

Федеральное агентство по образованию
САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМ. Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

И. М. Гамаюнова, М.М. Бурашникова, М.П. Смотров

ЭЛЕКТРОННЫЕ ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ ПО ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ

Учебное пособие для студентов Института химии
направления:

04.03.01 (020100) «Химия»

18.03.01 (240100) «Химическая технология»

20.03.01 (280700) «Техносферная безопасность»

САРАТОВ
2014

СОДЕРЖАНИЕ

Введение

Основные понятия кинетики

Кинетика простых (односторонних) реакций

Методы определения порядка реакции

Влияние температуры на скорость химической реакции

Кинетика сложных реакций

Теоретические представления о механизме химических реакций

Катализ

Тестовые задания

Список литературы

Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского

ВВЕДЕНИЕ

Химическая кинетика и катализ являются одними из важнейших разделов физической химии

Учебное пособие содержит не только электронные тестовые задания, но и соответствующий теоретический материал, и предназначено для самостоятельной работы студентов. Оно подготовлено в соответствии с программами курсов по физической химии, читаемых в Институте химии. Тестирование может быть использовано как для текущего, так и для итогового контроля усвоения знаний.

Текущий контроль позволяет получить информацию о качестве усвоения знаний, он стимулирует обучаемых к постоянной самостоятельной работе над выполнением классных и домашних заданий, повышает ответственность за результаты учебы. Итоговый контроль ставит задачу установить соответствие уровня и качества образования требованиям Государственного образовательного стандарта и выявить степень подготовки студента к итоговой аттестации.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Химическая кинетика изучает закономерности протекания химических процессов во времени.

Основные понятия кинетики:

Скорость химической реакции в гомогенной среде (в газах или растворах) - это число молекул вещества, реагирующего в единицу времени в единице объема:

$$\frac{dn}{Vdt},$$

если объем поддерживается постоянным, то скорость будет представлять собой изменение концентрации реагирующих веществ в единицу времени:

$$w = \pm \frac{dc}{dt}.$$

Поскольку скорость реакции - величина положительная, то "+" ставится, если используется концентрация продуктов реакции, и "-" - для исходных веществ.

Существует понятие *средней* и *истинной* скорости реакции.

Средняя скорость определяется выражением:

$$\bar{w} = \pm \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t},$$

причем временной интервал не может быть выбран слишком большим, обычно он берется равным временной единице из выражения скорости. Например, если размерность w [конц./мин], то $\Delta t=1$ минуте, если скорость измеряют в [конц./сек], то

$\Delta t=1$ секунде. Средняя скорость относится к средней концентрации $c = \frac{c_2 + c_1}{2}$

(рис.1а.)

Истинная скорость представляет собой предел средней скорости при $\Delta t \rightarrow 0$

$$w = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \bar{w},$$

т.е. истинная скорость представляет собой тангенс угла наклона касательной к кинетической кривой в данной точке ($-\text{tg } \alpha$) (рис.1б).

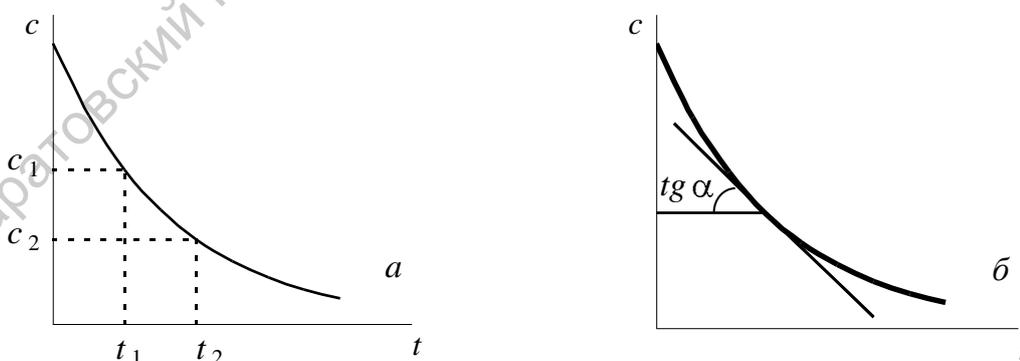


Рис.1. Определение средней (а) и истинной (б) скорости реакции по кинетической кривой

В химической кинетике исходят из положения, что реагируют только те молекулы, которые сталкиваются, поэтому скорость реакции должна быть пропорциональна числу имеющихся молекул.

Основной постулат химической кинетики – закон действующих масс

$$w = k c_A^p c_B^q$$

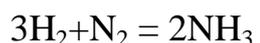
Скорость реакции пропорциональна произведению концентрации реагирующих веществ, взятых в некоторых степенях. Эти степени называются **частными порядками реакции**: p - частный порядок реакции по веществу А, q - частный порядок реакции по веществу В. Сумма частных порядков дает полный порядок реакции n : $n = p + q$. k - константа скорости реакции, это скорость реакции при концентрации реагирующих веществ, равных единице, или **удельная скорость**. Ее размерность зависит от порядка реакции.

Порядок реакции - формальная величина, он может быть положительным, отрицательным, целым и дробным. Дробное или отрицательное значение порядка реакции говорит о ее сложном механизме.

Молекулярность реакции - число молекул, реагирующих в одном элементарном акте реакции. Реакции могут быть одно-, двух- и трехмолекулярные. Молекулярности больше 3-х не существует, т.к. очень мала вероятность того, что в одном месте в одно и тоже время окажется более 3-х молекул, обладающих достаточным запасом энергии, для того, чтобы произошло их взаимодействие. Порядок может совпадать с молекулярностью, если реакция протекает точно согласно своему уравнению, в этом случае частные порядки будут совпадать со стехиометрическими коэффициентами перед веществами в уравнении реакции. В общем случае частные порядки и стехиометрические коэффициенты не совпадают.

Общая скорость реакции и скорость реакции по веществу.

Рассмотрим в качестве примера реакцию синтеза аммиака:



Отметим, что в единицу времени реагирует 3 молекулы водорода, одна молекула азота и образуется две молекулы аммиака. Запишем общую скорость реакции через скорости по каждому веществу:

$$w = -\frac{dc_{\text{H}_2}}{3dt} = -\frac{dc_{\text{N}_2}}{dt} = \frac{dc_{\text{NH}_3}}{2dt}$$

Таким образом, общая скорость реакции равна скорости реакции по отдельному веществу, деленная на стехиометрический коэффициент, стоящий перед этим веществом в уравнении химической реакции.

Кинетика простых (односторонних) реакций

Необратимые реакции нулевого, 1-го, 2-го и 3-его порядков.

Простыми называются реакции, протекающие в одну стадию. Это односторонние реакции, для которых скоростью обратной реакции можно пренебречь по сравнению с прямой. В химической кинетике их называют **необратимыми**.

Необратимые реакции нулевого порядка ($n=0$).

Вид реакции $A \rightarrow \text{продукт}$; в этом случае скорость реакции не зависит от концентрации исходного вещества, это возможно, если концентрация вещества A все время возобновляется, т.е. поддерживается на одном уровне. Например, имеется смесь эфира с водой (две несмешивающиеся жидкости), и эфир реагирует с третьим веществом в водном растворе. По мере уменьшения концентрации эфира в воде в соответствии с законом распределения Нернста новое его количество переходит из эфирного слоя в водный.

Дифференциальное уравнение скорости для реакции нулевого порядка имеет вид

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_0 c_A^0 = k_0.$$

Его интегрирование после разделения переменных дает

$$-\int_a^c dc = \int_0^t k_0 dt, \text{ откуда } -(c-a) = k_0 t \text{ и } k_0 = \frac{1}{t}(a-c), k_0 = \frac{x}{t},$$

где a - концентрация вещества A при $t=0$,

c - концентрация вещества A в момент времени t ,

$(a-c)=x$ - количество вещества A , прореагировавшего к моменту t (количество продукта).

Уравнения $k_0 = \frac{1}{t}(a-c)$ и $k_0 = \frac{x}{t}$ представляют собой кинетические уравнения в интегральной форме, а уравнения $c = a - k_0 t$ и $x = k_0 t$ - это уравнения в линейных координатах (рис.6.2а).

Размерность k_0 определяется выражением $k_0 = w$, поэтому $k_0 \left[\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{т}} \right]$.

Размерность константы скорости, как следует из закона действующих масс, в общем случае определяется выражением $k = \frac{w}{c^n}$, откуда следует, что по ее размерности можно судить о порядке реакции.

Время полупревращения $\tau_{1/2}$ - время, за которое концентрация исходного вещества уменьшается в 2 раза.

$$\tau_{1/2} = \frac{a-c}{k} = \frac{a-a/2}{k} = \frac{a}{2k}.$$

Необратимые реакции первого порядка ($n=1$).

Вид реакции $A \rightarrow \text{продукт}$;

Дифференциальное уравнение скорости $-\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A^1 = k_1 c_A$;

Кинетическое уравнение в интегральной форме.

Разделяем переменные

$$-\int_a^c \frac{dc}{c} = \int_0^t k_1 dt,$$

интегрируем уравнение и получаем $-(\ln c - \ln a) = k_1 t$, откуда $k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{c}$,

уравнение в линейных координатах имеет вид $\ln c = \ln a - k_1 t$ (рис.6.2б), угловой коэффициент наклона прямой представляет собой $(-k)$.

Размерность константы скорости: $k_1, [t^{-1}]$.

Время полупревращения $\tau_{1/2}$:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln \frac{a}{c}}{k} = \frac{\ln \frac{a}{a/2}}{k} = \frac{\ln 2}{k}.$$

Необратимые реакции второго порядка (n=2).

Вид реакции $A+B \rightarrow$ продукт или $2A \rightarrow$ продукт. Рассмотрим случай, когда $c_A^0 = c_B^0$, где c^0 - концентрация веществ при $t=0$.

Дифференциальное уравнение скорости $-\frac{dc}{dt} = k_2 c_A c_B = k_2 c^2$.

Его интегрирование дает

$$-\int_a^c \frac{dc}{c^2} = \int_0^t k_2 dt,$$

$$-(-1/c + 1/a) = k_2 t \quad \text{или} \quad 1/c - 1/a = k_2 t; \quad \text{тогда} \quad k_2 = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{a} \right).$$

Уравнение в линейных координатах: $1/c = 1/a + k_2 t$; график представлен на рис.6.2в, угловой коэффициент наклона прямой равен k .

Размерность константы скорости: $k_2, [\text{конц.}^{-1} \cdot t^{-1}]$.

Время полупревращения $\tau_{1/2}$:

$$\tau_{1/2} = \frac{\frac{1}{c} - \frac{1}{a}}{k} = \frac{\frac{2}{a} - \frac{1}{a}}{k} = \frac{1}{ak}.$$

Необратимые реакции третьего порядка (n=3).

Вид реакции $A+B+C \rightarrow$ продукт или $3A \rightarrow$ продукт. Рассмотрим случай, когда $c_A^0 = c_B^0 = c_C^0$, где c^0 - концентрация веществ при $t=0$.

Дифференциальное уравнение скорости $-\frac{dc}{dt} = k_3 c_A c_B c_C = k_3 c^3$.

Кинетическое уравнение в интегральной форме:

$$-\int_a^c \frac{dc}{c^3} = \int_0^t k_3 dt,$$

его интегрирование дает: $-(-1/2c^2 + 1/2a^2) = k_3t$ или $1/2c^2 - 1/2a^2 = k_3t$, тогда

$$k_3 = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{c^2} - \frac{1}{a^2} \right).$$

Уравнение в линейных координатах: $1/c^2 = 1/a^2 + 2k_3t$; график представлен на рис.2г, угловой коэффициент прямой равен $2k_3$.

Размерность константы скорости: k_3 , [конц.⁻² · t⁻¹].

Время полупревращения $\tau_{1/2}$:

$$\tau_{1/2} = \frac{\frac{1}{c^2} - \frac{1}{a^2}}{2k} = \frac{\frac{1}{(a/2)^2} - \frac{1}{a^2}}{2k} = \frac{4-1}{2k} = \frac{3}{2a^2k}.$$

В общем случае $\tau_{1/2} = \frac{const}{a^{n-1}}$.

Для удобства использования все кинетические уравнения в дифференциальной, интегральной формах и в линейных координатах сведены в таблицу 1.

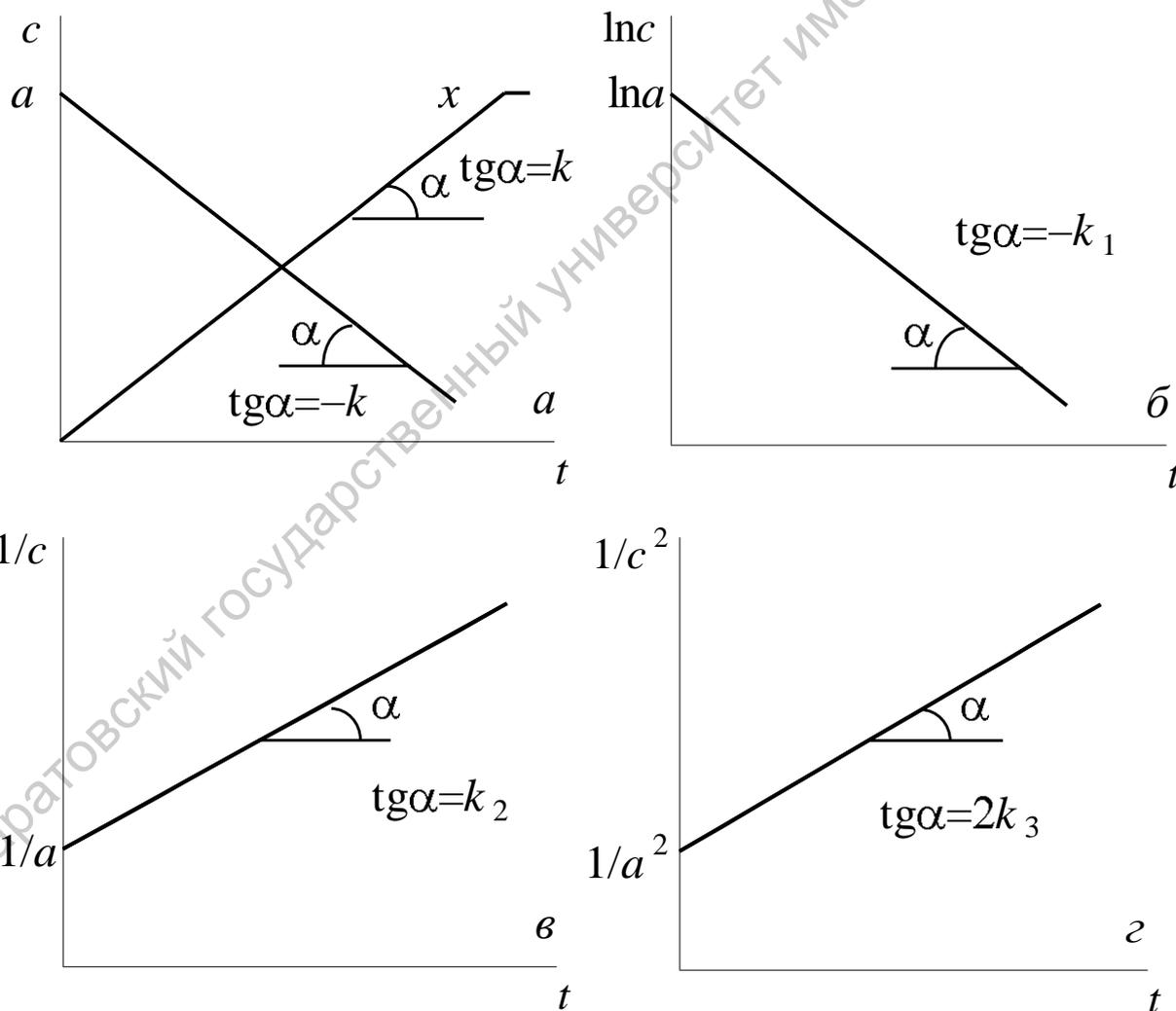


Рис.2. Зависимость концентрации от времени в линейных координатах для реакций различных порядков; а, - n=0, б- n=1, в - n=2, г - n=3.

Кинетические характеристики простых (односторонних) реакций различных порядков

Таблица 1.

n	Тип реакции	Уравнение в дифференциальной форме	Уравнение в интегральной форме	Уравнение в линейных координатах	График в линейных координатах	Время полупревращения $\tau_{1/2}$
$n=0$	$A \rightarrow \text{продукт}$	$-\frac{dc_A}{dt} = k_0 c_A^0 = k_0$ $t=0 \quad c_A^0 = a$ $t>0 \quad c_A = c$	$a - c = k_0 t$ $k_0, [\text{конц.}/t^{-1}]$	$c = a - k_0 t$ $x = k_0 t$		$\tau_{1/2} = \frac{a}{2k}$
$n=1$	$A \rightarrow \text{продукт}$	$-\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A^1 = k_1 c_A$	$\ln \frac{a}{c} = k_1 t$ $k_1, [t^{-1}]$	$\ln c = \ln a - k_1 t$		$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$
$n=2$	$2A \rightarrow \text{продукт}$ $A+B \rightarrow \text{продукт}$ $c_A^0 = c_B^0$	$-\frac{dc}{dt} = k_2 c_A c_B = k_2 c^2$	$1/c - 1/a = k_2 t;$ $k_2, [\text{конц.}^{-1} t^{-1}]$	$1/c = 1/a + k_2 t$		$\tau_{1/2} = \frac{1}{ak}$
$n=3$	$3A \rightarrow \text{продукт}$ $A+B+C \rightarrow \text{продукт}$ $c_A^0 = c_B^0 = c_C^0$	$-\frac{dc}{dt} = k_3 c_A c_B c_C = k_3 c^3$	$1/c^2 = 1/a^2 + 2k_3 t$ $k_3, [\text{конц.}^{-2} t^{-1}]$	$1/c^2 = 1/a^2 + 2k_3 t$		$\tau_{1/2} = \frac{3}{2a^2 k}$

Методы определения порядка реакции.

