рівняння (6.40), розділимо змінні і проінтегруємо отримане рівняння:

$$-\int_{p_B^0}^{p_B} \frac{dp_B}{p_B} = \int_0^t \frac{kbSRT}{V} dt \quad (6.43)$$

В результаті інтегрування отримаємо:

$$\ln \frac{p_B^0}{p_B} = \frac{kbSRT}{V} t \quad (6.44)$$

З цього рівняння можна розрахувати константу швидкості гетерогенної каталітичної хімічної реакції першого порядку у випадку слабкої адсорбції вихідної речовини:

$$k = \frac{V \ln \frac{p_B^0}{p_B}}{bSRTt} \quad (6.45)$$

Якщо параметри реактору лишаються постійними, то рівняння набуває вигляду звичайного рівняння для реакції першого порядку з константою швидкості каталітичного процесу:

$$k' = \frac{1}{t} \ln \frac{p_B^0}{p_B} \quad (6.46)$$

Випадок 2. Речовина В адсорбується помірно ($0 < b < 1$), продукти реакції не адсорбуються. В такому випадку також справедливе рівняння (6.34). Підставимо в це рівняння співвідношення (6.38) і (6.42):

$$\frac{1}{S} \frac{V}{RT} \frac{dp_B}{dt} = \frac{bp_B}{1+bp_B} \quad (6.47)$$

Розділимо змінні і проінтегруємо рівняння (6.47):

$$\int \frac{1+p_B}{p_B} dp_B = \int_0^t \frac{kbSRT}{V} dt \quad (6.48)$$

Після інтегрування отримаємо рівняння:

$$\ln \frac{p_B^0}{p_B} + b(p_B^0 - p_B) = \frac{kbSRT}{V} t \quad (6.49)$$

З цього рівняння можна розрахувати константу швидкості гетерогенної каталітичної хімічної реакції першого порядку у випадку адсорбції вихідної речовини:

$$k = \frac{V}{tbSRT} \left[\ln \frac{p_B^0}{p_B} + b(p_B^0 - p_B) \right] \quad (6.50)$$

Випадок 3. Речовина *B* адсорбується слабо, речовина *G* – сильно, речовина *R* не адсорбується.

Ступінь заповнення поверхні каталізатору реагентом можна виразити через рівняння, куди увійдуть характеристики адсорбції вихідної речовини і одного з продуктів реакції:

$$\theta_B = \frac{p_B b}{1 + p_B b + p_G b_1} \quad (6.51)$$

Враховуючи, що адсорбція *B* слабка, а адсорбція *G* – сильна, то

$$\theta_B = \frac{p_B b}{p_G b_1} \quad (6.52)$$

Підставимо (6.52) в (6.37) і врахуємо, що

$$\frac{p_B}{p_G} = \frac{(m_B^0 - x)}{gx} \quad (6.53)$$

Тоді

$$\frac{dx}{Sdt} = k \frac{b(m_B^0 - x)}{b' g x} \quad (6.54)$$

Розділимо змінні і проінтегруємо отримане рівняння:

$$\int_0^x \frac{x dx}{(m_B^0 - x)} = \int_0^t \frac{kbS}{b' g} dt \quad (6.55)$$

Після інтегрування отримаємо рівняння:

$$m_B^0 \ln \frac{m_B^0}{m_B^0 - x} - x = \frac{k b s t}{b' g} \quad (6.56)$$

Константа швидкості даної реакції буде рівною:

$$k = \frac{b' g}{b s t} \left(m_B^0 \ln \frac{m_B^0}{m_B^0 - x} - x \right) \quad (6.57)$$

Зустрічаються і інші механізми протікання гетерогенних каталітичних реакцій.

1. У випадку дисоціативної адсорбції рівняння швидкості набуває вигляду:

$$v = k \frac{\sqrt{p_A b_A}}{1 + \sqrt{p_A b_A} + p_B b_B} \quad (6.58)$$

Згідно з гіпотезою про неконкуруючу адсорбцію між вихідною речовиною і продуктом реакції, останньому приписують адсорбційний коефіцієнт, рівний нулю ($b_B = 0$).

2. Коли в реакції беруть участь дві вихідні речовини (А і В), то вираз для швидкості реакції ускладнюється. Розглянемо кілька можливих варіантів:

а) якщо адсорбція є молекулярною і конкуруючою, то швидкість реакції другого порядку на каталізаторі описується формулою:

$$v = k \frac{p_A b_A p_B b_B}{(1 + p_A b_A + p_B b_B)^2} \quad (6.59)$$

б) якщо адсорбція компонентів реагуючої суміші є неконкуруючою, то рівняння швидкості має вигляд:

$$v = k \frac{p_A b_A}{1 + p_A b_A} \cdot \frac{p_B b_B}{1 + p_B b_B} \quad (6.60)$$

Ці рівняння будуть відрізнятися, якщо той чи інший компонент будуть адсорбуватися з дисоціацією.

За постійних концентрацій одного з реагентів (А чи В) рівняння (6.60) можна розбити на два:

$$v = k'_{\text{еф}} \frac{p_B b_B}{1 + p_B b_B} \quad (6.61)$$

$$v = k''_{\text{еф}} \frac{p_A b_A}{1 + p_A b_A} \quad (6.62)$$

Рівняння (6.62) чи (6.61) можна лінеаризувати наступним чином:

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{k''_{\text{еф}}} + \frac{1}{k b_A} \frac{1}{p_A} \quad (6.63)$$

Побудувавши графік в координатах $\frac{1}{v} - \frac{1}{p_A}$, можна оцінити кінетичні ($k''_{\text{еф}}$) і термодинамічні параметри (b_A) реакції, які протікають на каталізаторі;

в) у випадку, коли каталізатор насичено, що відбувається, коли реакція протікає в рідкій фазі, а іноді навіть в газовій фазі при тисках порядку $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$, рівняння швидкості має вигляд:

$$v = k \frac{p_A b_A p_B b_B}{p_A b_A + p_B b_B} \quad (6.64)$$

яке можна лінеаризувати :

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{k} + \frac{1}{k} \frac{p_B b_B}{b_A p_A} \quad (6.65)$$

6.1 ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗАННЯ ЗАДАЧ

Приклад 1. Встановити порядок гетерогенної каталітичної реакції розкладу озону на поверхні активованого вугілля за невисоких тисків, якщо адсорбція озону протікає:

- 1) без дисоціації;
- 2) з дисоціацією $\text{O} + \text{O}_2$;
- 3) з дисоціацією на $\text{O} + \text{O} + \text{O}$?