Методы определения порядка реакции делятся на интегральные и дифференциальные.

Интегральные методы определения порядка реакции основаны на анализе кинетических уравнений в интегральной форме.

1. *Метод подстановки.* Метод подстановки существует в аналитической и графической формах.

а) *аналитический метод* подстановки - метод опробывания кинетических уравнений различных порядков. Необходимо поочередно брать интегральные кинетические уравнения для разных значений n и рассчитывать из них величину константы скорости реакции для различных кинетических данных (набора текущих концентраций реагентов и соответствующих им времен). Для этого текущие концентрации подставляют в кинетическое уравнение для предполагаемого порядка.

Если значение константы скорости остается постоянным для разных концентраций, значит порядок определен правильно. Если же константа меняется с изменением концентраций, то необходимо переходить к кинетическому уравнению другого порядка и т.д.

б) *графический метод* подстановки. Как мы уже убедились, для реакций различных порядков существуют свои линейные координаты (см.табл.). Необходимо последовательно представить кинетические данные в различных линейных координатах, если в каких-либо из них данные укладываются на прямую - порядок реакции определили правильно.

2. *Метод определения порядка реакции по времени полупревращения.*

В общем виде выражение для времени полупревращения имеет вид:

$$\tau_{1/2} = \frac{\text{const}}{a^{n-1}}.$$

После логарифмирования получается уравнение:

$$\ln \tau_{1/2} = \ln \text{const} - (n-1) \ln a \quad \text{или} \quad \ln \tau_{1/2} = \ln \text{const} + (1-n) \ln a.$$

Оно выражает зависимость $\tau_{1/2}$ от исходной концентрации. Эту зависимость можно использовать для определения порядка аналитическим или графическим методом.

а) *аналитический метод* используется в том случае, когда $\tau_{1/2}$ определены только для двух исходных концентраций. Для них записывают два уравнения

$$\begin{aligned} \ln \tau_{1/2} &= \ln \text{const} + (1-n) \ln a \\ \ln \tau_{1/2} &= \ln \text{const} + (1-n) \ln a \end{aligned}$$

и вычитают из первого второе:

$$\ln \frac{\tau_{1/2}}{\tau_{1/2}} = (1-n) \ln \frac{a}{a},$$

$$n = 1 - \frac{\ln \frac{\tau_{1/2}''}{\tau_{1/2}'}}{\ln \frac{a''}{a'}}$$

б) *графический метод* основан на линейной зависимости $\ln \tau_{1/2} = \ln const + (1-n) \ln a$. Для построения графика необходимо не менее трех точек. Тангенс угла наклона прямой равен $(1-n)$, а $n=1-\text{tg}\alpha$.

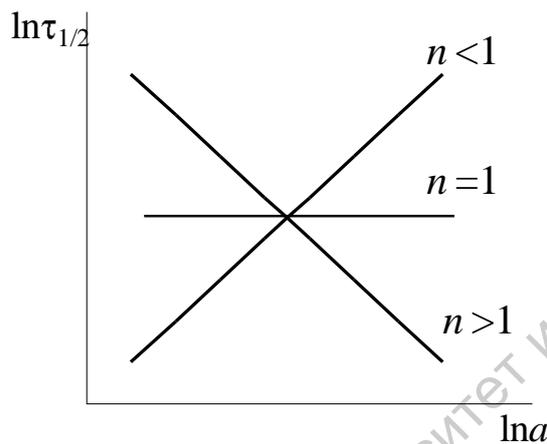


Рис.3. Зависимость времени полупревращения от начальной концентрации

Преимущество этого метода перед методом подстановки состоит в возможности определения любых порядков, в том числе дробных и отрицательных.

Дифференциальный метод определения порядка реакции (метод Вант-Гоффа) основан на использовании кинетических уравнений в дифференциальной форме.

При использовании этого метода необходимо определить скорости реакции при различных концентрациях.

Их можно определить из одной кинетической кривой в разные моменты времени, если есть уверенность, что с течением времени не меняется механизм реакции.

Если такой уверенности нет, то скорости определяют для разных исходных концентраций в начальный момент времени. У этого метода также есть недостатки. Они связаны с трудностями определения концентрации при малых t , так как в это время концентрации меняются особенно быстро.

$$w_1 = -\frac{dc}{dt} = kc_1^n, \quad w_2 = -\frac{dc}{dt} = kc_2^n$$

$$\frac{w_1}{w_2} = \left(\frac{c_1}{c_2} \right)^n$$

или

$$n = \frac{\ln\left(\frac{w_1}{w_2}\right)}{\ln\left(\frac{c_1}{c_2}\right)}$$

Если набор необходимых кинетических данных достаточен (>2), то можно использовать графический метод определения порядка реакции:

$$\ln w = \ln k + n \ln c.$$

Построив зависимость $\ln w$ от $\ln c$ (рис. 4) по тангенсу угла наклона прямой можно рассчитать порядок реакции: $n = \operatorname{tg} \alpha$.

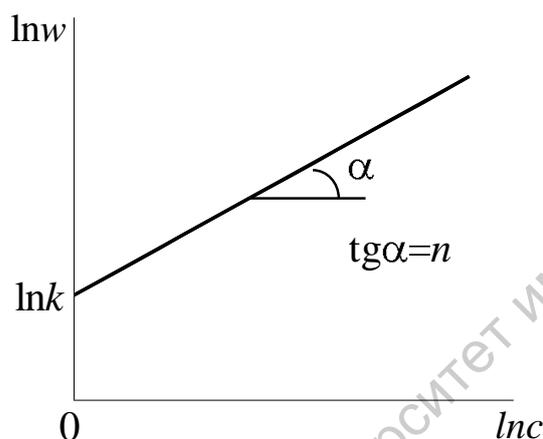


Рис.4. Зависимость скорости реакции от концентрации

Способы определения общего и частного порядков реакции.

Всеми перечисленными выше методами можно определить как общий, так и частный порядок реакции.

Для определения частного порядка реакции по какому-то веществу используют метод избытка Оствальда. В этом случае один или несколько реагентов берут в большом избытке, например для реакции



$$w = k c_A^p c_B^q$$

$$c_A^0 \gg c_B^0.$$

Убыль концентрации вещества A будет очень мала, и ее можно ввести в константу скорости:

$$w = k' c_B^p.$$

В таких случаях кажущийся порядок реакции уменьшается и говорят о реакции псевдо n -го порядка, где n теперь — показатель степени при изменяющейся концентрации. В нашем случае $n=p$. Таким образом определяется частный порядок по веществу B . Если же в избытке взять концентрацию вещества B , то получим частный порядок по веществу A . Общий порядок реакции представляет собой сумму частных порядков: $n=p+q$.

Если же берутся равные концентрации исходных веществ, то сразу определяется общий порядок реакции всеми перечисленными методами.

Влияние температуры на скорость химической реакции

Скорость химической реакции увеличивается с повышением температуры. В небольшом интервале температур приблизительно оценить влияние температуры на скорость реакции можно, используя эмпирическое правило Вант-Гоффа: - при повышении температуры на каждые 10 градусов скорость реакции увеличивается в 2÷4 раза.

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

где γ - температурный коэффициент Вант-Гоффа.

Уравнение Аррениуса

Более точно зависимость скорости реакции от температуры выражается уравнением Аррениуса.

Уравнение Аррениуса в дифференциальной форме:

$$\frac{d \ln k_{CK}}{dT} = \frac{E_a}{RT^2},$$

где E_a - энергия активации. Энергия активации - та избыточная энергия (по сравнению со средней энергией молекул), которой должны обладать сталкивающиеся молекулы, чтобы быть способными к химической реакции (рис.5)

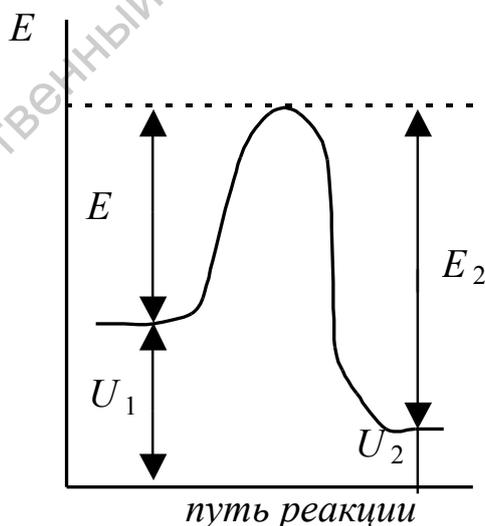


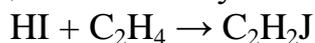
Рис.5. Энергетический профиль реакции. E_1 и E_2 энергии активации прямой и обратной реакций. $\Delta U = U_2 - U_1$ - тепловой эффект реакции.

Такое активирование должно предшествовать ослаблению или разрушению внутренних связей реагирующих молекул, без чего невозможна перегруппировка

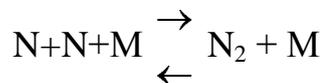
атомов и образование новых молекул. Активация вызывается повышением температуры, действием электрического поля, действием квантов света.

Влияние степени активации реагирующих молекул на высоту энергетического барьера для разных типов реакций представлены на рис.6 (а-д)

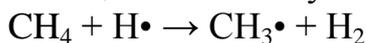
а – реагируют валентнонасыщенные молекулы



б, в – рекомбинация атомов



г – реакция между валентнонасыщенной молекулой и атомом (радикалом)



д -

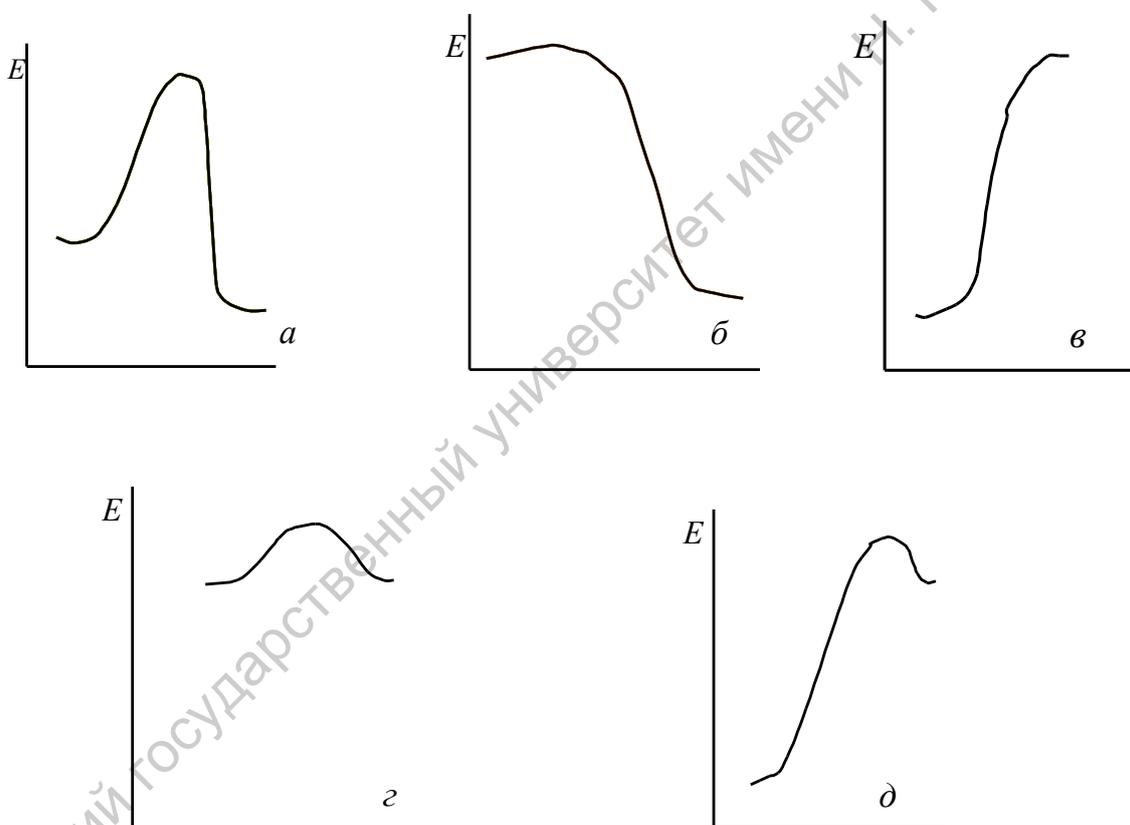
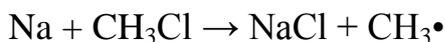


Рис.6. Влияние степени активации реагирующих молекул на высоту энергетического барьера для разных типов реакций

Для биологических процессов большое значение имеет определенный температурный интервал. В то время как скорость химического процесса растет с температурой и ничем не лимитируется, жизненные процессы имеют свои температурные границы, за пределами которых организм погибает. Обычно эти границы находятся в пределах 0 - 50 °С. В этом интервале с повышением температуры интенсивность жизненных процессов растет до некоторого оптимального значения, которое у животных колеблется в пределах 35 - 40 °С (у растений он даже выше). Дальнейшее повышение температуры быстро снижает

скорость процесса, а при достижении некоторой максимальной температуры наступает смерть. Это объясняется необратимой тепловой денатурацией белков живого организма, а также инактивацией ферментов (биологических катализаторов).

Уравнение Аррениуса может использоваться в графической и аналитической формах.

Уравнение Аррениуса в интегральной форме

$$\int d \ln k = \int \frac{E_a}{RT^2} dT .$$

Энергия активации E_a постоянна в данном температурном интервале и определяется механизмом реакции.

$$\ln k = - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + const .$$

В координатах $\ln k - 1/T$ данное уравнение представляет собой прямую линию с угловым коэффициентом, равным $-\frac{E_a}{R}$ (рис.7).

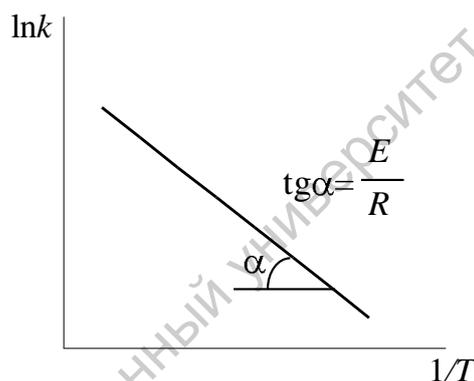


Рис.7. Зависимость константы скорости реакции от температуры

Интегрируя уравнения Аррениуса в интервале температур $T_1 \div T_2$, получаем следующее выражение:

$$\int_{T_1}^{T_2} d \ln k = \int_{T_1}^{T_2} \frac{E_a}{RT^2} dT ,$$

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

Это уравнение дает нам возможность, зная энергию активации и константу скорости при одной температуре, определить константу скорости при другой температуре. Или же, зная величины констант скоростей при двух температурах, можно рассчитать значение энергии активации.

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

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

Кинетика сложных реакций

Сложными называют такие реакции, которые включают несколько стадий.

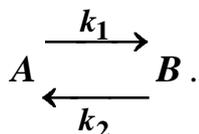
Для них скорость всего процесса обычно является сложной функцией скоростей отдельных стадий. При анализе кинетики сложных реакций исходят из нескольких постулатов:

- 1) принципа независимости отдельных стадий, каждая из которых подчиняется закону действующих масс;
- 2) принципа лимитирующей стадии, т.е. стадии, скорость которой определяет кинетику всего сложного процесса;
- 3) принципа детального равновесия, заключающегося в том, что если в сложных обратимых реакциях в одной из стадий установилось равновесие, то равновесие установилось и во всех других стадиях.

Рассмотрим некоторые типичные случаи сложных реакций.

Обратимые реакции

Обратимыми в кинетике называют двусторонние реакции, которые протекают в прямом и обратном направлении с соизмеримыми скоростями, например,



Пусть в исходном состоянии ($t=0$) $c_A^0 = a$ и $c_B^0 = b$, в ходе реакции ($t \neq 0$)

$c_A = (a - x)$ и $c_B = (b + x)$, где x – количество прореагировавшего к моменту времени t вещества A или образовавшегося вещества B .

Общая скорость реакции равна разности скоростей прямой и обратной реакций:

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

Обратимая реакция протекает не до конца, она заканчивается состоянием равновесия, когда $\frac{dx}{dt} = 0$, $x \rightarrow x_\infty$, причем $x_\infty < a$.