Припустити, що продукти реакції не адсорбуються активованим вугіллям, а адсорбція озону описується ізотермою Ленгмюра.

Рішення. Швидкість гетерогенної каталітичної реакції розкладу озону:

$$v = k \theta_{\text{O}_3}.$$

1. Якщо адсорбція озону протікає без дисоціації, то залежність ступеня заповнення поверхні активованого вугілля озоном рівна: $\theta_{O_3} = \frac{bp}{1+bp}$. За невисоких тисків це рівняння набуває вигляду: $\theta_{O_3} = bp$. Звідки

$$\nu = kbp_{O_3}^1.$$

Порядок реакції – перший.

2. У випадку адсорбції з дисоціацією на дві частинки рівняння має вигляд:

$$\theta_{O_3} = \frac{(bp)^{1/2}}{1 + (bp)^{1/2}}. \text{ За невисоких тисків це рівняння набуває вигляду: } \theta_{O_3} = b^{1/2} p^{1/2}.$$

Звідки

$$\nu = kb^{1/2} p_{O_3}^{1/2} = k' p_{O_3}^{1/2}.$$

Порядок реакції рівний 1/2.

3. У випадку адсорбції з повною дисоціацією озону вираз для ступеня заповнення активованого вугілля озоном має вигляд: $\theta_{O_3} = \frac{(bp)^{1/3}}{1 + (bp)^{1/3}}$. За невисоких тисків це рівняння набуває вигляду: $\theta_{O_3} = b^{1/3} p^{1/3}$. Звідки

$$\nu = kb^{1/3} p_{O_3}^{1/3} = k' p_{O_3}^{1/3}.$$

Порядок реакції рівний 1/3.

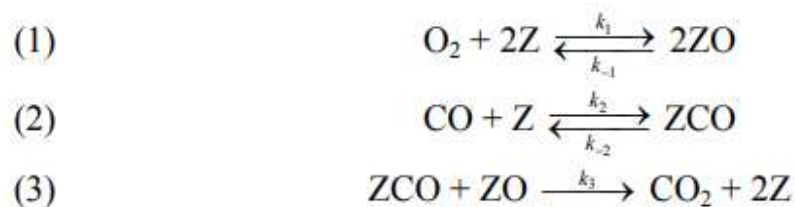
Приклад 2. За температури 165 °С досліджувалась кінетика окиснення монооксиду вуглецю на Со-вмісному цеоліті ZSM-5. Встановлено, що у реакції окиснення бере участь кисень, адсорбований на поверхні каталізатора. При збільшенні вмісту кисню у реагуючій суміші порядок реакції за киснем змінюється від +1 до -1. Залежність відношення c_{O_2} / ν від c_{O_2} / \tilde{n}_{CO} має вигляд прямої ($y = a + bx$) з постійними коефіцієнтами, які рівні:

$a_1 = 1,29 \cdot 10^4$ і $b_1 = 1,16 \cdot 10^3$. Залежність відношення c_{NO} / v від $\tilde{n}_{\text{CO}} / c_{\text{O}_2}$ також має вигляд прямої з постійними коефіцієнтами, які рівні: $a_2 = 1,49 \cdot 10^4$ і $b_2 = 1,04 \cdot 10^3$

Розглянути можливі механізми реакції і розрахувати ефективну константу швидкості.

Рішення.

1. Припустимо, що реакція окислення монооксиду вуглецю киснем протікає за адсорбційним механізмом Ленгмюра-Хіншельвуда. За умови, що адсорбція O_2 і CO на даному типі каталізатору зворотня, кінетичну схему каталітичної реакції можна представити рівняннями:



де Z – активна ділянка на поверхні каталізатору.

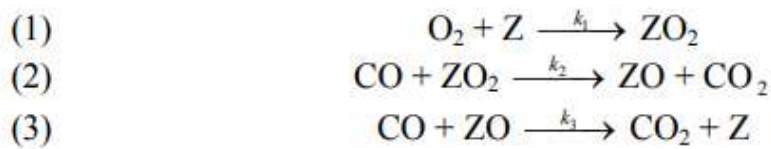
У відповідності з представленим механізмом реакції, швидкість реакції окислення монооксиду вуглецю киснем рівна:

$$v = k_3 \theta_{\text{CO}} \theta_{\text{O}_2}^{1/2} = \frac{k_3 K_2 c_{\text{CO}} \sqrt{K_1 c_{\text{O}_2}}}{(1 + \sqrt{K_1 c_{\text{O}_2}} + K_2 c_{\text{CO}})^2}. \quad (1)$$

З рівняння (1) видно, що при підвищенні концентрації кисню порядок реакції змінюється від -0,5 до +0,5, що не відповідає експериментальним даним. Тому кінетика даної реакції не може бути описана за механізмом Ленгмюра-Хіншельвуда.

2. Розглянемо випадок, коли реакція окислення монооксиду вуглецю киснем перебігає за ударним механізмом Рідіела-Ілі. В цьому випадку взаємодія газу CO може відбуватися як з атомарною (ZO), так і з молекулярною (ZO_2)

формами сорбованого на каталізаторі кисню. Таким чином схему каталітичної реакції можна представити рівняннями:



де Z – активна ділянка на поверхні каталізатору.