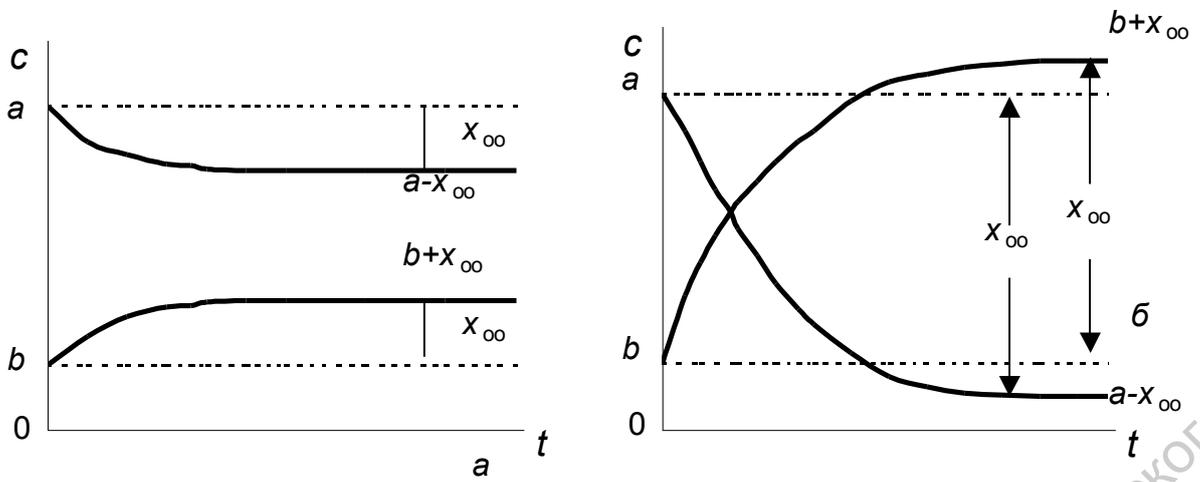


Рис.8. Кинетические кривые обратимой реакции первого порядка; $a - K_{равн} < 1$, $b - K_{равн} > 1$.

Так как в состоянии равновесия $k_1(a - x_{\infty}) - k_2(b + x_{\infty}) = 0$, то $\frac{k_1}{k_2} = \frac{b + x_{\infty}}{a - x_{\infty}} = K_{равн.}$ и $k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{x_{\infty}}{x_{\infty} - x}$, откуда $x = x_{\infty} \left(1 - e^{-\frac{k_1 + k_2}{t} t} \right)$.

Решая совместно уравнения, связывающие k_1 и k_2 , находят обе константы скорости.

Параллельные реакции

В них исходные вещества реагируют одновременно в двух или нескольких направлениях.

В простейшем случае двух реакций первого порядка $A \begin{matrix} \xrightarrow{k_1} B \\ \xrightarrow{k_2} C \end{matrix}$,

при $t=0$ исходные концентрации реагентов равны $c_A^0 = a$, $c_B^0 = 0$, $c_C^0 = 0$;

при $t \neq 0$ $c_B = x_1$, $c_C = x_2$, $c_A = (a - x)$, где $x = x_1 + x_2$.

Кинетические кривые имеют вид (рис.9.):

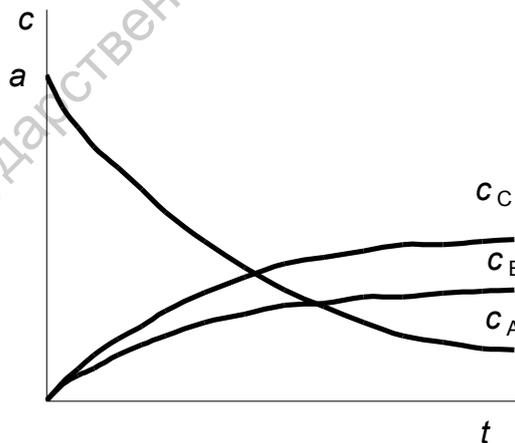


Рис.9. Кинетические кривые для двух параллельных реакций первого порядка ($k_2 > k_1$).

Дифференциальные уравнения скорости имеют вид:

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

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1(a - x) \quad \text{и} \quad \frac{dc_C}{dt} = k_2(a - x).$$

Интегральные уравнения:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}, \text{ откуда } a-x = ae^{-k_1+k_2 t},$$

$$c_B = \frac{k_1 a}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1+k_2)t}),$$

$$c_C = \frac{k_2 a}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1+k_2)t}).$$

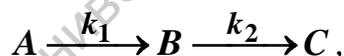
Сравнивая два последних уравнения, видим, что для параллельных реакций отношение концентраций продуктов реакции в любой момент времени равно отношению соответствующих констант скоростей:

$$\frac{c_B}{c_C} = \frac{k_1}{k_2}.$$

Решая совместно уравнения, связывающие k_1 и k_2 , находят обе константы скорости.

Последовательные реакции

Рассмотрим самый простой случай, когда последовательно протекают две необратимые реакции первого порядка



$$\text{для } t=0, c_A^0 = a, c_B^0 = 0, c_C^0 = 0,$$

$$\text{для } t \neq 0, c_A = a-x, c_B = x-y, c_C = y.$$

Вещество B является промежуточным. Его концентрация в ходе первой реакции увеличивается, а во второй – уменьшается, т.е. проходит через максимум. Концентрация вещества C после некоторого индукционного периода увеличивается и стремится к a (рис.10.)

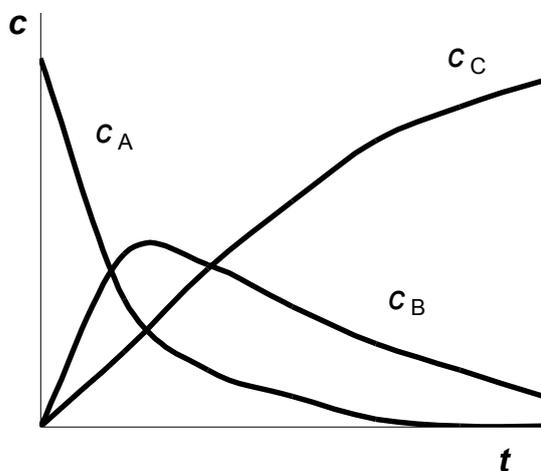


Рис.10. Кинетические кривые для двух последовательных реакций первого порядка.

Дифференциальные уравнения скорости имеют вид:

$$\begin{aligned}\frac{dc_A}{dt} &= \frac{d(a-x)}{dt} = -k_1(a-x), \\ \frac{dc_B}{dt} &= k_1(a-x) - k_2(x-y), \\ \frac{dc_C}{dt} &= k_2y.\end{aligned}$$

После их интегрирования получаем

$$\begin{aligned}a-x &= ae^{-k_1t}, \\ x-y &= \frac{k_1a}{k_2-k_1} \left(e^{-k_1t} - e^{-k_2t} \right), \\ y &= a - \frac{k_2a}{k_2-k_1} e^{-k_1t} + \frac{k_1a}{k_2-k_1} e^{-k_2t}.\end{aligned}$$

Концентрация промежуточного вещества достигает максимума при

$$t_{\max} = \frac{\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right)}{k_2 - k_1}.$$

Само значение максимальной концентрации промежуточного вещества определяется уравнением

$$(x-y)_{\max} = a \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{\frac{k_2/k_1}{1-k_2/k_1}}.$$

Величина этого максимума определяется соотношением констант k_2/k_1 . Если оно велико, т.е. $k_2 \gg k_1$, то промежуточный продукт неустойчив, не успевает накапливаться, и его концентрация в любой момент времени мала:

$$(x-y)_{\max} = a \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{-1} = a \frac{k_1}{k_2}.$$

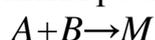
Это значит, что в любой момент времени концентрация промежуточного вещества остается постоянной (стационарной). В пределе при $k_2 \gg k_1$ концентрация $(x-y)_{\max}$ стремится к нулю, а кинетическая кривая для него почти совпадает с осью

абсцисс. Это позволяет приближенно считать, что $\frac{dc_B}{dt} \approx 0$. На этом положении

основан метод стационарных концентраций Боденштейна. Он широко применяется при вычислениях концентраций промежуточных продуктов, констант скоростей сложных реакций, а также для подтверждения предполагаемого механизма реакции.

Сопряженные реакции

Характерная особенность сопряженных реакций



(1)

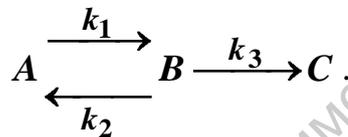


состоит в том, что реакция (1) протекает только при условии, что одновременно идет реакция (2), т.е. реакция (1) индуцируется реакцией (2). Вещество A называют актором, вещество C – индуктором, а вещество B , реагирующее с A только при наличии химической индукции, называют акцептором..

Приближенные методы химической кинетики

Для большинства сложных реакций, включающих несколько элементарных стадий, кинетические уравнения обычно настолько сложны, что их можно решить только численным интегрированием. В то же время, разные константы скорости, входящие в эти уравнения, обычно отличаются друг от друга на много порядков, что позволяет при решении кинетических уравнений использовать приближенные методы.

Рассмотрим два основных метода - метод стационарных концентраций Боденштейна и квазиравновесное приближение на примере реакции



Метод стационарных концентраций Боденштейна используется в том случае, если в ходе реакции образуются неустойчивые промежуточные вещества. Если скорость распада веществ намного превышает скорость их образования ($k_3 \gg k_1$), то концентрация веществ в любой момент времени мала, следовательно, мала и скорость ее изменения, которую приближенно принимают равной нулю. Условие стационарности ($\frac{d x - y}{dt} = 0$) позволяет выразить концентрацию промежуточных веществ через концентрацию исходных веществ и таким образом упрощать кинетические уравнения и установление механизма сложных реакций.

Для приведенной реакции дифференциальные уравнения скорости имеют вид:

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_1 c_A + k_2 c_B,$$

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B - k_3 c_B = 0,$$

$$\frac{dc_C}{dt} = k_3 c_B,$$

откуда

$$c_B = \frac{k_1 c_A}{k_2 + k_3}.$$

Скорость реакции, выраженная через концентрацию продукта (вещества C), равна:

$$\frac{dc_C}{dt} = \frac{k_1 k_3 c_A}{k_2 + k_3} = k' c_A.$$

Таким образом, мы выразили скорость реакции через концентрацию исходного вещества, установили порядок реакции (первый) и выразили k' - эффективную константу скорости через константы скорости отдельных элементарных стадий.

Квазиравновесное приближение применяют в том случае, когда одна из реакций – обратимая, причем равновесие быстро устанавливается и медленно нарушается. Для исследуемой реакции это означает, что $k_3 \ll k_2$. Тогда концентрацию промежуточного вещества В можно выразить через константу равновесия:

$$c_B = K_{\text{равн}} c_A = \frac{k_1}{k_2} c_A$$

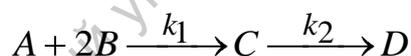
Скорость реакции равна:

$$\frac{dc_C}{dt} = k_3 c_B = \frac{k_1 k_3 c_A}{k_2}.$$

Из рассмотрения данной реакции следует, что принцип стационарных концентраций Боденштейна и квазиравновесное приближение в некотором смысле противоположны друг другу: первое приближение применимо тогда, когда промежуточное вещество распадается быстро, а второе – когда оно распадается медленно.

Рассмотрим несколько примеров применения принципа стационарных концентраций Боденштейна и квазиравновесного приближения к сложным реакциям.

Пример 1. Для реакции



выразить скорость образования продукта D, если известно, что $k_2 \gg k_1$.

Решение: $\frac{dc_D}{dt} = k_2 c_C$. Но вещество С – промежуточное вещество. При условии, что $k_2 \gg k_1$ его концентрацию можно считать стационарной, а скорость образования равной нулю:

$$\frac{dc_C}{dt} = k_1 c_A \cdot c_B^2 - k_2 c_C = 0.$$

Применение принципа Боденштейна позволяет приравнять правую часть дифференциального уравнения нулю и превратить тем самым его в алгебраическое, из которого легко найти

$$c_C = \frac{k_1 c_A \cdot c_B^2}{k_2} \text{ и } \frac{dc_D}{dt} = k_2 c_C = k_2 \frac{k_1}{k_2} c_A \cdot c_B^2 = k_1 c_A \cdot c_B^2,$$

откуда следует, что скорость последовательной реакции в целом определяется скоростью медленной стадии, она является лимитирующей.

Пример 2. Для реакции $A + 2B \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} 2C \xrightarrow{k_3} D$, доказать, что $\frac{dc_D}{dt} = k' c_A \cdot c_B^2$

Определить k' , считая c_C стационарной.

Решение:

$$\frac{dc_D}{dt} = k_3 c_C^2.$$

Для промежуточного вещества по принципу Боденштейна:

$$\frac{dc_C}{dt} = 2k_1 c_A \cdot c_B^2 - 2k_2 c_C^2 - 2k_3 c_C^2 = 0,$$

откуда

$$c_C^2 = \frac{k_1 c_A \cdot c_B^2}{k_2 + k_3} \quad \text{и} \quad \frac{dc_D}{dt} = k_3 c_C^2 = k_3 \frac{k_1}{k_2 + k_3} c_A c_B^2 = k' c_A c_B^2,$$

где $k' = k_3 \frac{k_1}{k_2 + k_3}$.

С другой стороны, предположив, что первая стадия термодинамически равновесна, концентрацию промежуточного вещества можно выразить через константу равновесия:

$$k_{\text{равн}} = \frac{c_C^2}{c_A c_B^2},$$

откуда $c_C^2 = k_{\text{равн}} c_A c_B^2$ и тогда $\frac{dc_D}{dt} = k_3 c_C^2 = k_3 k_{\text{равн}} c_A c_B^2 = k' c_A c_B^2$.

Такое приближение называется квазиравновесным.

Если $k_2 \gg k_3$, когда промежуточное вещество расходуется в большей мере за счет обратной реакции, и образование продукта D не нарушает равновесия, то в обоих случаях, т.е. методами стационарных концентраций и квазиравновесного приближения, получается одинаковое выражение

$$\frac{dc_D}{dt} = k_3 \frac{k_1}{k_2} c_A c_B^2 = k' c_A c_B^2.$$

Теоретические представления о механизме химических реакций

Задача теорий химической кинетики: теоретический расчет скорости химической реакции и ее зависимости от температуры, используя различные представления о строении реагентов и пути реакции.

Основа этого расчета: знание регулирующих параметров, а именно размера частиц, массы реагирующих частиц, энергетических характеристик молекул и знание внешних параметров системы (T, P, V).

Теория активных соударений.

Для того чтобы произошла химическая реакция, необходимо, чтобы частицы столкнулись. Скорость реакции пропорциональна общему числу двойных столкновений в единицу времени в единице объема $w=qz_{\text{общ}}$, где q – коэффициент пропорциональности.

В теории соударений используются следующие допущения:

1. частицы бесструктурны – это шары с радиусом r ;
2. в момент соударения молекулы ведут себя как упругие шары. Это значит, что в момент соударения кинетическая энергия молекул превращается в потенциальную, а после соударения потенциальная энергия превращается снова в энергию поступательного движения, причем суммарная энергия молекул до и после соударения остается постоянной, но может перераспределяться между молекулами.
3. необходимым условием для того, чтобы при столкновении произошла реакция, является достаточная энергия. Реагируют только молекулы, которые обладают энергией активации – некоторым избытком энергии по сравнению со средней энергией всех молекул, достаточным, чтобы прореагировать.

В простейшем варианте бимолекулярных реакций энергия активации определяется относительной кинетической энергией молекул вдоль линии, соединяющей их центры, т.е. рассматривается только поступательное движение частиц (кинетическая энергия вдоль линии сближения – линии, соединяющей центры сфер), а колебательная и вращательная составляющие игнорируются. Эта

энергия равна сумме двух квадратичных членов $\frac{m_A \vec{V}_{n,A}^2}{2} + \frac{m_B \vec{V}_{n,B}^2}{2}$, где $\vec{V}_{n,A}$ и $\vec{V}_{n,B}$ – нормальные составляющие скорости движения частиц А и В, соответственно.(рис.11).

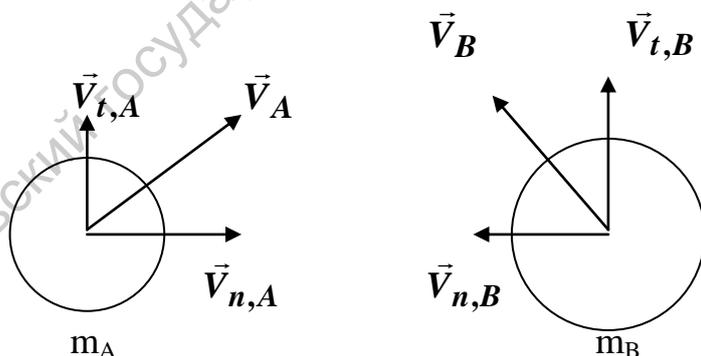


Рис.11. Схема столкновения частиц в теории активных соударений.

Столкновение частиц А и В приводит к реакции, если:

$$\frac{m_A \vec{V}_{n,A}^2}{2} + \frac{m_B \vec{V}_{n,B}^2}{2} \geq E_{\text{акт}},$$

где $E_{\text{акт}}$ – энергия активации.

4. Для молекул, энергия которых определяется двумя квадратичными членами, число двойных активных столкновений определяется соотношением:

$$z_{акт} = z_{общ} e^{-\frac{E}{k_B T}},$$

где $z_{общ}$ – общее число столкновений,
 $z_{акт}$ – число активных столкновений,

$$\frac{z_{акт}}{z_{общ}} - \text{доля активных столкновений, равная множителю Больцмана } e^{-\frac{E}{k_B T}}.$$

Он тем меньше, чем больше энергия активации.

5. Теория активных соударений предполагает, что процесс превращения исходных веществ в продукты происходит мгновенно в момент соударения активных молекул.

6.

Скорость реакции $A+B=C$ определяется выражением

$$w = -\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = Pz_{акт} = Pz_{общ} e^{-\frac{E_{акт}}{RT}},$$

где P – стерический фактор. Стерический фактор трудно предсказать теоретически, он определяется опытным путем из соотношения опытной и теоретически рассчитанной скоростей. Из опытных данных следует, что $P < 1$. В общем случае стерический фактор характеризует вероятность реакции между молекулами, энергия которых $\geq E_{акт}$. Он, как будет показано ниже, в большинстве случаев учитывает необходимость определенной ориентации реакционноспособных молекул в момент столкновения.

Общее число соударений $z_{общ} = z_0 n_A n_B$, где n_A и n_B – число молекул A и B в 1 см^3 , а z_0 – частотный фактор, равный числу соударений при $n_A = n_B = 1$.

Сравнивая два выражения для скорости реакции, получаем уравнение:

$$k = Pz_0 e^{-\frac{E_{акт}}{RT}},$$

совпадающее с уравнением Аррениуса

$$k = A e^{-\frac{E_{акт}}{RT}},$$

откуда предэкспоненциальный множитель $A = Pz_0$.

Общее число всех двойных соударений в секунду в единице объема равно:

$$z_{общ} = \underbrace{d_{эф}^2 \left[8\pi RT \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right]^{1/2}}_{z_0} n_A n_B,$$

где: M_A и M_B – молярные массы веществ A и B , $d_{эф}$ – эффективный диаметр столкновений, равный в общем случае $r_A + r_B$; при межмолекулярном отталкивании $d_{эф} < r_A + r_B$; при межмолекулярном притяжении $d_{эф} < r_A + r_B$.

При столкновении двух одинаковых частиц (например, реакция разложения йодистого водорода $2\text{HI}=\text{H}_2+\text{I}_2$) выражение для общего числа двойных столкновений модифицируется:

$$z'_{\text{общ}} = \underbrace{2d_{\text{эф}}^2 \left[\frac{\pi RT}{M_A} \right]^{1/2}}_{z'_0} n_A^2.$$

$$z'_{\text{общ}} = z'_0 n_A^2.$$

По теории соударений можно рассчитать константу скорости реакции k , зная размеры и молекулярные массы частиц.

Взаимосвязь опытной и истинной энергий активации

По теории Аррениуса энергия активации отождествляется с теплотой активации, которая определяется опытным путем ($E_{\text{оп}}$). По теории активных соударений $E_{\text{акт}} = E_{\text{оп}} - \frac{1}{2}RT$, второе слагаемое учитывает увеличение числа соударений с ростом температуры.

Недостатки теории активных соударений.

- 1) бесструктурность частиц – они рассматриваются как шары
- 2) элементарный акт рассматривается как мгновенный, в действительности это сложный процесс перераспределения связей, требующий определенного времени.

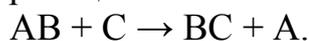
Теория активных соударений объясняет много разнообразных факторов, но вместе с тем из-за своей схематичности приводит к противоречиям с опытом. Она не объясняет влияния на скорость реакции растворителя, давления, добавок инертных газов, не позволяет сделать теоретическую оценку стерического фактора.

Теория активированного комплекса (переходного состояния)

Теория основывается на квантовых представлениях о строении молекул и химической связи. Она должна решить следующие задачи:

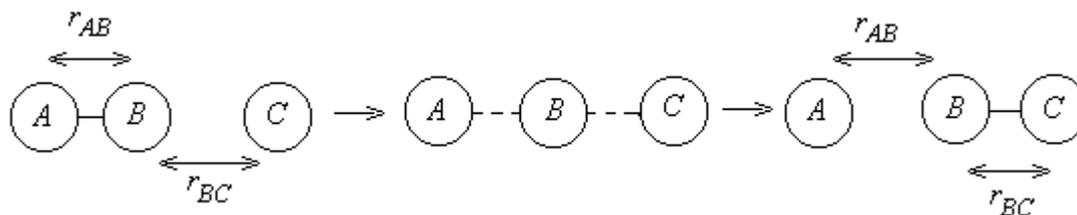
- 1) рассмотреть энергетику взаимодействия реагирующих частиц с целью определения энергии активации;
- 2) рассчитать константы скорости химической реакции при известной энергии активации.

Рассмотрим бимолекулярную реакцию

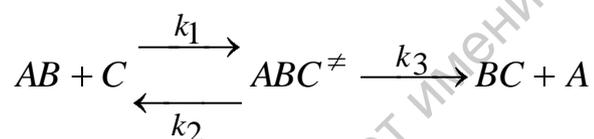


Считается, что частицы уже активированы, т.е. рассматриваем сам элементарный акт реакции, происходящий во времени. Столкновение молекул идет на одной линии, что энергетически наиболее выгодно.

При сближении активированных молекул взаимодействие между ними начинается еще до столкновения – старая связь ослабевает, но еще не разрушена, при этом одновременно образуется новая связь. Таким образом, образуется сложная квазичастица – трехатомный конгломерат – которая затем разваливается на продукты:



Этот трехатомный конгломерат называется активированным комплексом, это сложная молекула с присущими только ей свойствами и структурой. Предполагается, что активированный комплекс находится в равновесии с исходными веществами:



или, в более общем виде:



так что можно записать $K_{\text{равн}}^{\neq} = \frac{c_{ABC}}{c_{AB} \cdot c_C}$. Активированный комплекс устойчив во

всех направлениях, кроме пути реакции. Это значит, что активированный комплекс может распасться только на продукты реакции.

Путь или координата реакции – это взаимосвязанное изменение совокупности межъядерных расстояний при переходе от начальной конфигурации атомов к конечной, сопровождающееся минимальным изменением потенциальной энергии. Сечение поверхности потенциальной энергии вдоль пути реакции называется профилем пути реакции (рис. 12).

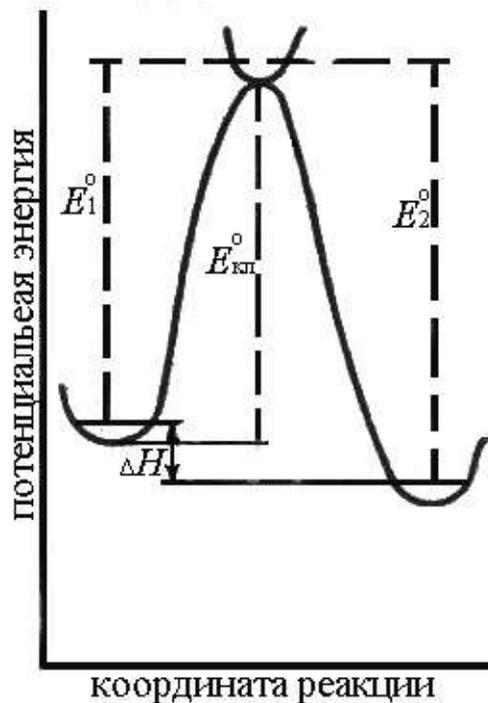


Рис.12. Энергетический профиль вдоль координаты реакции

Из хода кривой видно, что в процессе элементарного акта химического превращения система должна преодолеть потенциальный барьер, равный энергии активации. Истинная энергия активации $E_{ист}$ представляет собой разность энергий активированного комплекса и исходных молекул, отсчитанных от нулевого колебательного уровня. Ее обозначают E_0 . Область состояния вблизи потенциального барьера можно рассматривать как переходное состояние. Для большинства элементарных реакций система, достигнув области переходного состояния, неизбежно перейдет в конечное состояние, т.е. перевалит через барьер.

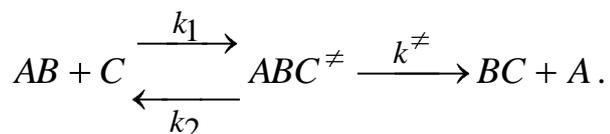
Для определения E_0 необходимо построить поверхность потенциальной энергии $U(q)$, т.е. знать зависимость потенциальной энергии от координаты реакции. Для этого необходимо решить уравнение Шредингера, что возможно только для простейших систем.

Расчет константы скорости элементарной реакции при заданной энергии активации основан на постулатах:

1. Распределение молекул по энергиям и скоростям подчиняется распределению Максвелла-Больцмана. Превращение активных комплексов в продукты реакции не нарушает этого распределения, т.е. доля активных частиц в ходе реакции не изменяется, и поэтому концентрацию активных комплексов можно вычислить из распределения Максвелла-Больцмана.
2. Реакция протекает адиабатически. Адиабатическое приближение состоит в том, что система взаимодействующих атомов делится на две подсистемы – медленную подсистему ядер и быструю подсистему электронов, которая успевает быстро, безынерционно перестроиться при изменении конфигурации ядер. Поэтому можно

рассматривать только одну поверхность потенциальной энергии для ядер, которые и должны преодолеть энергетический барьер в ходе реакции.

3. Активированный комплекс находится в равновесии с исходными веществами



Скорость реакции определяется лимитирующей стадией – развалом активированного комплекса. Её можно определить либо по закону действующих масс $w = k^\ddagger c^\ddagger$, либо как число активных комплексов, прореагировавших в единицу времени $w = \frac{c^\ddagger}{\tau}$, где c^\ddagger - концентрация активированных комплексов, а τ – время

жизни активированного комплекса. Время жизни $\tau = \frac{\text{путь}}{\text{скорость}}$. Активированный

комплекс существует не при определенном значении межъядерных расстояний, а в каком-то интервале δ , следовательно, время жизни комплекса $\tau = \frac{\delta}{\bar{V}}$, где \bar{V} -

средняя скорость движения активированного комплекса через вершину энергетического барьера (одномерная скорость). Используя приведенные выражения для средней скорости движения активного комплекса и аппарат статистической термодинамики, получаем следующее выражение для константы скорости:

$$k_{ск} = \frac{k_B T}{h} K_{равн}^\ddagger,$$

где k_B - постоянная Больцмана,

h – постоянная Планка

$K_{равн}^\ddagger$ - константа равновесия активированного комплекса, которая равна $\frac{c^\ddagger}{c_{AB} \cdot c_C}$.

В тех случаях, когда адиабатическое приближение не выполняется, и электронная подсистема преодолевает свой энергетический барьер, в выражение для $k_{ск}$ вносят трансмиссионный множитель χ , он меньше единицы:

$$k_{ск} = \chi \frac{k_B T}{h} K_{равн}^\ddagger.$$

Физический смысл трансмиссионного коэффициента состоит в том, что не всегда образованный активированный комплекс разваливается с образованием продуктов реакции, существует вероятность образования из него исходных веществ. При $\chi=1$ эффективность развала АК в продукты составляет 100%.

При термодинамическом подходе константу равновесия выражают через разность термодинамических функций активированного комплекса и исходных веществ.

Для бимолекулярной реакции в растворе константу равновесия выражают через функцию Гельмгольца образования активированного комплекса:

$$k_{ck} = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta F^\ddagger}{RT}\right) = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta U^\ddagger}{RT}\right).$$

Для бимолекулярной реакции в газовой фазе в формулу добавляется множитель RT/p_0 , необходимый для перехода от K_c^\ddagger к K_p^\ddagger :

$$k_{ck} = \frac{k_B T}{h} \frac{RT}{p_0} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) = \frac{k_B T}{h} \frac{RT}{p_0} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right).$$

Энтропийный множитель иногда интерпретируют как стерический фактор P из теории активных соударений.

Серьезным недостатком теории переходного состояния является отсутствие экспериментальных данных о строении активированного комплекса, что затрудняет ее применение. Несмотря на это, благодаря сравнительной простоте математического аппарата она является наиболее широко используемой теорией кинетики элементарных химических реакций, позволяет правильно объяснить и полуколичественно предсказать много закономерностей для кинетики химических реакций.

КАТАЛИЗ

Изменение скорости реакции под действием некоторых веществ, которые к концу реакции остаются в химически неизменном виде, называется **явлением катализа**.

Катализ бывает

- 1) положительным – под действием некоторых веществ скорость реакции увеличивается;
- 2) отрицательным – под действием некоторых веществ скорость реакции уменьшается, такие вещества называются ингибиторами;
- 3) автокатализ – катализатором являются продукты реакции;
- 4) гомогенный – катализатор и реагенты находятся в одной фазе (газ или раствор);
- 5) гетерогенный – катализатор и реагенты находятся в разных фазах;
- 6) микрогетерогенный;
- 7) ферментативный.

Принципы, лежащие в основе каталитических процессов:

- 1) катализатор принимает участие в химической реакции, образуя промежуточные продукты, но в конце реакции выделяется в химически неизменном виде. Физическое состояние катализатора, входящего в активный комплекс, может существенно изменяться, например уменьшаются размеры зерен твердого катализатора, изменится структура поверхностных слоев;

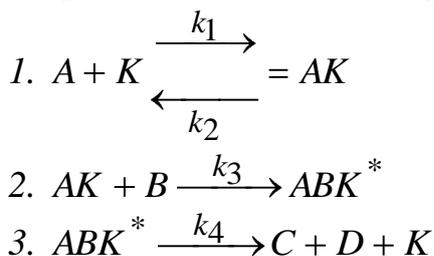
- 2) катализатор не смещает положение равновесия, а лишь увеличивает скорость прямой и обратной реакции в равной степени;
- 3) действие катализатора является специфичным (селективным);
- 4) катализатор увеличивает скорость реакции за счет уменьшения $E_{ак}$, ведет реакцию по пути с меньшим энергетическим барьером.

Гомогенный катализ

Рассмотрим схему реакции, протекающей без катализатора:



В присутствии катализатора реакция протекает в несколько стадий:



Применение метода стационарных концентраций Боденштейна к этой схеме (при условии $k_3 \gg k_1$) позволяет выразить скорость образования продуктов через концентрации реагентов и катализатора:

$$w = \frac{dc_C}{dt} = \frac{k_1 k_3 c_A c_B}{k_2 + k_3 c_B} c_K$$

Это уравнение лежит в основе кинетики гомогенных каталитических реакций. Из уравнения видно, что скорость процесса прямопропорциональна концентрации катализатора, исключение составляют лишь случаи, когда катализатор находится в большом избытке, в результате чего скорость процесса лимитируется не кинетическими, а физическими закономерностями, например, диффузией растворенного вещества к катализатору.

Энергетический профиль каталитической реакции представлен на рис.13. Энергия активации каталитической реакции называется кажущейся, если она рассчитывается от энергии исходных реагентов до энергии активированного комплекса их с катализатором ABK^* ; энергия активации называется истинной при расчете ее от нулевого уровня промежуточных веществ, образованных катализатором с исходными реагентами.

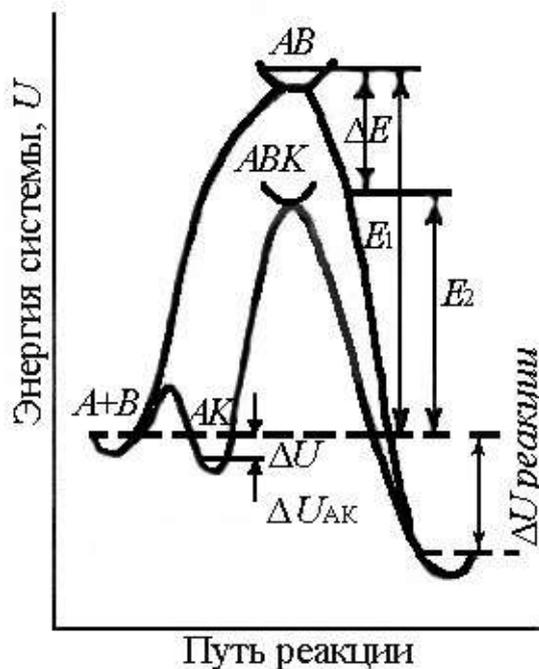


Рис.13. Энергетические профили реакций с катализатором и без него. E_1 – энергия активации некаталитической реакции, E_2 – каталитической реакции

Гетерогенный катализ (реакции происходят на границе раздела фаз).

Гетерогенный катализ состоит из следующих стадий:

1. массоперенос реагентов к катализатору;
2. абсорбция – образование абсорбированного комплекса между реагентом и катализатором;
3. каталитическая реакция – образование продукта в основном адсорбированном состоянии;
4. десорбция продукта;
5. внутренний массоперенос (изнутри катализатора);
6. внешний массоперенос (из области реакции).

Энергетический профиль гетерогенной каталитической реакции представлен на рис. 14.