Швидкість реакції окислення за наведеною схемою буде рівною:

$$v = \frac{2k_1k_2c_{\text{CO}}c_{\text{O}_2}}{k_2c_{\text{CO}} + \frac{k_1}{k_3}(k_1 + k_3)c_{\text{O}_2}} = \frac{2k_1k_{\text{ef}}c_{\text{CO}}c_{\text{O}_2}}{k_{\text{ef}}c_{\text{CO}} + k_1c_{\text{O}_2}}, \quad (2)$$

де $k_{\text{ef}} = \frac{k_2k_3}{k_2 + k_3}$. k_{ef} відповідає найповільніший з розглядуваних стадій (другій і третій): при $k_2 \gg k_3$, $k_{\text{ef}} = k_3$; при $k_2 \ll k_3$, $k_{\text{ef}} = k_2$.

Лінеаризовану форму рівняння (2) можна розділити на два рівняння:

$$\frac{c_{\text{O}_2}}{v} = \frac{1}{2k_1} + \frac{1}{2k_{\text{ef}}} \frac{c_{\text{O}_2}}{c_{\text{CO}}} \quad \text{або} \quad y_1 = a_1 + b_1x, \quad (3)$$

де $a_1 = 1,29 \cdot 10^4$ і $b_1 = 1,16 \cdot 10^3$.

$$\frac{c_{\text{CO}}}{v} = \frac{1}{2k_{\text{ef}}} + \frac{1}{2k_1} \frac{c_{\text{CO}}}{c_{\text{O}_2}} \quad \text{або} \quad y_2 = a_2 + b_2x, \quad (4)$$

де $a_2 = 1,49 \cdot 10^4$ і $b_2 = 1,04 \cdot 10^3$.

Отримані експериментальні дані підтверджують той факт, що процес окислення монооксиду вуглецю хемосорбованим киснем відповідає механізму Рідіела-Ілі.

Рівняння (3) і (4) дозволяють знайти значення констант швидкостей.

З першого дослідю:

$$k_1 = \frac{1}{2a_1} = \frac{1}{2 \cdot 1,29 \cdot 10^4} = 3,9 \cdot 10^{-5} \text{ дм}^3/(\text{с г[кат.]})$$

$$k_{\text{ef}} = \frac{1}{2b_1} = \frac{1}{2 \cdot 1,16 \cdot 10^3} = 4,3 \cdot 10^{-4} \text{ дм}^3/(\text{с г[кат.]})$$

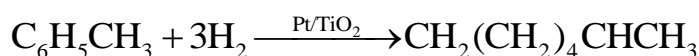
З другого досліджу:

$$k_1 = \frac{1}{2a_2} = \frac{1}{2 \cdot 1,49 \cdot 10^4} = 3,35 \cdot 10^{-5} \text{ дм}^3/(\text{с г[кат.]})$$

$$k_{\text{ef}} = \frac{1}{2b_2} = \frac{1}{2 \cdot 1,04 \cdot 10^3} = 4,8 \cdot 10^{-4} \text{ дм}^3/(\text{с г[кат.]})$$

Середні значення констант швидкостей реакцій будуть рівними:
 $k_1 = 3,61 \cdot 10^{-5} \text{ дм}^3/(\text{с г[кат.]})$ і $k_{\text{ef}} = 4,55 \cdot 10^{-4} \text{ дм}^3/(\text{с г[кат.]})$.

Приклад 3. Досліджувалась кінетика гідрування толуолу на каталізаторі Pt/SiO₂:



Реакція перебігає в інтервалі середніх заповнень поверхні каталізатора толуолом. Встановлено, що лімітуючою стадією процесу є приєднання другої молекули водню до толуолу.

$p_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3} \cdot 10^{-3}, \text{ Па}$	2,0	5,0	7,5	9,0	3,0	6,0	9,0	11,0
$p_{\text{H}_2} \cdot 10^{-4}, \text{ Па}$	6,0	6,0	6,0	6,0	8,0	8,0	8,0	8,0
$v_{\text{exp}} \cdot 10^3, \text{ моль}/(\text{год г[кат.]})$	12,7	21,7	24,8	25,7	19,8	29,3	33,9	35,4

Використовуючи експериментальні дані, доведіть, що швидкість процесу може бути описана рівнянням: $v = k_{\text{ef}} \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{C}_6\text{H}_6}}{p_{\text{H}_2}^{1/2} + b_1 p_{\text{H}_2} + b_2 p_{\text{C}_6\text{H}_6}}$.

Визначте постійні кінетичного рівняння.

Рішення. Дане рівняння для швидкості реакції можна перетворити у рівняння прямої лише в тому випадку, коли тиск водню постійний. Як видно з

таблиці, під час проведення реакції гідрування толуолу тиск водню, при зміні тиску толуолу, не змінювався.

Перетворивши дане рівняння, отримаємо рівняння прямої:

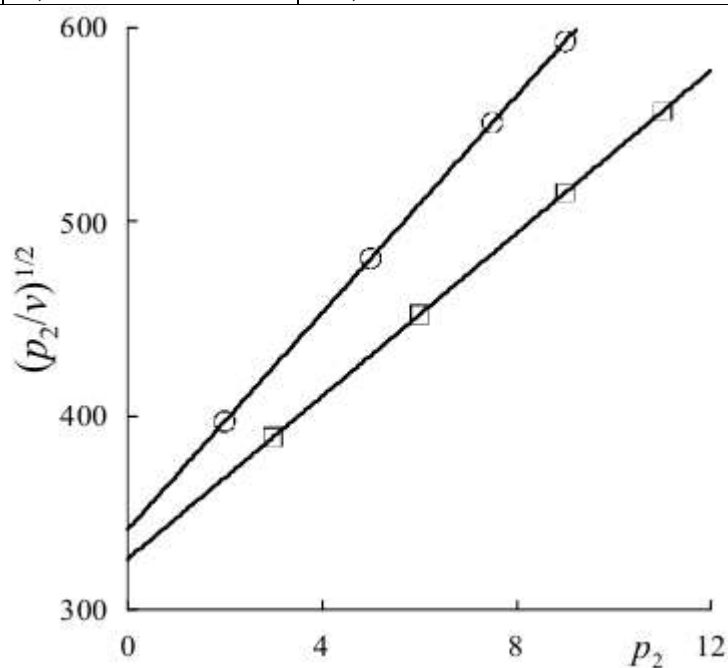
$$\sqrt{\frac{p_2}{W}} = \frac{1 + b_1 \sqrt{p_1}}{\sqrt{k_{\text{ef}}} \sqrt{p_1}} + \frac{b_2}{p_1 \sqrt{k_{\text{ef}}}} p_2,$$