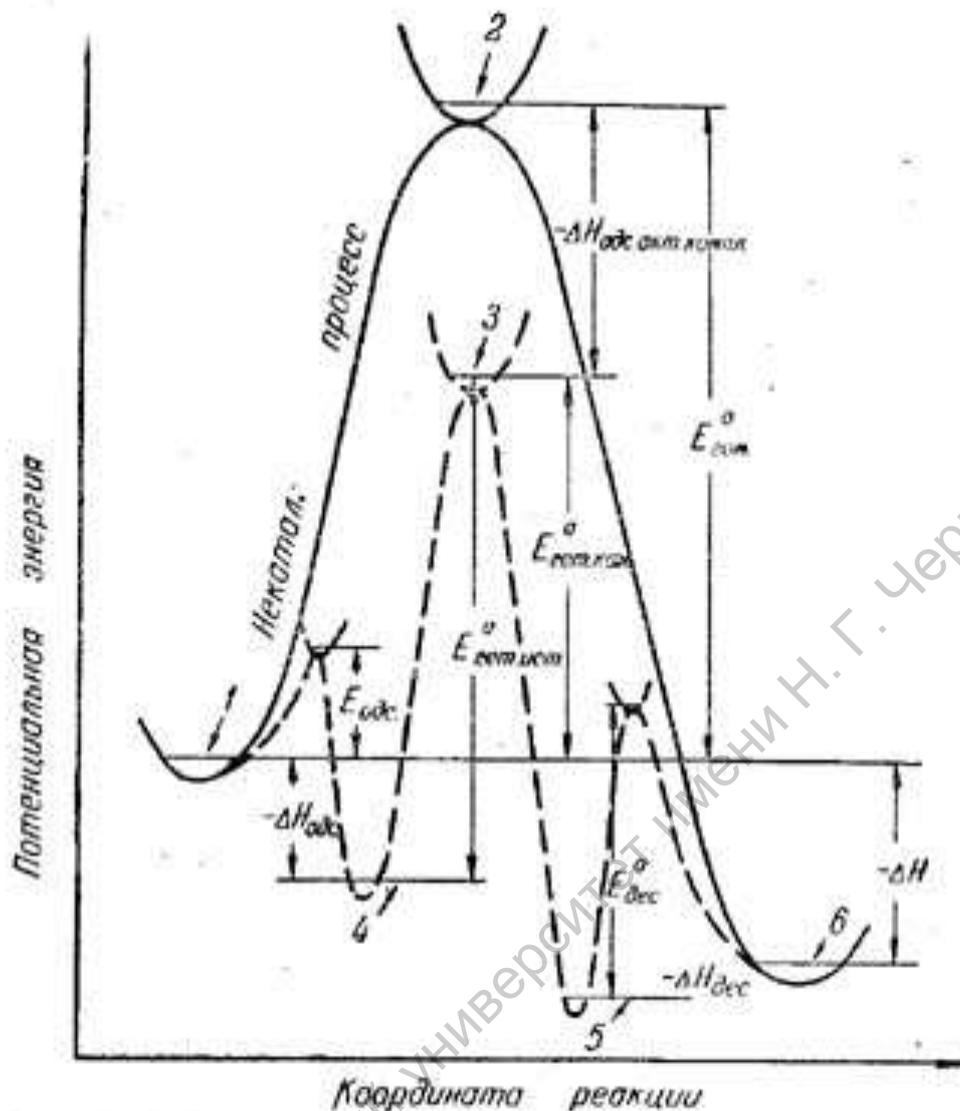
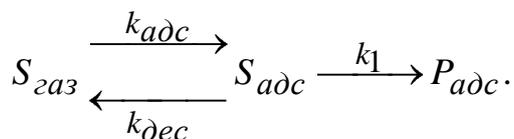


Рис.14. Сравнение профилей пути некаталитической гомогенной и каталитической гетерогенной реакций: 1 – исходные вещества; 2 – гомогенный активный комплекс; 3 – адсорбированный активный комплекс; 4 – адсорбированные исходные вещества; 5 адсорбированные продукты реакции; 6 – конечные продукты

Общая скорость каталитической реакции определяется скоростью самой медленной из этих стадий.

Если не рассматривать диффузию и считать, что равновесие адсорбция = десорбция устанавливается быстро, то скорость каталитической реакции определяется скоростью реакции в адсорбционном слое, где роль реагента играют свободные адсорбционные центры. Простейший механизм гетерогенного катализа описывается схемой:



Для придания катализаторам большей избирательности, повышения их термической стойкости, механической прочности и активности их часто применяют в форме многокомпонентных систем: смешанных, на носителях, промотированных

катализаторов. *Промоторами* называются вещества, которые не обладают каталитическими свойствами, но добавление которых к катализатору значительно увеличивает его активность. Промоторы либо стабилизируют активную фазу катализатора (структурообразующее промотирование), либо изменяют строение и состав активной фазы. Их роль, вероятно сводится к синтезу на поверхности катализатора центров новой химической природы (модифицирующее промотирование).

Вещества, понижающие активность катализатора, называются *каталитическими ядами*.

Активность катализаторов оценивают либо количеством вещества (в молях), реагирующих в единицу времени под воздействием единицы массы катализатора, или количеством вещества (в молях), реагирующих в единицу времени под воздействием единицы поверхности катализатора.

В ранних исследованиях предполагалось, что поверхность катализатора энергетически однородна (Лэнгмюр). В дальнейшем была экспериментально доказана адсорбционная неоднородность поверхности. Возникло представление о том, что каталитически активны только определенные участки поверхности, на которых имеются адсорбционные центры. Здесь вещество способно образовать активное для протекания данного каталитического процесса промежуточное поверхностное соединения, благодаря чему понижается энергия активации реакции.

Существует несколько общих теорий гетерогенного катализа, различающихся во взглядах на природу поверхностных соединений и на природу активных мест поверхности катализатора.

По теории *Тейлора* активными каталитическими центрами являются поверхностные атомы кристаллической решетки, обладающие большим уровнем энергии по сравнению с другими атомами. Различные по природе нарушения стехиометрии кристаллов увеличивают адсорбционную поверхность и число адсорбционных и каталитических центров.

Мультиплетная теория Баландина А.А. основана на принципах *геометрического* и *энергетического* соответствия.

При адсорбции реагирующих молекул на активном центре образуется мультиплетный комплекс, благодаря этому перераспределяются связи, и образуются продукты реакции.

Активный центр катализатора, представляющий собой совокупность определенного числа атомов на его поверхности, должен по расположению и по расстоянию между атомами соответствовать геометрической структуре реагирующей молекулы (принцип геометрического (структурного) соответствия). Кроме этого энергетический уровень мультиплетного комплекса должен быть расположен приблизительно посередине между энергетическими уровнями исходных молекул и продуктов реакции, а энергии активации его образования и распада должны быть минимальными (принцип энергетического соответствия).

Теория активных ансамблей Кобзева Н.И. предполагает, что активными центрами служат атомы, беспорядочно расположенные на поверхности кристаллического тела (аморфная фаза). Теория применима для адсорбционных катализаторов, когда на поверхности носителя находится небольшое число атомов металла, обычно менее 1% того количества, которое требуется для заполнения всей поверхности мономолекулярным слоем этого материала. Твердое кристаллическое

тело (носитель) состоит из большого числа микроскопических участков – блоков или областей миграции, разделенных геометрическими и энергетическими барьерами. Поэтому атомы металла могут перемещаться внутри этих областей миграции, но переход из одной области в другую затруднен. Каталитическое действие проявляют только ансамбли с определенным числом атомов металла внутри области миграции. Такие ансамбли получили название *активных ансамблей*. Для каждого процесса активным центром является ансамбль из определенного числа атомов катализатора.

В последнее время выполнено много работ, посвященных зависимости каталитической активности от электронного строения реагирующей молекулы и катализатора. *Электронная теория* катализа основывается на квантово-механической зонной теории твердого тела.

Ферментативный катализ

Ферментативными реакциями называются такие химические процессы в биологических системах, скорость которых регулируется веществами биологического происхождения. Это белковые молекулы, называемые *ферментами* или *энзимами*. Этот тип катализаторов играет исключительно важную роль при обмене веществ в организме (от одноклеточных до высших растений и животных), незаменимы они и в пищевой промышленности: все процессы брожения являются ферментативными реакциями. Выделения ферментов в особый класс катализаторов обусловлен особыми свойствами этих веществ.

Ферменты обладают высокой специфичностью и эффективностью действия. По своей каталитической активности биологические катализаторы в тысячи раз превышают неорганические. Специфичность действия связана с особенностями структуры фермента и субстрата. Одни части каталитической системы выполняют функции, главным образом связанные с пространственной организацией системы, другие в этой организационной системе осуществляют собственно катализ. Т.е., как и при неферментативном катализе, в каталитической реакции участвует не вся белковая молекула в целом, а лишь определенные ее участки – активные центры фермента. Биологические катализаторы образуются и разрушаются в процессе жизнедеятельности организма.

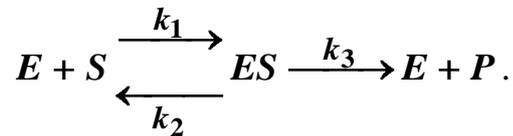
Задачи разрушения и создания различных клеточных структур обычно реализуются совокупностью ферментов, вызывающих разложение, перенос атомов или групп, перестройку молекул и разнообразные процессы окисления. По характеру катализируемых реакций ферменты разделяются на три большие группы

1. Гидролазы – ферменты, катализирующие гидролиз – расщепляют пептидные связи в белках и пептидах
2. Ферменты, переносящие в биологических объектах различные группы атомов, а также водород. Разнообразие продуктов синтеза связано с функциями ферментов этой группы.
3. Ферменты, катализирующие многие реакции в процессе обмена веществ, например: в реакциях перестройки молекулы в которых не изменяется количественный состав молекулы, но возникают новые функциональные группы; в реакциях с разрывом связей между атомами углерода.

В настоящее время известно более двух тысяч ферментов, причем около 150 ферментов выделено в кристаллической форме.

Субстрат – это химическое вещество, скорость превращения которого в продукт регулируется ферментом.

Простейшая схема ферментативного катализа включает обратимое образование промежуточного комплекса фермента (E) с реагирующим веществом (субстратом S) и разрушение этого комплекса с образованием продуктов реакции (P):



Это типичный пример последовательной реакции. Применение к ней метода стационарных концентраций Боденштейна (при условии, что $k_3 \gg k_1$) с учетом уравнения материального баланса $[E] = [E_0] - [ES]$ (индекс «0» означает начальную концентрацию) дает уравнение *Михаэлиса-Ментен*, в котором скорость образования продукта выражена через начальную концентрацию фермента и текущую концентрацию субстрата:

$$w = \frac{dP}{dt} = \frac{w_{\max} [S]}{K_M + [S]}$$

где $w_{\max} = k_2[E_0]$ – максимальная скорость реакции (при бесконечно большой концентрации субстрата);

$K_M = \frac{k_3 + k_2}{k_1}$ – это *константа Михаэлиса*. Она равна концентрации субстрата, при

которой скорость реакции равна половине максимальной скорости. Константа Михаэлиса характеризует специфичность фермента по отношению к субстрату (чем меньше, тем специфичнее) Типичные значения K_M от 10^{-6} до 10^{-1} моль/л. Константу скорости k_3 иногда называют *числом оборотов* фермента. Она равна числу молекул субстрата, которые превращаются на активном центре фермента в единицу времени. Предел ее колебаний составляет от 10 до 10^8 мин⁻¹.

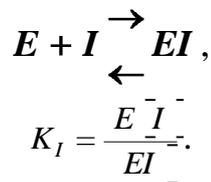
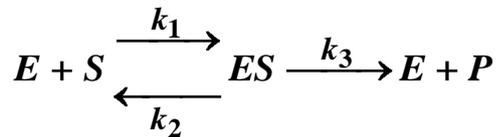
Уравнение Михаэлиса можно записать в линейных координатах:

$$\frac{1}{w} = \frac{1}{w_{\max}} + \frac{K_M}{w_{\max}} \frac{1}{[S]}.$$

Для определения параметров уравнения K_M и w_{\max} проводят серию измерений начальной скорости реакции от начальной концентрации субстрата и представляют экспериментальные данные в координатах $1/w_0 - 1/[S_0]$.

Иногда течение ферментативной реакции осложняется присутствием ингибиторов – веществ, способных образовывать комплексы с ферментом или фермент-субстратным комплексом. Различают *конкурентное*, *неконкурентное* и *смешанное* ингибирование.

При конкурентном механизме ингибитор (I) конкурирует с субстратом за активные участки фермента. Простейшая кинетическая схема данного процесса имеет вид:



Применение квазистационарного приближения к комплексу ES и квазиравновесного приближения к комплексу EI с учетом уравнений материального баланса

$$[E] + [ES] + [EI] = [E]_0$$

$$[I] \approx [I]_0$$

дает для скорости реакции следующее уравнение

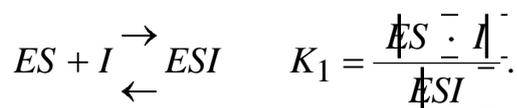
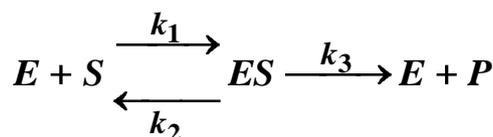
$$w = \frac{dP}{dt} = \frac{w_{\max} S}{K_{M_{eff}} + S},$$

где эффективная константа Михаэлиса связана с исходной концентрацией ингибитора:

$$K_{M_{eff}} = \frac{k_3 + k_2}{k_1} \cdot \left(1 + \frac{[I]_0}{K_I}\right) = K_M \left(1 + \frac{[I]_0}{K_I}\right).$$

Величин $K_I = \frac{[E][I]}{[EI]}$ представляет собой константу диссоциации комплекса фермента с ингибитором и называется константой ингибирования. Таким образом, при конкурентном ингибировании увеличивается константа Михаэлиса, а максимальная скорость ферментативной реакции остается неизменной.

При неконкурентном механизме ингибитор обратимо связывает как фермент, так и промежуточный комплекс фермента с субстратом. Простейшая кинетическая схема данного процесса имеет вид:



Предполагается, что константы диссоциации комплексов EI и ESI одинаковы. Применение квазистационарного приближения к комплексу ES и квазиравновесного приближения к комплексам EI и ESI с учетом уравнений материального баланса

$$E^- + ES^- + EI^- + ESI^- = E_0^-$$

$$I^- \approx I_0^-$$

дает для скорости реакции следующее уравнение

$$w = \frac{dP^-}{dt} = \frac{w_{\max \text{ eff}} S^-}{K_M + S^-},$$

где эффективная максимальная скорость связана с начальной концентрацией ингибитора выражением:

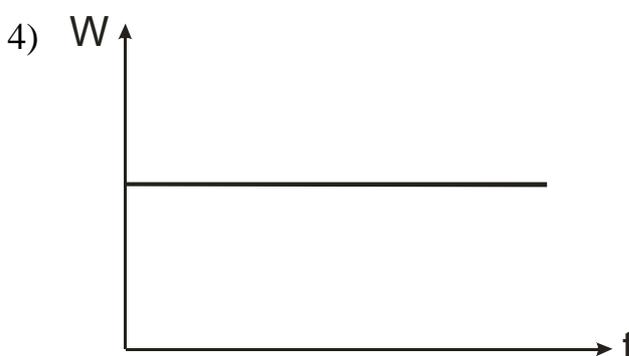
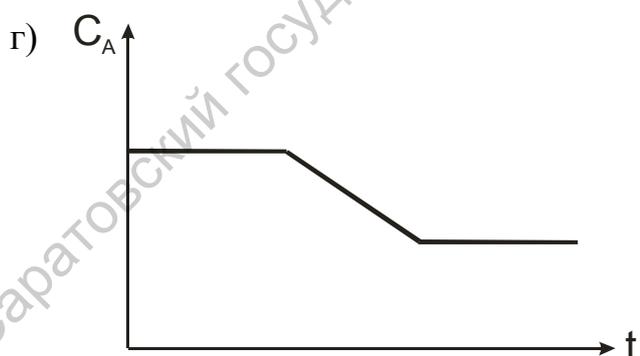
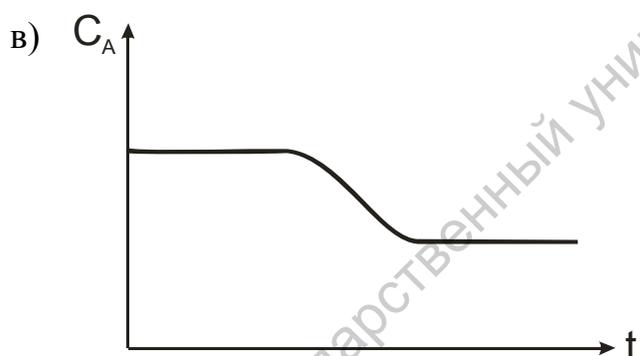
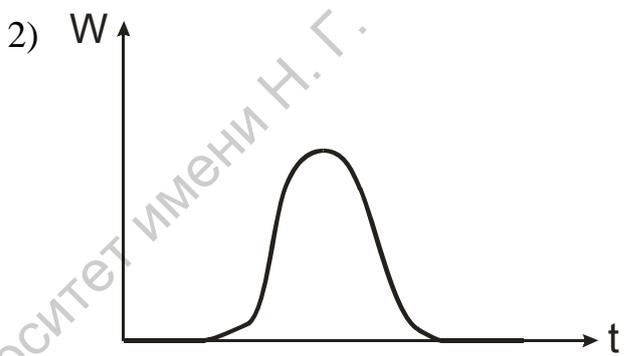
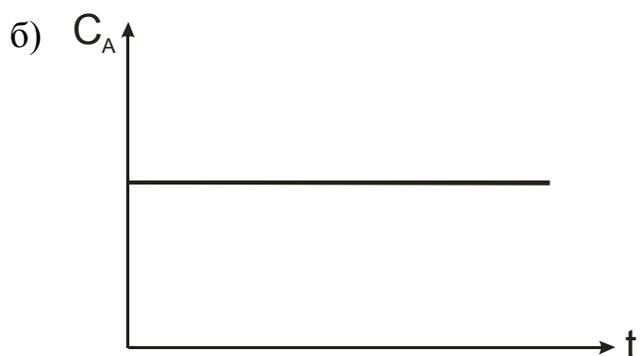
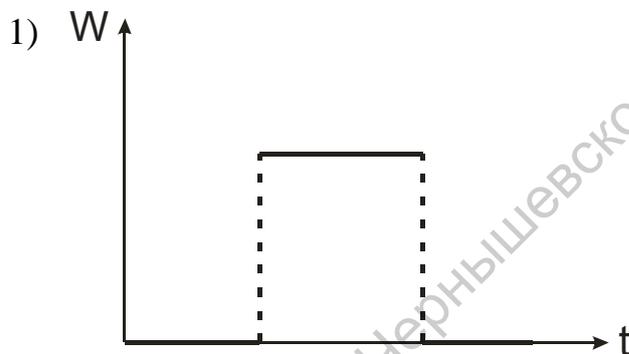
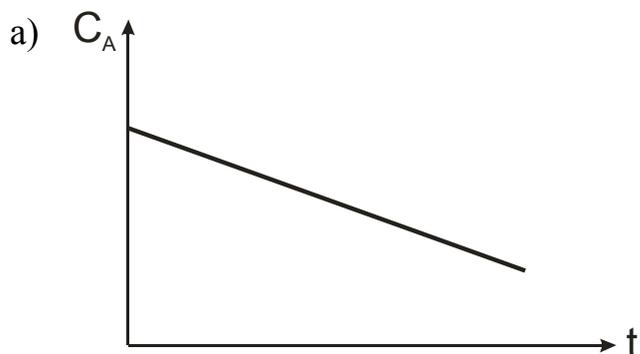
$$w_{\max \text{ eff}} = \frac{k_3 E_0^-}{1 + \frac{I_0^-}{K_1}} = \frac{w_{\max}}{1 + \frac{I_0^-}{K_1}}.$$

При неконкурентном ингибировании максимальная скорость реакции уменьшается, а константа Михаэлиса остается неизменной.

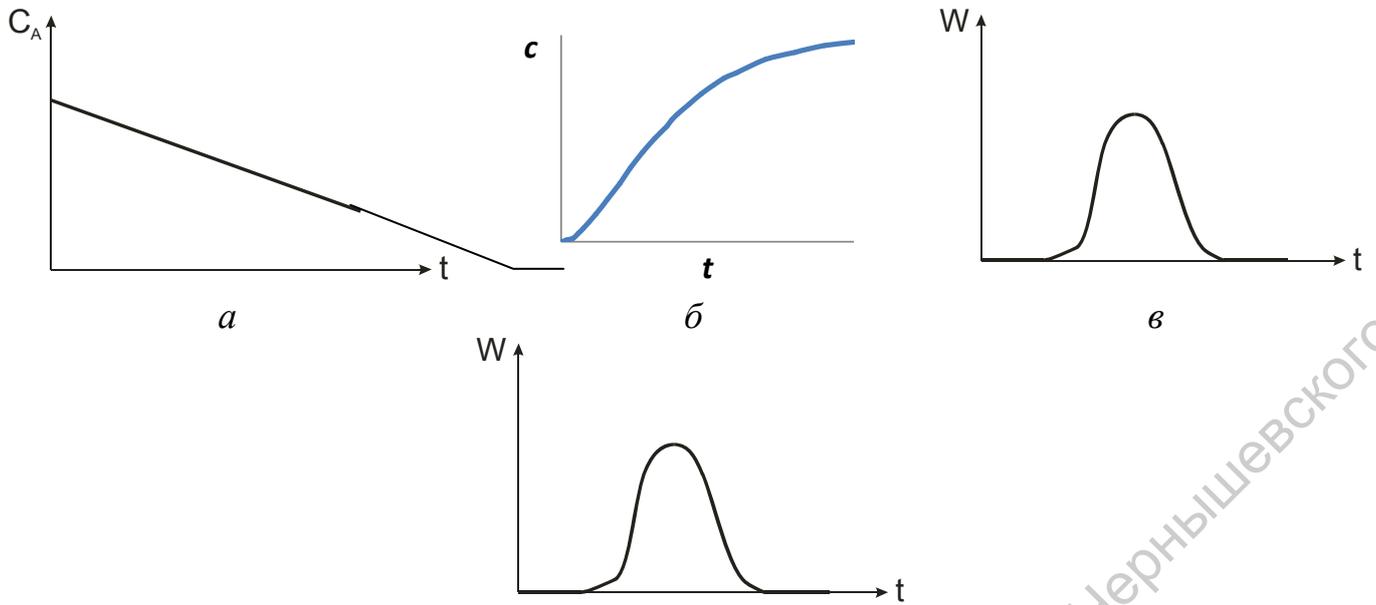
Смешанное ингибирование описывается более сложными кинетическими схемами. При смешанном ингибировании изменяются и константа Михаэлиса, и максимальная скорость ферментативной реакции.

Тестовые задания
1 подгруппа

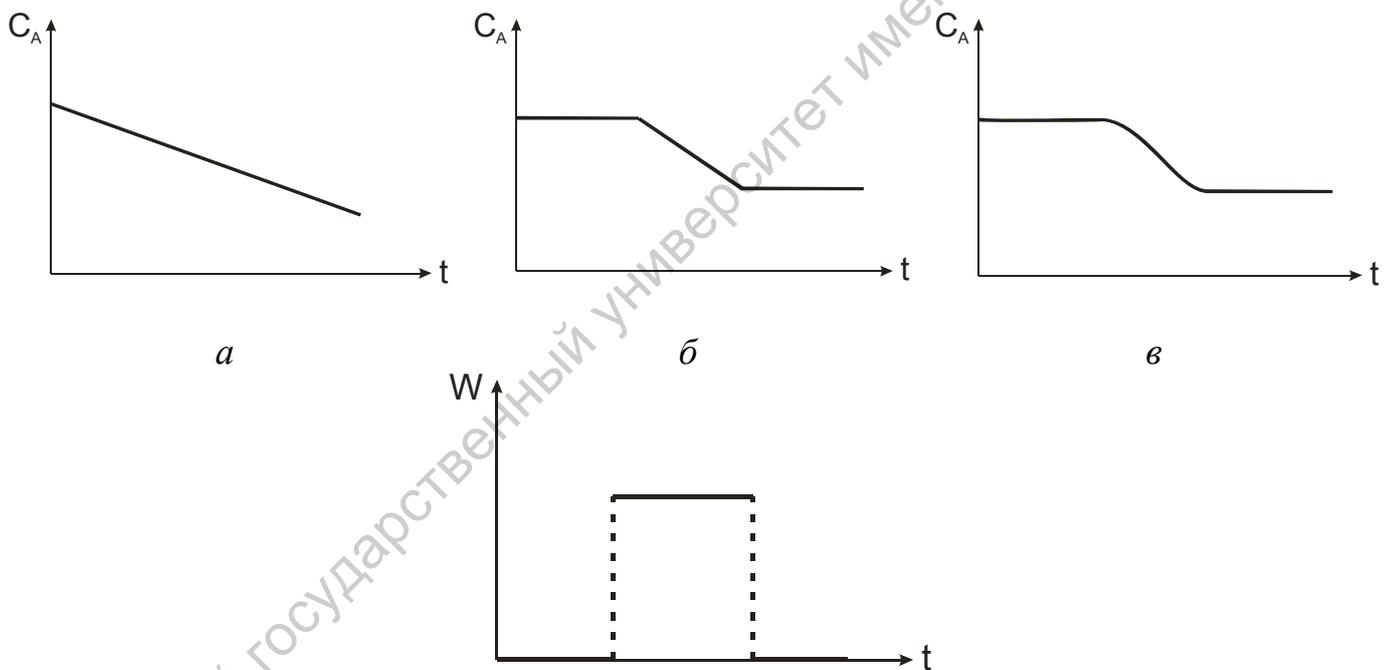
1. Соответствие зависимости истинной скорости реакции «W» от времени «t» характеру кинетических кривых (а, б, в, г) для исходного реагента «А».



2. Укажите, какой из кинетических кривых соответствует приведенная зависимость скорости реакции от времени.



3. Укажите, какой из кинетических кривых соответствует приведенная зависимость скорости реакции от времени.



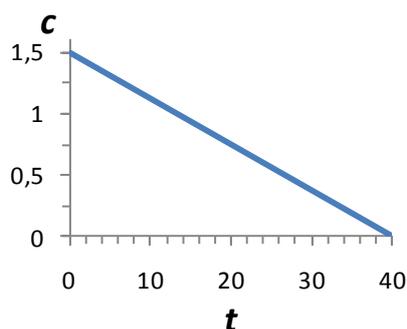
2 подгруппа (линейные координаты)

1. Угловые коэффициенты наклона кинетических кривых в линейных координатах позволяют определить:

- 1) константу скорости;
- 2) энергию активации;
- 3) порядок реакции.

Ответ: 1

2. Определите константу скорости реакции, для которой кинетическая кривая имеет вид:



Ответ введите числом с точностью до десятитысячных

3. Соответствие кинетических кривых, представленных в линейных координатах определённому порядку реакции:

- | | |
|--|--|
| а) 0 | 1) $\frac{1}{(a-x)^2} \longleftrightarrow t$ |
| б) 1 | 2) $\frac{1}{(a-x)} \longleftrightarrow t$ |
| в) 2 (разные концентрации реагентов А и В) | 3) $\ln(a-x) \longleftrightarrow t$ |
| г) 3 (равные концентрации реагентов А, В, С) | 4) $(a-x) \longleftrightarrow t$ |
| д) 2 (равные концентрации реагентов А, В) | 5) $\ln \frac{a-x}{b-x} \longleftrightarrow t$ |

a – исходная концентрация реагента А

t – время от начала реакции

x – убыль реагента «А» к моменту времени «t»

4. Укажите интегральные кинетические уравнения необратимой реакции первого порядка

1) $c = c_0 - kt$	4) $c = c_0 + kt$
2) $\ln c = \ln c_0 - kt$	5) $\frac{1}{c^2} = \frac{1}{c_0^2} + 2kt$
3) $\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + kt$	6) $c = c_0 e^{-kt}$

3 подгруппа (дифференциальные уравнения скорости)

1. Для реакции вида: « $2A + B \xrightarrow{k} D$ » скорость реакции « $W = \frac{dD}{dt}$ » в зависимости от исходных концентраций реагентов « a », « b » и убыли концентрации « x » к моменту времени « t » соответствует уравнениям:

$$1) W = k(a-x)^2 \left(b - \frac{x}{2} \right)$$

$$2) W = k(a-2x)^2 - x$$

$$3) W = k(a-x)^2 - x$$

$$4) W = 2k(a-x)^2$$

2. Для реакции $A + B \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} 2C$ скорость по реагенту А может быть выражена уравнениями:

$$а) -\frac{d(a-x)}{dt} = k_1(a-x)(b-x) - k_2[2(c+x)]^2 \quad б) -\frac{d(a-x)}{dt} = k_1(a-x)(b-x) - k_2(c+2x)$$

$$в) -\frac{d(a-x)}{dt} = k_1\left(a - \frac{x}{2}\right)\left(b - \frac{x}{2}\right) - k_2(c+x)^2 \quad г) -\frac{d(a-x)}{dt} = k_1\left(a - \frac{x}{2}\right)\left(b - \frac{x}{2}\right) - k_2[2(c+x)]^2$$

3. Для реакции $2A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B + C$ скорость по реагенту А может быть выражена уравнениями:

$$а) -\frac{d(a-x)}{dt} = 2k_1[2(a-x)]^2 - 2k_2(b+x)(c+x)$$

$$б) -\frac{d(a-x)}{dt} = 2k_1(a-2x)^2 - 2k_2(b+x)(c+x)$$

$$в) -\frac{d(a-x)}{dt} = 2k_1(a-x)^2 - k_2(b+x)(c+x)$$

4. Для реакции $A + B \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} 2C$ скорость по реагенту А может быть выражена уравнениями:

$$а) -\frac{d(a-x)}{dt} = k_1(a-x)(b-x) - k_2[2(c+x)]^2 \quad б) -\frac{d(a-x)}{dt} = k_1(a-x)(b-x) - k_2(c+2x)$$

$$в) -\frac{d(a-x)}{dt} = k_1\left(a - \frac{x}{2}\right)\left(b - \frac{x}{2}\right) - k_2(c+x)^2 \quad г) -\frac{d(a-x)}{dt} = k_1\left(a - \frac{x}{2}\right)\left(b - \frac{x}{2}\right) - k_2[2(c+x)]^2$$

5. Для реакции вида: $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} 2B + C$ скорость реакции по реагенту А может быть

выражена уравнениями:

- а) $-\frac{d(a-x)}{dt} = k_1(a-x) - k_2[2(b+x)]$
 б) $-\frac{d(a-x)}{dt} = k_1(a-x) - k_2[2x]^2(c+x)$
 в) $-\frac{d(a-x)}{dt} = k_1(a-x) - k_2[2(b+x)]^2(c+x)$

6. Кинетической схеме процесса $A + B \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} 2C \xrightarrow{k_3} D$ соответствует

дифференциальное уравнение скорости по реагенту С.

1) $\frac{dc_C}{dt} = k_1c_Ac_B - k_2c_C^2 - k_3c_C^2$; 2) $\frac{dc_C}{dt} = k_1c_Ac_B - 2k_2c_C^2 - k_3c_C^2$; 3)

$\frac{dc_C}{dt} = 2k_1c_Ac_B - 2k_2c_C^2 - 2k_3c_C^2$

7. С помощью каких из записанных уравнений можно определить скорость

реакции $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} 2B$:

- а) $-\frac{d(a-x)}{dt} = k_1(a-x) - k_2[2(b+x)]^2$
 б) $-\frac{d(a-x)}{dt} = k_1(a - \frac{x}{2}) - k_2(b+x)^2$
 в) $-\frac{d(a-x)}{dt} = k_1(a-x) - 2k_2(b+2x)^2$

8. Кинетической схеме процесса $A_1 + A_2 \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B \xrightarrow{k_3} C$ соответствует

дифференциальное уравнение скорости по реагенту «В»:

1) $\frac{dC_B}{dt} = k_1C_{A_1} \cdot C_{A_2} - k_2C_B - k_3C_B$;

2) $\frac{dC_B}{dt} = k_1C_{A_1} \cdot C_{A_2}$;

3) $\frac{dC_B}{dt} = k_3C_B$;

4) $\frac{dC_B}{dt} = k_1C_{A_1} \cdot C_{A_2} + k_2C_B + k_3C_B$

4 подгруппа (задачи)

1. В реакции 2-го порядка омыления эфира $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ щёлочью при одинаковой исходной концентрации реагентов ($C^0=10^{-2}\text{M}$) через 10 мин прореагировало 20% эфира, что соответствует константе скорости:

- 1) $2,0 \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{мин}}$; 2) $1,5 \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{мин}}$; 3) $1,0 \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{мин}}$; 4) $2,5 \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{мин}}$;

2. Период полупревращения исходного вещества в односторонней гомогенной реакции второго порядка вида $2A \rightarrow \text{продукты}$ в первом опыте составил 30 минут. Определите период полупревращения (в минутах) во втором опыте при той же температуре, в котором исходная концентрация A была увеличена в 2 раза по сравнению с первым опытом

3. Получена зависимость $\lg w = -4.605 - 1.97 \lg a$. Чему равны константа скорости и порядок реакции?

4. Определите порядок реакции по уравнению $\lg \tau_{1/2} = \text{const} - 2 \lg a$. Ответ введите числом

5. Для реакции типа $2A + B \xrightarrow{k} \text{продукт}$ были получены опытные значения начальных скоростей в зависимости от начальных концентраций реагентов. Определите порядок реакции по каждому реагенту.

Опыт	c_A^0, M	c_B^0, M	$w_0, \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}}$
1	0,1	0,1	0,25
2	0,2	0,1	0,50
3	0,1	0,2	0,25

6. При изучении газофазной реакции $2\text{NO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ проведены три опыта при постоянной температуре. Определите частные порядки реакции по NO и H_2 . Ответ введите числами в порядке упоминания через запятую.

Опыт	$[\text{NO}]_0, \text{M}$	$[\text{H}_2]_0, \text{M}$	$\omega_0, \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{мин}}$
1	0.60	0.37	0.18
2	1.20	0.37	0.72
3	1.20	0.74	1.44

5 подгруппа (порядок реакции)

1. Соответствие порядка реакции «n» времени полупревращения $\tau_{1/2}$:

а)	$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$	1)	$n = 3$
б)	$\tau_{1/2} = \frac{1}{a \cdot k}$	2)	$n = 0$
в)	$\tau_{1/2} = \frac{3}{2a^2k}$	3)	$n = 2$
г)	$\tau_{1/2} = \frac{a}{2k}$	4)	$n = 1$

2. Какому порядку реакции соответствуют следующие выражения:

а) $\tau_{1/2} = \text{const} \cdot a^{3/2}$; б) $\tau_{1/2} = \frac{a}{2k}$; в) $\tau_{1/2} = \text{const} \cdot \sqrt{a}$.

Ответ введите числами через запятую

3. Какому наклону линейной зависимости отвечают порядки реакций, представленных зависимостями:

1) $\tau_{1/2} = \frac{a}{2k}$; 2) $\tau_{1/2} = \text{const} \cdot a^{2.5}$; 3) $\tau_{1/2} = \frac{\text{const}}{\sqrt{a}}$; 4) $\tau_{1/2} = \frac{\text{const}}{a^{1/3}}$.

4. Какому порядку реакции соответствуют следующие выражения:

а) $\tau_{1/2} = \frac{\text{const}}{a^{3/2}}$; б) $\tau_{1/2} = \frac{\text{const}}{a^2}$; в) $\tau_{1/2} = \text{const} \cdot a^2$.

6 подгруппа (размерность константы скорости)

1. Определите размерность константы скорости, если порядок реакции равен $n = 0.5$.

2. Определите порядок реакции, если размерность константы скорости а) $\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{мин}}$

и б) $\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{мин}}$.

3. Определите размерность константы скорости, если порядок реакции равен $n = -1.5$.