де p_1 і p_2 – тиск водню і толуолу відповідно.

Якщо побудувати графік у координатах $\sqrt{p_2/v} - p_2$, то для двох серій дослідів з різними постійними значеннями p_1 отримаємо дві прямі лінії. По відрізкам, які відтинаються прямою на осях координат, можна визначити значення b_1 і k_{ef} , по тангенсу кута нахилу прямої – b_2 .

Розрахуємо $\sqrt{p_2/v}$ і побудуємо графік.

$p_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3} \cdot 10^{-3}, \text{ Па}$	$p_{\text{H}_2} \cdot 10^{-4}, \text{ Па}$	$v_{\text{exp}} \cdot 10^3, \text{ моль/(\text{год г[кат.]})}$	$\sqrt{p_2/v}$
2,0	6,0	12,7	397
5,0	6,0	21,7	481
7,5	6,0	24,8	551
9,0	6,0	25,7	593
3,0	8,0	19,8	389
6,0	8,0	29,3	452
9,0	8,0	33,9	515
11,0	8,0	35,4	557



Довжина відрізка, відтятого прямою на осі ординат, описується рівнянням: $\frac{1+b_1\sqrt{p_1}}{\sqrt{k_{ef}}\sqrt{p_1}}$. Для тиску $p_1 = 6 \cdot 10^4$ Па його довжина становить 340, а для тиску $p_1 = 8 \cdot 10^4$ Па – 327. Тоді

$$\frac{1+b_1\sqrt{6 \cdot 10^4}}{340\sqrt{6 \cdot 10^4}} = \frac{1+b_1\sqrt{8 \cdot 10^4}}{327\sqrt{8 \cdot 10^4}}.$$

Розв'язавши рівняння, отримаємо $b_1 = 10^{-2}$; $k_{ef} = 1,714 \cdot 10^{-9}$.

Тангенс кута нахилу прямої рівний 0,028. Тоді $b_2 = 6,95 \cdot 10^{-2}$.

Відповідь.

$k_{ef} = 1,714 \cdot 10^{-9}$ моль/(год Па^{1,5}г[кат.]); $b_1 = 1 \cdot 10^{-2}$ Па^{-0,5}; $b_2 = 6,95 \cdot 10^{-2}$ Па^{-0,5}.

Приклад 4. Досліджувалась кінетика процесу розкладу SbH_3 на каталізаторі зі Sb при 25 °С. Тиск SbH_3 у реакторі змінювався у часі наступним чином:

$p_{\text{SbH}_3} \cdot 10^{-2}$, Па	1,013	0,740	0,516	0,331	0,191	0,074
t , хв	0	2	4	7	10	16

Вважаючи, що SbH_3 сорбується на каталізаторі помірковано ($b = 1,824 \cdot 10^{-5}$ Па), а продукти розкладу не сорбуються зовсім, розрахувати константу швидкості даного процесу.

Рішення. Швидкість процесу залежить від ступеня заповнення каталізатора сорбентом:

$$v = \frac{dp_{\text{SbH}_3}}{dt} = k'\theta_{\text{SbH}_3} = \frac{k'bp_{\text{SbH}_3}}{1+bp_{\text{SbH}_3}},$$

де b – адсорбційна константа Ленгмюра.

Для середньої адсорбції вихідної речовини константа швидкості процесу може бути розрахована за рівнянням (11.45):

$$k = \frac{1}{t} \left(\ln \frac{p_{\text{SbH}_3}^0}{p_{\text{SbH}_3}} + b(p_{\text{SbH}_3}^0 - p_{\text{SbH}_3}) \right),$$

$$\text{де } k = \frac{k' b S R T}{V}.$$

Розрахуємо значення констант в різні моменти часу проходження реакції.

$$k_1 = \frac{1}{2} \left(\ln \frac{1,013 \cdot 10^2}{0,740 \cdot 10^2} + 1,824(1,013 - 0,740) \cdot 10^{-3} \right) = 0,157 \text{ хв}^{-1};$$

$$k_2 = \frac{1}{4} \left(\ln \frac{1,013 \cdot 10^2}{0,516 \cdot 10^2} + 1,824(1,013 - 0,516) \cdot 10^{-3} \right) = 0,169 \text{ хв}^{-1};$$

$$k_3 = \frac{1}{7} \left(\ln \frac{1,013 \cdot 10^2}{0,331 \cdot 10^2} + 1,824(1,013 - 0,331) \cdot 10^{-3} \right) = 0,160 \text{ хв}^{-1};$$

$$k_4 = \frac{1}{10} \left(\ln \frac{1,013 \cdot 10^2}{0,191 \cdot 10^2} + 1,824(1,013 - 0,191) \cdot 10^{-3} \right) = 0,167 \text{ хв}^{-1};$$

$$k_5 = \frac{1}{16} \left(\ln \frac{1,013 \cdot 10^2}{0,074 \cdot 10^2} + 1,824(1,013 - 0,074) \cdot 10^{-3} \right) = 0,156 \text{ хв}^{-1};$$

$$k_{cp} = 0,162 \text{ хв}^{-1}.$$

6.2 ЗАДАЧІ ДЛЯ САМОСТІЙНОГО ВИРІШЕННЯ

1. Досліджувалась реакція каталітичного розкладу мурашиної кислоти на тонкій золотій плівці за температури 22 °С. Схема реакції припускає, що адсорбція мурашиної кислоти відбувається швидко, продукти реакції на золоті не сорбуються. Лімітуючою стадією процесу є хімічна реакція розкладу мурашиної кислоти:



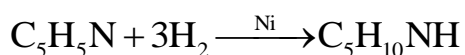
Швидкість розкладу мурашиної кислоти досліджували за зміною тиску водню; CO₂ з газової суміші видалявся виморожуванням. Отримані дані

залежності тиску водню від часу розкладу при різних концентраціях мурашиної кислоти:

$p_{1\text{HCOOH}}^0 = 2,32 \text{ Па}$		$p_{2\text{HCOOH}}^0 = 2,63 \text{ Па}$	
$t, \text{ хв}$	$p_{\text{H}_2}, \text{ Па}$	$t, \text{ хв}$	$p_{\text{H}_2}, \text{ Па}$
10	0,48	10	0,56
20	0,85	20	1,0
40	1,43	40	1,6
60	1,77	60	2,0

Визначте порядок реакції розкладу мурашиної кислоти і розрахуйте ефективний константу швидкості реакції, враховуючи, що адсорбція мурашиної кислоти слабка.

2. Досліджувався процес гідрування піридину (Р) у піперидин (R):



Реакцію проводили за температури 200°C і загальному тиску $6,67 \cdot 10^3 \text{ Па}$. Як видно з рівняння реакції, поточна концентрація вихідної речовини і продукту реакції рівні початковій концентрації піридину, тобто $c_0 = c_P + c_R$, де c_P і c_R – поточні концентрації піридину і піперидину відповідно. В якості каталізатора обрано нікель Ренея масою 2 г. Експериментально встановлено, що швидкість процесу залежить як від концентрації піридину, так і від концентрації утворюваного піперидину, і може бути виражена формулою:

$$v = k \frac{b_R c_R}{b_R c_R + b_P c_P}.$$

Швидкість реакції визначали за об'ємом поглинутого водню (см^3) і контролювали вимірюванням показника заломлення суміші. Отримані наступні результати:

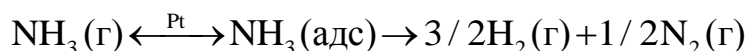
$v \cdot 10^2, \text{ моль}[\text{H}_2]/\text{хв}(\text{г}[\text{кат.}])$	2,3	2,1	1,9	1,7	1,5	1,4	1,2	0,95
c_0 / c_R	1,00	1,10	1,20	1,35	1,55	1,75	2,10	2,56
c_P / c_R	—	0,10	0,20	0,35	0,55	0,78	1,10	1,56

Використовуючи експериментальні дані, визначте константу швидкості реакції і відношення адсорбційних констант b_P / b_R .

3. Досліджувалась реакція дисоціації аміаку на платині за температури 1138 °С і початковому тиску аміаку $1,5 \cdot 10^4$ Па. Швидкість реакції змінювалась при зміні тиску водню наступним чином:

$-\Delta p_{\text{NH}_3} / \Delta t, \text{ Н/м}^2 \text{ с)}$	36,66	10,56	1,94
$p_{\text{H}_2} \cdot 10^{-2}, \text{ Па}$	66,66	133,32	199,98

Розрахуйте константу швидкості реакції



вважаючи, що водень після його утворення сильно адсорбується на платині.

4. Експериментально встановлено, що лімітуючою стадією процесу каталітичної дегідратації бутанолу-1 є хімічна реакція, яка відбувається на поверхні каталізатору. Реакція проводиться за високих тисків бутанолу. Початкова швидкість цього процесу описується рівнянням:

$$v = \frac{kKf}{(1 + Kf)^2} \text{ кмоль/кг[кат.] год),}$$

де f – фугітивність бутанолу-1; k – константа швидкості реакції; K – константа адсорбційної рівноваги. Використовуючи дослідні дані, наведені у таблиці, знайти чисельні значення констант k і K .

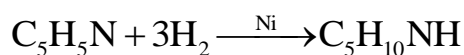
№	$v_0, \text{ кмоль/кг[кат.] год)}$	$p \cdot 10^{-5}, \text{ Па}$	f / p
1	0,27	15	1,00
2	0,51	465	0,88
3	0,76	915	0,74
4	0,76	3845	0,46
5	0,52	7315	0,43

5. Досліджувалась кінетика процесу розкладу N_2O на золотому каталізаторі за 900 °С. Отримані наступні дані:

$p_{\text{N}_2\text{O}} \cdot 10^{-5}, \text{ Па}$	0,267	0,181	0,093	0,059
$t, \text{ с}$	0	1800	4800	7200

Відомо, що N_2O слабо сорбується на Au , а продукти розкладу не сорбуються зовсім. Розрахуйте константу швидкості даного процесу.

6. Досліджувався процес гідрування піридину (P) у піперидин (R) на нікелі Ренея:



Реакцію проводили за різних температур. Експериментально встановлено, що швидкість процесу залежить як від концентрації піридину, так і від концентрації утворюваного піперидину, і може бути виражена формулою:

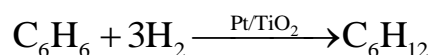
$$v = k \frac{b_R c_R}{b_R c_R + b_P c_P}.$$

Швидкість реакції визначали за об'ємом поглинутого водню (см^3) і контролювали вимірюванням показника заломлення суміші. Отримані наступні результати:

$v \cdot 10^2$, моль[H_2]/хв(г[кат.])	2,3	2,1	1,9	1,7	1,5	1,4	1,2	0,95
c_0 / c_R	1,00	1,10	1,20	1,35	1,55	1,75	2,10	2,56
c_P / c_R	—	0,10	0,20	0,35	0,55	0,78	1,10	1,56

Використовуючи експериментальні дані, визначте константу швидкості реакції і відношення адсорбційних констант b_P / b_R . Оцініть різницю теплот адсорбції піридину і піперидину на поверхні каталізатору.

7. Досліджувалась кінетика гідрування бензолу на каталізаторі Pt/TiO₂:



Реакція перебігає в інтервалі середніх заповнень поверхні каталізатора бензолом. Встановлено, що лімітуючою стадією процесу є приєднання першої молекули водню до бензолу.

Ступінь перетворення бензолу	$p_{\text{C}_6\text{H}_6} \cdot 10^{-3}$, Па	$p_{\text{H}_2} \cdot 10^{-5}$, Па	$v \cdot 10^2$, моль/(год г[кат.])
0,61	4,5	0,31	1,15
0,33	7,6	0,31	1,47
0,18	8,7	0,31	1,55
0,40	6,1	0,55	1,89
0,34	7,2	0,55	2,05
0,24	8,7	0,54	2,24

0,50	6,1	0,89	2,45
0,35	9,0	0,87	3,06
0,22	10,3	0,88	3,30

Використовуючи експериментальні дані, доведіть, що швидкість процесу може бути описана рівнянням:

$$v = k_{\text{ef}} \frac{p_{\text{H}_2}^2 p_{\text{C}_6\text{H}_6}}{(p_{\text{H}_2}^{1/2} + b_1 p_{\text{H}_2} + b_2 p_{\text{C}_6\text{H}_6})^2}.$$

Визначте постійні кінетичного рівняння.

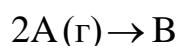
8. Досліджувався процес розкладу N_2O на платині при 750°C . Встановлено, що утворений при дисоціації кисень сильно адсорбується і інгібує процес розкладу, тому швидкість процесу розкладу можна виразити рівнянням:

$$-\frac{dp}{dt} = \frac{kp_{\text{N}_2\text{O}}}{1 + Kp_{\text{O}_2}}.$$

Використовуючи наведені нижче дані, визначте константу швидкості реакції розкладу (k) і адсорбційну константу (K) кисню на платині.

$t, \text{с}$	0	315	750	1400	2250	3450	5150
$p_{\text{N}_2\text{O}} \cdot 10^{-4}, \text{Па}$	1,27	1,13	1,00	0,87	0,73	0,60	0,47

9. Хімічна реакція перебігає на поверхні каталізатора Pt/SiO_2 :

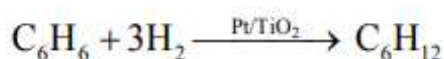


Продукти реакції не адсорбуються на поверхні каталізатора. Виміряна швидкість реакції при зміні тиску речовини А. Отримані наступні дані:

$v_0, \text{моль/год}$	58,50	47,50	35,50	24,35	13,90	4,96
$p \cdot 10^{-2}, \text{Па}$	1,600	1,333	1,066	0,800	0,533	0,267

Запишіть рівняння для швидкості реакції, враховуючи дисоціативний характер сорбції. Оцініть значення адсорбційної постійної (b_A) і значення константи швидкості реакції.

10. Досліджувалась кінетика гідрування бензолу на каталізаторі Pt/TiO_2 :



Реакція перебігає в інтервалі середніх заповнень поверхні каталізатора бензолом. Встановлено, що лімітуючою стадією процесу є приєднання першої молекули водню до бензолу.

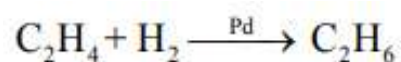
$p_{\text{C}_6\text{H}_6} \cdot 10^{-3}, \text{ Па}$	8,6	9,8	11,1	5,5	8,7	9,9
$p_{\text{H}_2} \cdot 10^{-5}, \text{ Па}$	0,30	0,30	0,30	5,3	5,3	5,3
$\nu \cdot 10^2, \text{ моль/(\text{год г[кат.]})}$	1,51	1,56	1,6	1,82	2,35	2,50

Використовуючи експериментальні дані, доведіть, що швидкість процесу можна описати рівнянням:

$$\nu = k_{\text{ef}} \frac{p_{\text{H}_2}^2 p_{\text{C}_6\text{H}_6}}{(p_{\text{H}_2}^{1/2} + b_1 p_{\text{H}_2} + b_2 p_{\text{C}_6\text{H}_6})^2}.$$

Визначте постійні кінетичного рівняння.

11. Реакцію гідрування етилену:



проводили з використанням паладієвого каталізатору ($\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 240 \text{ мг}$).

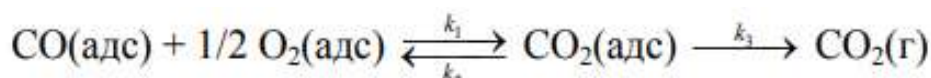
Дослідили залежності початкових швидкостей реакцій від концентрацій реагентів. Отримані дані:

Серія I: $p_{\text{E}}^0 = 3,55 \cdot 10^4 \text{ Па}$, p_{H}^0 – змінний		Серія II: $p_{\text{H}}^0 = 1,80 \cdot 10^4 \text{ Па}$, p_{E}^0 – змінний	
$p_{\text{H}}^0 \cdot 10^{-4}, \text{ Па}$	$\nu_0 \cdot 10^2, \text{ Па/(\text{год г[кат.]})}$	$p_{\text{E}}^0 \cdot 10^{-4}, \text{ Па}$	$\nu_0 \cdot 10^2, \text{ Па/(\text{год г[кат.]})}$
0,89	0,9	0,85	1,5
1,80	1,9	1,80	1,8
2,68	2,4	2,67	1,9
3,55	3,0	4,00	1,95
4,41	3,45	5,30	2,0
5,27	4,0		
Серія III: Загальний тиск $p = 7,2 \cdot 10^4 \text{ Па}$, $p_{\text{E}}^0 / p_{\text{H}}^0$ – змінний			
$p_{\text{H}}^0 \cdot 10^{-4}, \text{ Па}$	$p_{\text{E}}^0 \cdot 10^{-4}, \text{ Па}$	$\nu_0 \cdot 10^2, \text{ Па/(\text{год г[кат.]})}$	
0,90	6,30	1,20	
1,80	5,40	2,00	
2,70	4,50	2,85	
3,60	3,60	3,38	
4,50	2,70	3,68	

6,30	0,90	3,90
------	------	------

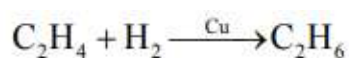
Встановлено, що поглинання етилену і водню не є конкуруючими, продукти реакції на даному каталізаторі не адсорбуються. Визначте адсорбційну константу для водню і етилену, а також константу швидкості реакції гідрування етилену на паладієвому каталізаторі.

12. Каталітичне окиснення CO на однорідній поверхні Pd протікає наступним чином:



Рівновага на поверхні встановлюється швидко. Друга стадія – повільна. Використовуючи рівняння Ленгмюра для багатокомпонентної адсорбції, виведіть формулу для залежності швидкості реакції утворення газоподібного CO₂ від парціальних тисків усіх учасників реакції.

13. Гідрування етилену на поверхні міді:



характеризується ефективною енергією активації 40 кДж/моль. В умовах експерименту водень адсорбується на поверхні міді слабо, а етилен – сильно. Слабо адсорбується і етан. Теплові ефекти адсорбції водню і етилену рівні, відповідно, -45 і -68 кДж/моль. Якою є дійсна енергія активації реакції адсорбованих на поверхні міді етилену і водню?

14. N₂O розкладається на поверхні каталізатору з платини. Дослідні дані, отримані при 741 °С, наведені нижче:

<i>t</i> , с	315	750	1400	2250	3450	5150
<i>p</i> _{O₂} · 10 ⁻³ , Па	1,33	2,67	4,00	5,33	6,67	8,00
<i>p</i> _{NO₂} · 10 ⁻⁴ , Па	1,13	1,00	0,87	0,73	0,60	0,47
1 / <i>v</i> , с г[кат.]/Па	0,20	0,42	0,55	0,73	1,07	1,47

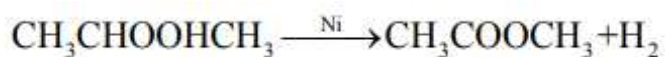
Кисень, а можливо і N₂O адсорбуються на поверхні платини. Визначте, яким з двох рівнянь:

$$-\frac{dp_{\text{NO}_2}}{dt} = \frac{kb_{\text{NO}_2}p_{\text{NO}_2}}{1+b_{\text{O}_2}p_{\text{O}_2}+b_{\text{NO}_2}p_{\text{NO}_2}} = \frac{k_{\text{ef}}p_{\text{NO}_2}}{1+b_{\text{O}_2}p_{\text{O}_2}+b_{\text{NO}_2}p_{\text{NO}_2}} \quad (1)$$

$$-\frac{dp_{\text{NO}_2}}{dt} = \frac{k_{\text{ef}}p_{\text{NO}_2}}{1+b_{\text{O}_2}p_{\text{O}_2}} \quad (2)$$

описується швидкість цієї реакції. Оцініть константу швидкості і адсорбційні константи. Для спрощення розрахунків приведіть рівняння (1) і (2) до вигляду рівнянь прямих. Проаналізуйте отримані результати.

15. Досліджувався процес дегідрування ізопропілового спирту на нікелі Ренея:



Початкова концентрація ізопропілового спирту становить 13,1 моль/дм³. Реакція проводиться у рідкій фазі за температури кипіння (82,5 °C), як наслідок, водень, який видаляється по мірі утворення, не впливає на термодинаміку чи кінетику реакції. Експериментально встановлено, що швидкість процесу залежить як від концентрації ізопропілового спирту, так і від концентрації утворюваного в реакції кетону, і може бути виражена формулою:

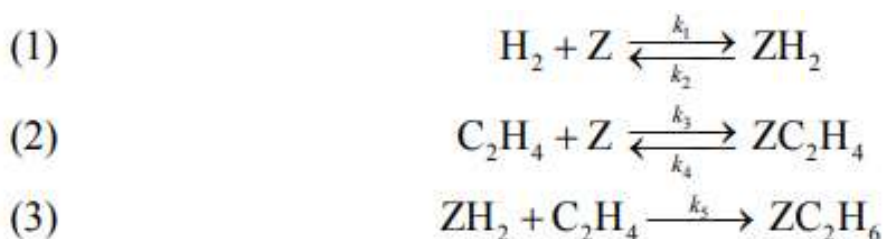
$$v = k \frac{b_R c_R}{b_R c_R + b_P c_P},$$

де індекси R і P стосуються, відповідно, спирту і кетону. Швидкість реакції визначали за об'ємом виділеного водню (см³) впродовж проходження реакції на 1 г каталізатору. Отримані наступні дані:

v , см ³ /(хв г[кат.])	6,63	5,24	4,36	3,67	3,49	3,32	3,06	2,97	2,80
c_R , моль/дм ³	12,96	12,91	12,85	12,81	12,79	12,76	12,74	12,71	12,69
c_P , моль/дм ³	0,139	0,186	0,248	0,286	0,314	0,339	0,364	0,386	0,414

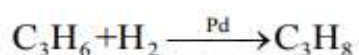
Використовуючи експериментальні дані, визначте константу швидкості реакції і відношення адсорбційних констант b_P / b_R .

16. Гідрування етилену на металах описується рівнянням першого порядку за H_2 і нульового за C_2H_4 . Відомо, що в умовах дослідів теплота адсорбції C_2H_4 велика і поверхня заповнена C_2H_4 майже повністю. На основі цього припустили, що швидкість гідрування визначається взаємодією адсорбованого водню і етилену з газової фази. Схему процесу можна записати рівняннями:



де Z – активна ділянка на поверхні каталізатору. Виведіть кінетичне рівняння, яке б відповідало результатам експериментів.

17. Реакцію гідрування пропілену:



проводили з використанням паладієвого каталізатору ($Pd/Al_2O_3 = 240$ мг). Дослідили залежності початкових швидкостей реакцій від концентрацій реагентів. Отримані дані:

Серія I: $p_P^0 = 2,67 \cdot 10^4$ Па, p_H^0 – змінний		Серія II: $p_H^0 = 2,67 \cdot 10^4$ Па, p_P^0 – змінний	
$p_H^0 \cdot 10^{-4}$, Па	$v_0 \cdot 10^2$, Па/(год г[кат.])	$p_P^0 \cdot 10^{-4}$, Па	$v_0 \cdot 10^2$, Па/(год г[кат.])
0,80	1,05	0,88	1,58
1,20	1,43	1,29	1,95
1,75	1,95	1,70	2,25
2,20	2,25	2,67	2,63
2,67	2,63	4,43	2,93
3,60	3,15	6,23	3,15
4,50	3,68		
5,44	4,05		
6,36	4,43		
Серія III: Загальний тиск $p = 7,2 \cdot 10^4$ Па, p_P^0 / p_H^0 – змінний			
$p_H^0 \cdot 10^{-4}$, Па	$p_P^0 \cdot 10^{-4}$, Па	$v_0 \cdot 10^2$, Па/(год г[кат.])	
0,90	6,30	2,33	
1,77	5,40	4,13	
2,70	4,50	5,40	

3,60	3,60	6,15
4,50	2,70	6,45
5,40	1,80	6,15
5,83	1,37	5,56
6,33	0,87	5,03
6,73	0,47	2,48

Встановлено, що поглинання пропілену і водню не є конкуруючими, продукти реакції на даному катализаторі не адсорбуються. Визначте адсорбційну константу для водню і пропілену, а також константу швидкості реакції гідрування пропілену на паладієвому катализаторі.

18. Для реакції дегідратації етанолу в реакторі ідеального витіснення при 425 °С на алюмосилікаті, котра призводить до утворення води, етилену і ефіру, були виміряні ступені перетворення (y) при зміні швидкості подачі етанолу V_0 , моль/(см³ хв).

v_0 , моль/(см ³ хв))	0,33	0,37	0,60	0,90	1,90	2,04	2,85	2,90	4,70
y	0,88	0,85	0,68	0,61	0,44	0,46	0,35	0,35	0,24

Зворотні реакції в даних умовах характеризуються позитивною зміною ΔG , тому дану реакцію можна вважати односторонньою необоротною реакцією. Використовуючи рівняння Фроста для необоротної реакції першого порядку:

$$V_0 \ln \frac{1}{1-y} = \alpha + \beta V_0 y,$$

оцініть ефективну константу швидкості.

19. Кінетика синтезу аміаку на залізному катализаторі описується *рівнянням Тьомкіна-Пижова*:

$$v = k'_{\text{ads}} p_{\text{N}_2} \left(\frac{p_{\text{H}_2}^3}{p_{\text{NH}_2}^2} \right)^{\beta} - k'_{\text{dis}} \left(\frac{p_{\text{NH}_2}^2}{p_{\text{H}_2}^3} \right)^{\beta},$$

в якому β зазвичай $\approx 0,5$. Рівняння виводили на основі таких припущень: дисоціативна адсорбція азоту є лімітуючою стадією; адсорбція NH_3 та інших N-

вмісних сполук настільки мала, що нею можна знехтувати; енергії активації адсорбції і десорбції азоту лінійно зменшуються зі зростанням ступеня заповнення; швидкість адсорбції задається *рівнянням Єловича*:

$$v_{ads} = k_{ads} p_{N_2} e^{-c\theta_N}.$$

Швидкість десорбції $v_{des} = k_{des} e^{-h\theta_N}$, де c і h – постійні величини, θ_N – ступінь заповнення поверхні атомами нітрогену.

Виведіть кінетичне рівняння і покажіть, що в області невисоких тисків швидкість утворення NH_3 при зміні відношення H_2/N_2 має максимум.

Список літератури

1. В.Л. Чумак, С.В. Іванов. Фізична хімія, Київ, книжкове видавництво Національного авіаційного університету, 2007. - 647с.
2. Е.Н. Еремін. Основы химической кинетики, Учебное пособие для университетов и химико-технологических вузов. Издание второе, дополненное. – М. – Высшая школа, 1976, 375с.
3. Р. Шмид, В.Н, Сапунов. Неформальная кинетика. В поисках путей химических реакций: Перевод с английского. – Москва, Мир, 1985. – 264с.
4. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики: Учебник для химических факультетов университетов. – 4-е издание., переработанное и дополненное. – М.: Высшая школа., 1984. – 463с.
5. Г.М. Панченков, В.П. Лебедев Химическая кинетика и катализ. Учебное пособие для вузов.- 3-е изд. Испр. И доп. – М., Химия, 1985. – 592с.
6. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций: Учеб. Пособие для хим. спец. вузов. – 2-е изд. перераб и доп. – М.: Высш. шк., 1988. – 391с.: ил.
7. Т. Келети. Основы ферментативной кинетики: Перевод с английского. – М.: Мир, 1990. – 350 с.
8. С. Бенсон. Основы химической кинетики: Перевод с английского. – М.: Мир, 1964. – 604 с.
9. К. Лейдлер. Кинетика органических реакций: Перевод с английского. – М.: Мир, 1966. – 350с.
10. Хоффман Рейнголт В. Механизмы химических реакций. - Пер. с нем., М.: Химия, 1979.— 304с.