4. Определите размерность константы скорости, если порядок реакции равен $n = 2.5$.

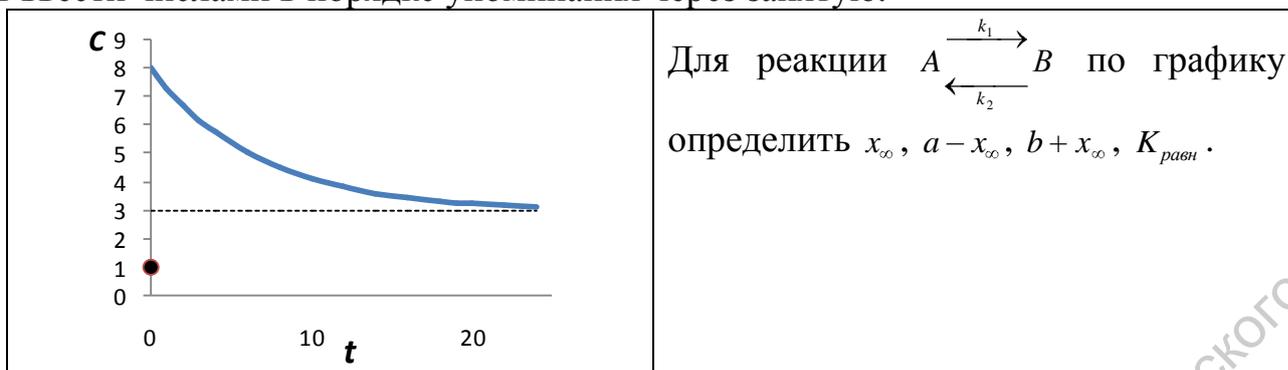
5. Определите размерность константы скорости, если порядок реакции равен $n = -2.5$.

7 подгруппа (графики обратимых реакций)

1. Для параллельной реакции 1-го порядка $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$ по графику определить x_{∞} ,

$a - x_{\infty}$, $b + x_{\infty}$, $K_{\text{равн}}$.

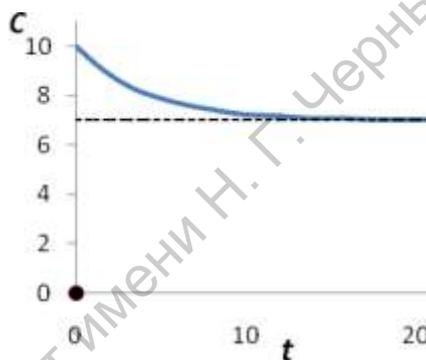
Ответ ввести числами в порядке упоминания через запятую.



2.

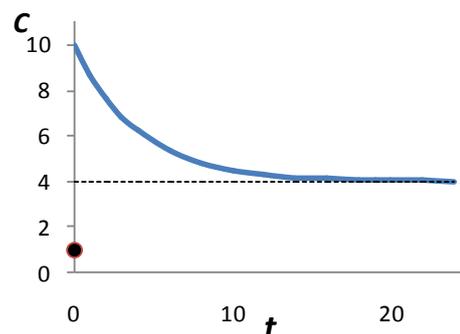
Для реакции $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$ по графику определить x_{∞} , $a - x_{\infty}$, $b + x_{\infty}$, $K_{равн}$.

Ответ ввести числами в порядке упоминания через запятую



3.

Для реакции $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$ по графику определить x_{∞} , $a - x_{\infty}$, $b + x_{\infty}$, $K_{равн}$. Ответ ввести числами в порядке упоминания через запятую



8 подгруппа (кинетические уравнения сложных реакций)

1. Обратимой реакции первого порядка $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$ соответствует уравнение:

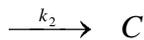
а) $k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$; б) $k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{A}{A-x}$; в) $k_1 + k_2 = \frac{1}{t(b-a)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$. г

2. Для определения k_1 и k_2 обратимой реакции $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$, где $b \neq 0$, необходимы уравнения:

а) $k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$; б) $k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{A}{A-x}$; в) $k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{x_{\infty}}{x_{\infty}-x}$; г) $\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_A}{C_B}$; д) $\frac{k_1}{k_2} = \frac{x_{\infty}}{a-x_{\infty}}$;

е) $\frac{k_1}{k_2} = \frac{b+x_{\infty}}{a-x_{\infty}}$.

3. Для определения k_1 и k_2 реакции $A \xrightarrow{k_1} B$ необходимы уравнения:

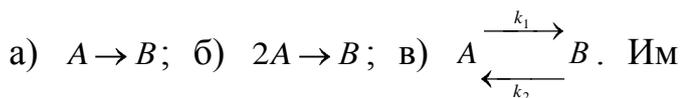


а) $k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{A}{A-x}$; б) $k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$; в) $k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{x_\infty}{x_\infty - x}$; г) $\frac{k_1}{k_2} = K_{равн}$; д)

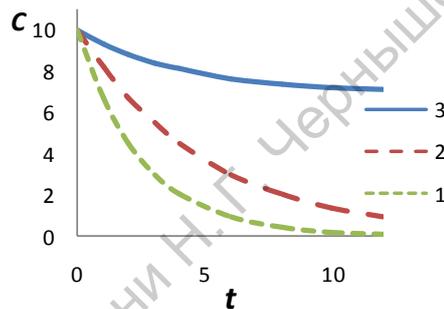
$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_B}{C_C}$; е) $\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_C}{C_B}$.

4.

Имеются три реакции с близкими по величине константами:



соответствуют кинетические кривые



9 подгруппа

1. При возрастании температуры на 30° , при условии, что температурный коэффициент Вант-Гоффа γ равен 3 скорость реакции увеличится:

- 1) в 3 раза;
- 2) в 9 раз;
- 3) в 27 раз.

2. Угловой коэффициент наклона уравнения Аррениуса вида: $\ln k = A - \frac{B}{T}$

позволяет определить:

- 1) порядок реакции;
- 2) энергию активации;
- 3) тепловой эффект химической реакции.

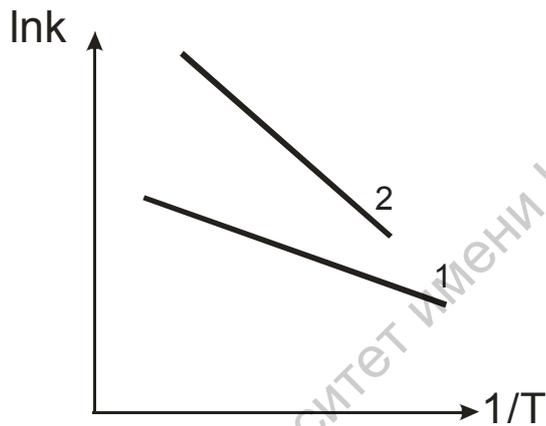
3. С наименьшей энергией активации протекает процесс:

- 1) рекомбинации радикалов;
- 2) массопереноса реагента к катализатору;

3) кинетической стадии химического процесса.

4. Какие экспериментальные данные необходимы для определения параметров уравнения Аррениуса $k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$ A и E_a .

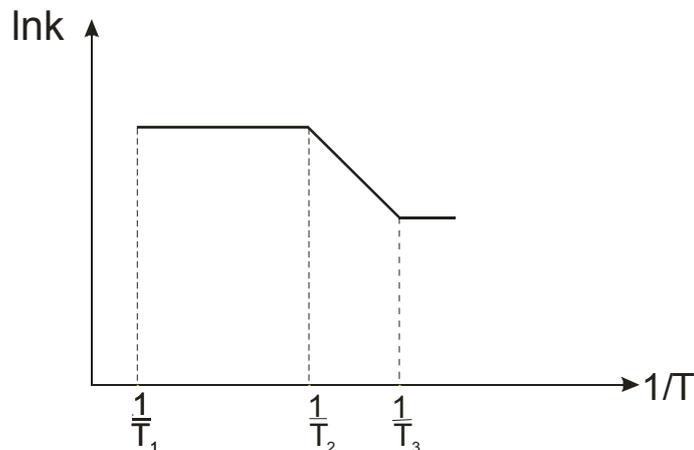
5. Исходя из графика зависимости логарифма константы скорости k от обратной температуры T , выберите номер химического процесса с меньшей энергией активации E .



5. Кажущаяся энергия активации химической реакции, константа скорости которой при увеличении температуры от 300 до 310К возрастает в 3 раза, равна... (Ответ в кДж/моль округлите до ближайшего целого числа).

10 подгруппа

1. Область температур, где реакция протекает с большей энергией активации E :



1) $\frac{1}{T_1} \leftrightarrow \frac{1}{T_2}$; 2) $\frac{1}{T_2} \leftrightarrow \frac{1}{T_3}$

2. Энергия активации зависит от:

- 1) температуры в широком интервале;
- 2) концентрации реагентов;
- 3) присутствия катализатора;
- 4) природы лимитирующей стадии.

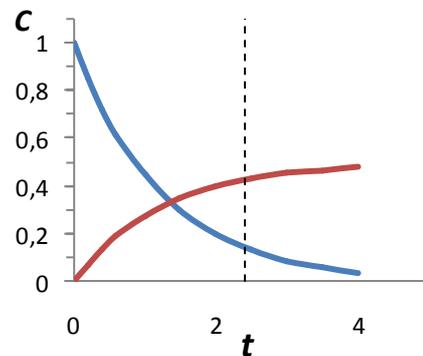
3. Лимитирующей стадией является диффузионная стадия гетерогенной реакции, если:

- 1) константы скорости зависит от перемешивания;
- 2) величина энергии активации E более $100 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$;
- 3) величина энергии активации $E \approx 15 - 20 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$;
- 4) природа катализатора влияет на скорость реакции.

11 подгруппа (графики параллельных реакций)

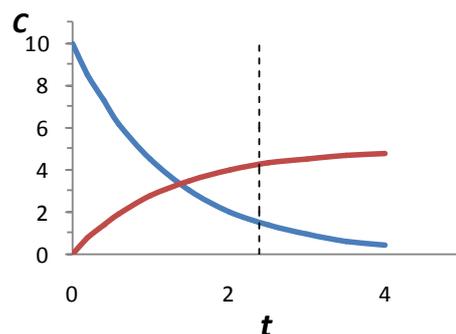
1.

Для реакции $A \begin{matrix} \xrightarrow{k_1} B \\ \xrightarrow{k_2} C \end{matrix}$. Определить соотношение $\frac{k_1}{k_2}$ при t_1 (сечение при температуре t_1 показано пунктиром. Ответ введите числом



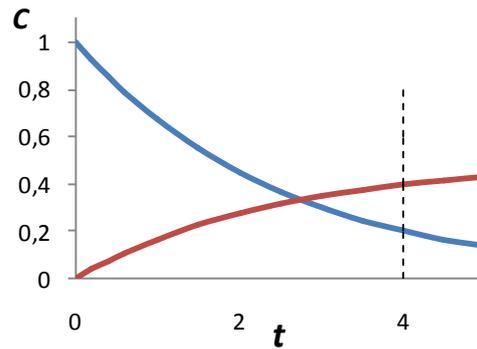
2.

Для реакции $A \begin{matrix} \xrightarrow{k_1} B \\ \xrightarrow{k_2} C \end{matrix}$. Определить соотношение $\frac{k_1}{k_2}$ при t_1 . (сечение при температуре t_1 показано пунктиром). Ответ введите числом



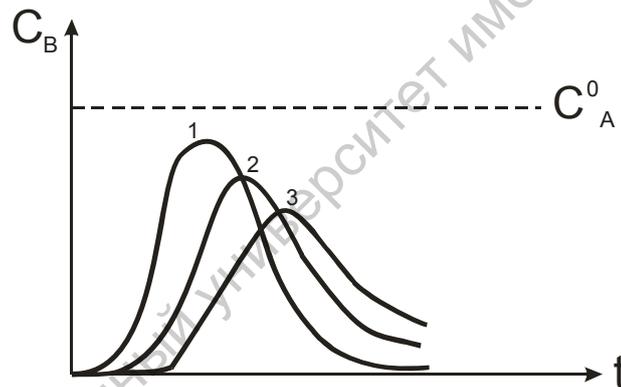
3.

Для реакции $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ Определить соотношение $\frac{k_1}{k_2}$ при t_1 (сечение при температуре t_1 показано пунктиром). Ответ введите числом



12 подгруппа (графики последовательных реакций)

2. Виду кинетических кривых для промежуточного вещества В последовательной реакции $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ соответствует соотношение констант:



1) $\left(\frac{k_1}{k_2}\right)_1 > \left(\frac{k_1}{k_2}\right)_2 > \left(\frac{k_1}{k_2}\right)_3$

2) $\left(\frac{k_1}{k_2}\right)_1 < \left(\frac{k_1}{k_2}\right)_2 < \left(\frac{k_1}{k_2}\right)_3$

3. Стационарной концентрации промежуточного вещества C_B для кинетической схемы $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ соответствует условие:

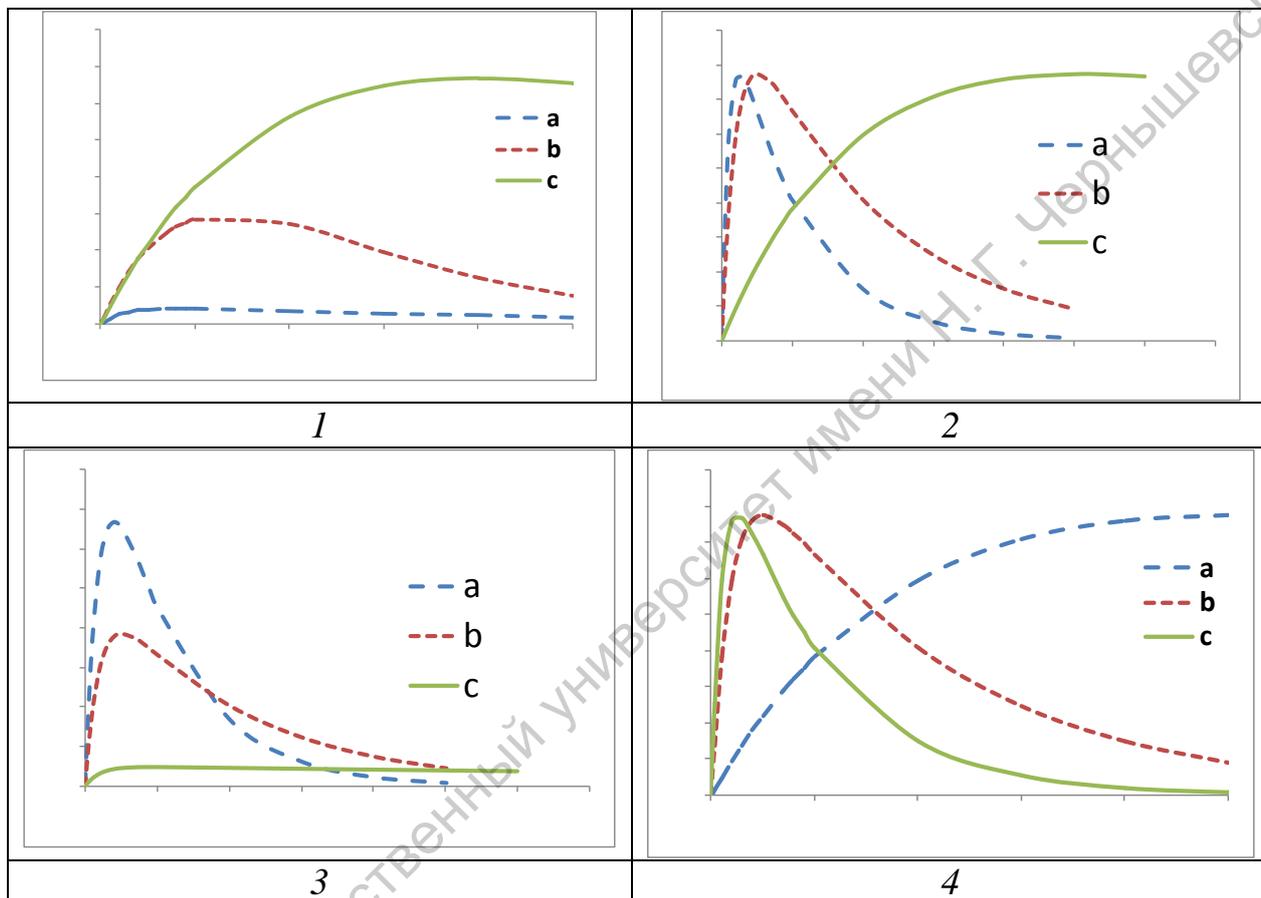
1) $\left(\frac{dC_B}{dt}\right)_{t=\max} > 0;$

2) $\left(\frac{dC_B}{dt}\right)_{t=\max} = 0;$

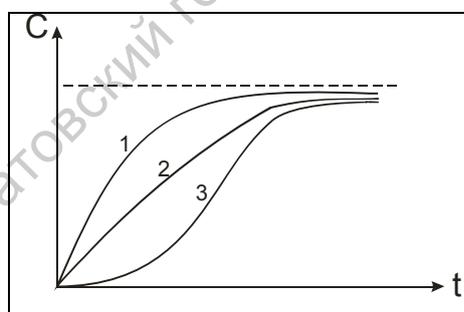
$$3) \left(\frac{dC_B}{dt} \right)_{t=\max} < 0.$$

4. . Какому графику соответствует зависимость $C_B = f(t)$ для реакции $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$; для которой константы скоростей стадий принимают значения:

	a	b	c
k_2	100	50	5
k_1	10	5	0.5

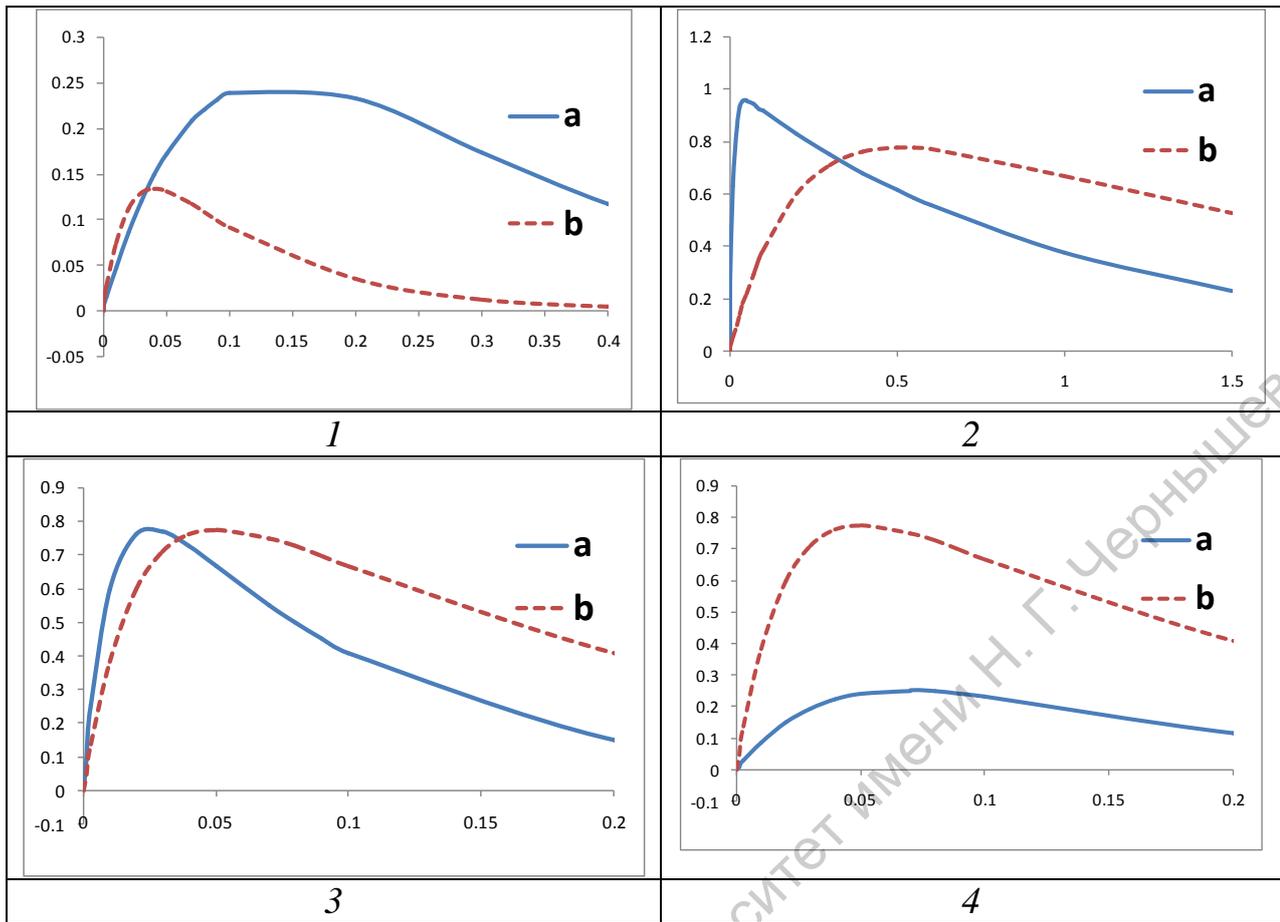


5.

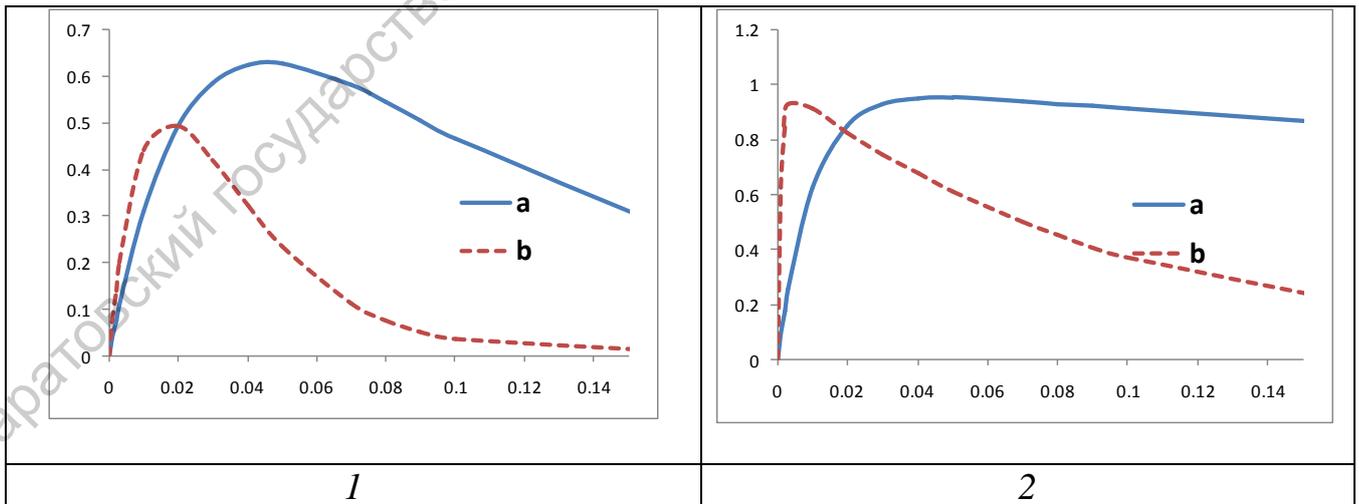


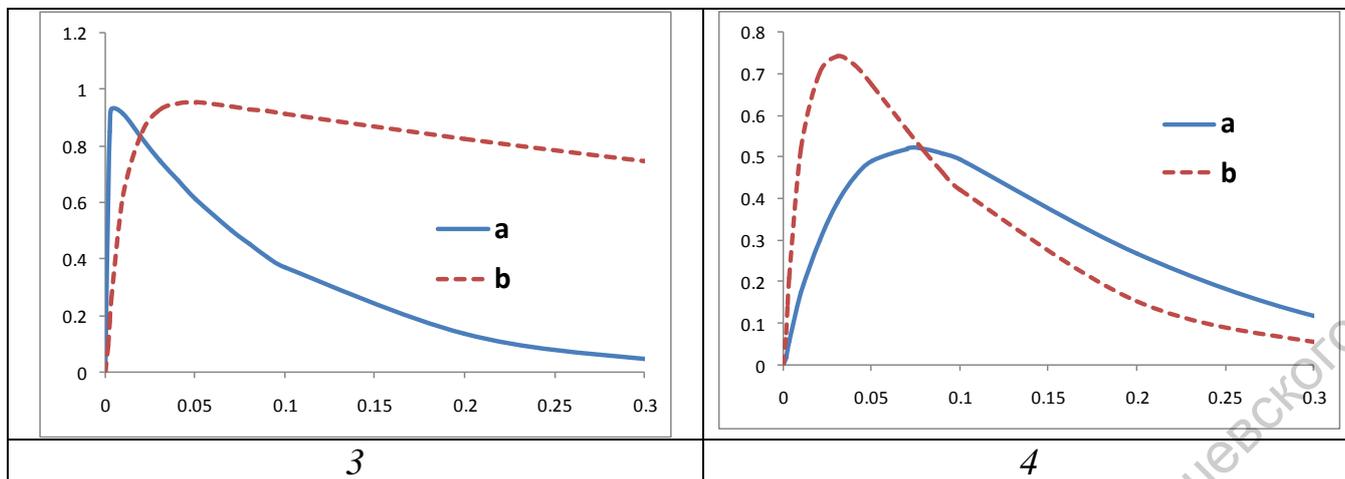
Накоплению продукта C в последовательной реакции $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ соответствует кинетическая кривая

6. Графики изображают зависимости $C_B = f(t)$ для реакции $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$; укажите соответствующий график, если $\left(\frac{k_1}{k_2} \right)_a = \frac{100}{1}$; $\left(\frac{k_1}{k_2} \right)_b = \frac{5}{0.5}$.



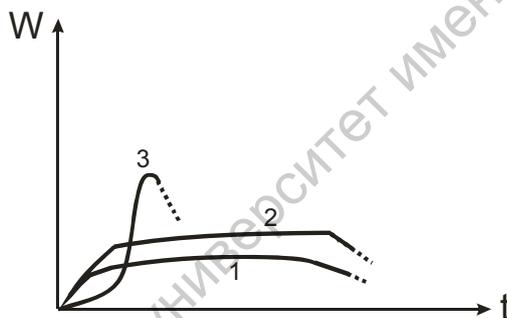
3. Графики изображают зависимости $C_B = f(t)$ для реакции $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ при различных k_1 и k_2 . Из них условию $\left(\frac{k_1}{k_2}\right)_a = \frac{1000}{10}$ и $\left(\frac{k_1}{k_2}\right)_b = \frac{100}{1}$ отвечает график...





13 подгруппа

1. На графике изменения скорости реакции W от времени стационарному режиму протекания разветвлённой цепной реакции соответствует кривая



2. Стадия квадратичного обрыва цепи для реакции $\text{CO} + \text{M} = \text{COCl}_2$:

1. $\text{Cl}_2 + \text{M} \rightarrow 2\text{Cl} + \text{M}$;
2. $\text{Cl} + \text{X}(\text{стенка}) \rightarrow \text{XCl}(\text{стенка})$
3. $2\text{Cl} + \text{M} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{M}$
4. $\text{Cl} + \text{CO} + \text{M} \rightarrow \text{COCl} + \text{M}$
5. $\text{COCl} \rightarrow \text{Cl} + \text{CO}$
6. $\text{COCl} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2 + \text{Cl}$

14 подгруппа

1. Катализ кислотами Льюиса является:

- 1) общим;
- 2) специфическим;
- 3) электрофильным.

2. Концентрация катализатора (кислота или основание) оказывает влияние на скорость гомогенно-каталитической реакции:

1) да; 2) нет; 3) изменяет только рН среды.

3. Солевые эффекты приводят:

1) к уменьшению скорости реакции;

2) не изменяют скорость реакции;

3) увеличивают скорость реакции.

15 подгруппа

1. Влияние катализатора на химическую реакцию проявляется:

1) в увеличении выхода продуктов реакции;

2) в снижении энергии активации процесса за счёт изменения его механизма;

3) В ускорении любых химических реакций независимо от своей природы;

4) В необходимости применять свой тип катализатора для химических реакций определенного вида.

2. Для гетерогенной реакции, когда наиболее медленной стадией является диффузия, порядок реакции соответствует:

1) 0;

2) 1;

3) 2;

4) 3.

3. Гетерогенной каталитической реакции при условии медленной кинетической стадии и соблюдения изотермы адсорбции Лангмюра соответствует порядок:

1) 0;

2) 1;

3) 2;

4) дробный.

4. Гетерогенно-каталитический процесс протекает в кинетической области. При этом лимитирующей стадией процесса является

- 1) диффузия реагентов из внешней фазы к поверхности раздела фаз;
- 2) адсорбция реагентов на поверхности раздела фаз;
- 3) химическая реакция на поверхности раздела фаз;
- 4) десорбция продуктов реакции с поверхности раздела фаз;
- 5) диффузия продуктов от поверхности раздела фаз.

16 подгруппа (теории химической кинетики)

1. Фактором, влияющим на общее число двойных соударений является:

- 1) эффективный диаметр столкновений;
- 2) температура;
- 3) молекулярная масса сталкивающихся частиц;
- 4) все выше перечисленные факторы.

2. Энергия активации зависит от:

- 1) энергии поступательного движения сталкивающихся частиц;
- 2) теплового эффекта химической реакции;
- 3) суммарной энергии по всем степеням свободы сталкивающихся частиц.

3. Стерический фактор с точки зрения теории активированного комплекса связан:

- 1) с тепловым эффектом образования активированного комплекса;
- 2) с изменением энтропии активации образования активированного комплекса.

4. В соответствии с теорией активных соударений экспоненциальный множитель A в уравнении Аррениуса для реакции в идеальной газовой фазе зависит от температуры. Вид этой зависимости при постоянных сечении соударений и стерическом факторе:

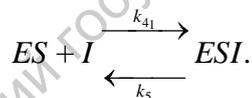
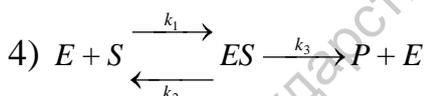
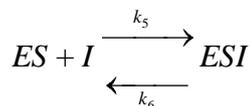
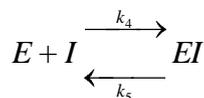
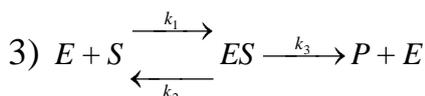
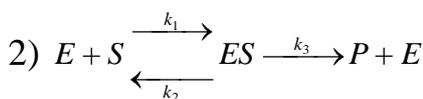
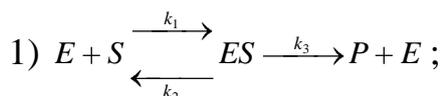
- 1) $A-T$
- 2) $A-\sqrt{T}$
- 3) $A-e^T$
- 4) $A-T^3$.

5. Укажите размерность R в сомножителях kT^{-x-1} и $e^{-\frac{E_A}{RT}}$ в основном уравнении ТАК, если размерность константы скорости $\left(\frac{\text{моль}}{\text{см}^3}\right)^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и энергии активации $\left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль}}\right)$:

	а)	б)	в)	г)
kT^{-1}	$\left(\frac{\text{л} \cdot \text{атм}}{\text{моль} \cdot \text{К}}\right)$	$\left(\frac{\text{мл} \cdot \text{атм}}{\text{моль} \cdot \text{К}}\right)$	$\left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}\right)$	$\left(\frac{\text{мл} \cdot \text{атм}}{\text{моль} \cdot \text{К}}\right)$
$e^{-\frac{E_A}{RT}}$	$\left(\frac{\text{л} \cdot \text{атм}}{\text{моль} \cdot \text{К}}\right)$	$\left(\frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{К}}\right)$	$\left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}\right)$	$\left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}\right)$

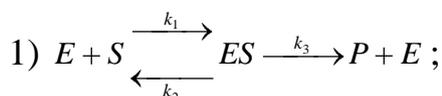
17 подгруппа (ферментативный катализ)

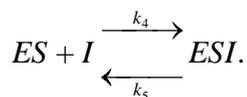
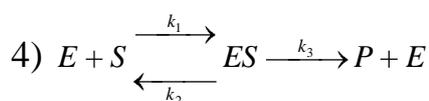
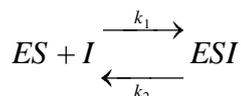
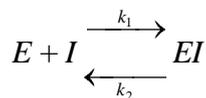
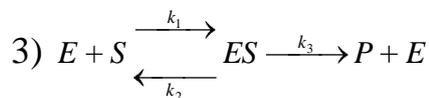
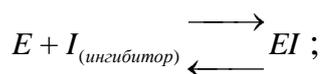
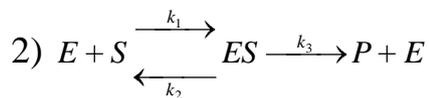
1. Кинетические схемы взаимодействия фермента E с субстратом S с образованием продукта P могут иметь вид:



Бесконкурентному ингибированию ферментативного катализа соответствует схема:

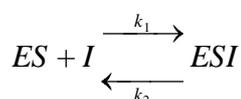
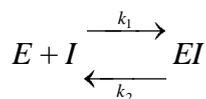
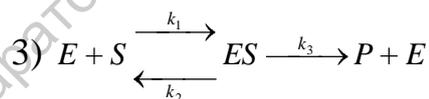
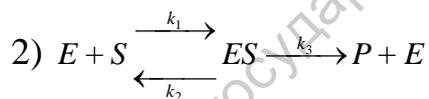
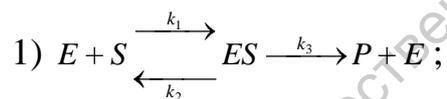
2. Кинетические схемы взаимодействия фермента E с субстратом S с образованием продукта P могут иметь вид:

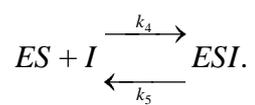
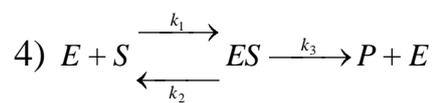




Конкурентному ингибированию ферментативного катализа соответствует схема:

3. Кинетические схемы взаимодействия фермента E с субстратом S с образованием продукта P могут иметь вид:





Не конкурентному ингибированию соответствует схема:

Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского

Список литературы

Учебники

1. Романовский Б.В. Основы химической кинетики. – М.: Изд-во «Экзамен», 2006. – 414 с.
2. Байрамов В.М. Основы химической кинетики и катализа. М.: Academia, 2003. – 256 с.
3. Чоркендорф И. Современный катализ и химическая кинетика. – М.: Интеллект, 2010. – 504с

Учебные пособия

1. Казаринов И.А., Коноплянцева Н.А., Гамаюнова И.М. Физическая и коллоидная химия. Изд. СГУ, 2006

Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского