

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова



**М.В. Жирякова, Т.М. Рощина, Л.А. Тифлова**

***ЗАДАЧИ и ВОПРОСЫ  
по ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ***

***Статистическая термодинамика и кинетика***

**Методическое пособие  
для студентов биологического факультета МГУ,  
обучающихся по специальности «биофизика»**

***Под редакцией  
профессора М.В. Коробова***

**МОСКВА 2009**

**Жирякова М.В., Рощина Т.М., Тифлова Л.А. Задачи и вопросы по физической химии. Статистическая термодинамика и кинетика. / Под ред. проф. М.В. Коробова. – Москва, 2009. 115 с.**

**Утверждено методической комиссией кафедры физической химии химического факультета МГУ.**

Структура настоящего пособия соответствует основным разделам программы курса физической химии IV семестра обучения студентов биологического факультета МГУ по специальности «биофизика», в которую входят статистическая термодинамика и кинетика, а также рассмотрение ряда вопросов адсорбции и катализа.

Цель пособия – сориентировать студента на применение фундаментальных законов и основных уравнений физической химии, как в абстрактных, так и в практических обстоятельствах.

В пособии, основанном на опыте преподавания курса физической химии для студентов кафедр «биофизика» и «биоинженерия» в течение нескольких лет, представлены вопросы и задачи по разным разделам курса, варианты контрольных работ, а также традиционный набор домашних заданий. Следует отметить, что для решения ряда задач студенту необходимо использовать справочные данные, а также предложить необходимые модели или приближения. Например, принять, что колебательные суммы по состояниям равны 1, предположить, что вкладом электронного движения в термодинамические функции можно пренебречь, или получить выражение для скорости сложной химической реакции в рамках метода квазистационарных концентраций.

Пособие содержит также программу курса IV семестра, список рекомендуемой литературы и ответы к большинству расчётных задач.

Надеемся, что это пособие будет полезно и студентам других факультетов, в программу обучения которых входит курс физической химии.

Авторы выражают искреннюю признательность профессору М.В. Коробову за ценные замечания и советы при подготовке пособия, а также профессору А.Б. Рубину и профессору Г.В. Максиму за поддержку и организацию публикации пособия.

## СОДЕРЖАНИЕ

Программа курса физической химии. Статистическая термодинамика. Кинетика .....	4
<b>ЗАДАЧИ И ВОПРОСЫ</b>	
<b>Раздел I. Статистическая термодинамика</b>	
§ 1. Распределение молекул по энергиям (закон Больцмана). Распределение молекул по скоростям и энергиям (распределение Максвелла). Расчёт суммы по состояниям и её связь с внутренней энергией и теплоёмкостью .....	7
§ 2. Расчёт сумм по состояниям для различных видов движения и их вкладов в термодинамические функции .....	12
§ 3. Расчёт констант равновесия .....	23
<b>Раздел II. Формальная кинетика</b>	
§ 4. Скорость химической реакции. Определение константы скорости и порядка реакции .....	27
§ 5. Зависимость константы скорости от температуры. Энергия активации .....	38
§ 6. Сложные реакции .....	42
§ 7. Фотохимия .....	51
§ 8. Подготовка к семинару по применению программы «KINET» .....	61
§ 9. Ферментативный катализ .....	62
<b>Раздел III. Теории химической кинетики</b>	
§ 10. Теория активных столкновений .....	71
§ 11. Теория активированного комплекса .....	79
<b>Раздел IV. Адсорбция и линейная неравновесная термодинамика</b>	
§ 12. Адсорбция .....	97
§ 13. Линейная неравновесная термодинамика .....	99
Рекомендованная литература .....	100
Ответы .....	101

*Программа курса физической химии.  
Статистическая термодинамика. Кинетика*

Статистическая термодинамика. Энтропия и вероятность. Термодинамическая вероятность. Формула Больцмана. Фазовое пространство ( $\mu$ - и  $\Gamma$ -пространства). Фазовая траектория. Ансамбли систем. Плотность вероятности. Средние величины (среднее по времени и среднее по ансамблю).

Вывод распределения Больцмана частиц по энергиям методом ячеек. Молекулярная сумма по состояниям. Вырожденность.

Распределение частиц по скоростям. Наиболее вероятная и средняя скорости. Распределение частиц по энергиям.

Канонический ансамбль. Плотность вероятности для канонического ансамбля. Квазиклассическое приближение. Сумма (интеграл) по состояниям системы и её свойства. Связь с молекулярной суммой по состояниям в случае идеального газа. Конфигурационный интеграл.

Связь суммы по состояниям с внутренней энергией, теплоёмкостью и другими термодинамическими функциями.

Приближение «гармонический осциллятор – жёсткий ротатор». Расчёт сумм по состояниям для поступательного, вращательного, колебательного движений.

Вращательная температура. Колебательная температура.

Электронная сумма по состояниям.

Расчёт термодинамических функций в приближении «гармонический осциллятор – жёсткий ротатор».

Применение статистической термодинамики для оценки теплоёмкости твёрдого тела.

Стандартный химический потенциал и расчёт констант равновесия  $K_p$  и  $K_C$ .

Адсорбция. Определение понятия адсорбции. Полная и избыточная адсорбция. Адсорбционное равновесие. Изотерма адсорбции Генри. Изотерма адсорбции Ленгмюра для адсорбции одного или нескольких газов. Влияние температуры на адсорбцию. Полимолекулярная адсорбция. Уравнение БЭТ (без вывода). Определение удельной поверхности адсорбента.

Химическая кинетика

Формальная кинетика. Основные понятия и постулаты химической кинетики. Скорость реакции (скорость реакции в целом) и скорость реакции по веществу. Закон действия масс.

Порядок и молекулярность. Механизм реакции.  
Дифференциальные уравнения для односторонних реакций нулевого, первого, второго,  $n$ -ого порядков.  
Интегрирование уравнения для реакций первого порядка.  
Кинетическая кривая. Среднее время жизни. Время полупревращения.  
Интегрирование уравнений необратимой реакции второго и более высоких порядков. Кинетические кривые.  
Определение порядка и константы скорости реакции.  
Сложные реакции. Принцип независимости протекания химической реакции. Принцип детального равновесия.  
Параллельные химические реакции. Уравнение для скорости. Кинетические кривые.  
Скорость обратимой реакции первого порядка. Кинетические кривые.  
Связь скорости возникновения энтропии со скоростью химической реакции и сродством. Соотношение между сродством и скоростью химической реакции. Линейный случай. Неравенство де Донде.  
Понятие о сопряжённых химических реакциях. Примеры перекрёстных процессов.  
Последовательные реакции первого порядка. Принцип квази-стационарности Боденштейна.  
Представление о цепных реакциях. Разветвлённые и неразветвлённые цепные реакции. Тепловой взрыв.  
Экспериментальная зависимость константы скорости реакции от температуры. Уравнение Аррениуса. Энергия активации и методы её определения.  
Общее уравнение для стационарной скорости реакции в реакторе идеального смешения. Определение порядка реакции в реакторе идеального смешения. Обратимая реакция первого порядка в реакторе идеального смешения.  
Теории химической кинетики  
Основные положения теории активных столкновений. Вывод основного уравнения для бимолекулярной реакции. Эффективный диаметр столкновений. Стерический множитель. Средняя длина свободного пробега. Энергия активации, её связь с энергией активации Аррениуса.  
Мономолекулярные реакции. Схема Линдемана. Зависимость эффективной константы скорости от давления (концентрации) в системе.  
Тримолекулярные реакции.

Теория активированного комплекса. Поверхность потенциальной энергии. Основные постулаты теории. Вывод основного уравнения теории.

Теория активированного комплекса в применении к мономолекулярным реакциям.

Тримолекулярные реакции и реакции третьего порядка. Различные объяснения температурной зависимости константы скорости.

Термодинамический аспект теории активированного комплекса. Энергия Гиббса активации, энтальпия и энтропия активации.

Выражения для константы скорости простейшей бимолекулярной реакции в теории активных столкновений и в теории активированного комплекса. Интерпретация стерического множителя в теории активированного комплекса.

Теория активированного комплекса в применении к жидким растворам. Влияние ионной силы на скорость реакции между ионами.

Кинетический изотопный эффект.

Представление о гомогенном и гетерогенном катализе. Диффузия как возможная лимитирующая стадия химического процесса.

Ферментативный катализ. Вывод уравнения Михаэлиса–Ментен. Определение константы Михаэлиса и максимальной скорости реакции. Конкурентное и неконкурентное ингибирование. Ингибирование субстратом.

Реакции с нетермической активацией. Фотохимия. Фотохимические и фотофизические процессы. Понятия о флуоресценции и фосфоресценции. Закон Ламберта–Бера. Закон Гротгуса–Дрепера. Закон Вант-Гоффа. Закон Эйнштейна–Штарка. Квантовый выход. Механизм Штерна–Фольмера.

## ЗАДАЧИ И ВОПРОСЫ

### Раздел I. Статистическая термодинамика

**§ 1. Распределение молекул по энергиям (закон Больцмана).  
Распределение молекул по скоростям и энергиям (распределение  
Максвелла). Расчёт суммы по состояниям и её связь с внутренней  
энергией и теплоёмкостью**

**1-1.** Некоторая молекула существует в трёх состояниях с энергиями, равными 0,  $\epsilon$  и  $\epsilon$  (т.е. два состояния имеют равные энергии). Запишите выражение для молекулярной суммы по состояниям и выражения для мольных внутренней энергии и изохорной теплоёмкости.

**1-2.** Молекула может находиться на трёх энергетических уровнях: основном (невырожденном), трёхкратно вырожденном и пятикратно вырожденном. При некоторой температуре  $T$  на всех трёх уровнях находится одинаковое число молекул. Рассчитайте энергии этих уровней (энергия основного состояния принимается условно равной 0).

**1-3.** В некоторой молекуле есть три электронных уровня энергии: 0, 1500 и 2800  $\text{см}^{-1}$ . Нижний уровень невырожден, средний – трёхкратно вырожден, высший – пятикратно вырожден. Найдите среднюю электронную энергию молекулы (в Дж) и заселённость нижнего уровня при температуре 1900 К. Значение постоянной  $\frac{hc}{k} = 1.44 \text{ см}\cdot\text{К}$ .

**1-4.** Молекула может находиться на двух уровнях с нулевой энергией и на одном уровне с энергией  $\epsilon_1$ . Найдите заселённость уровней, среднюю энергию и теплоёмкость молекулы при высокой температуре ( $T \rightarrow \infty$ ) и очень низкой температуре ( $T \rightarrow 0$ ).

**1-5.** Система может иметь только дискретные уровни энергии: 0,  $E$ ,  $2E$ ,  $3E$  и т. д. Все уровни энергии невырождены. Найдите сумму по состояниям этой системы. Какова вероятность обнаружить систему на 0-ом уровне энергии а) при низких температурах ( $kT = 0.1E$ ); б) при средних температурах ( $kT = E$ ); в) при высоких температурах ( $kT = 10E$ )?

**1-6.** Определите число микросостояний и энтропию кристалла  $KBr$  массой 1.19 г при  $T \approx 0$  К и его энтропию, если а) кристалл содержит 1 ион хлора, замещающий ион брома в кристаллической структуре; б) кристалл содержит 2 иона хлора, замещающие ионы брома в кристаллической структуре.

**1-7.** Оцените значение «остаточной» энтропии вещества, если молекулы этого вещества могут с одинаковой вероятностью иметь две разные ориентации в кристалле.

**1-8.** На одном графике изобразите распределение молекул  $CO$  и  $CO_2$  по скоростям при 298 К.

**1-9.** На одном графике изобразите распределение молекул  $CO$  и  $CO_2$  по энергиям при 403 К.

**1-10.** На одном графике изобразите распределение молекул  $CO$  по скоростям при 298 К и 403 К.

**1-11.** На одном графике изобразите распределение молекул  $Cl_2$  по энергиям при 403 К и 523 К.

**1-12.** Рассчитайте наиболее вероятную скорость молекул  $N_2$  при 25°C.

**1-13.** Оцените, при какой температуре средняя скорость молекул водорода равна скорости звука в воде ( $1450 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ ).

**1-14.** Выведите выражение для средней энергии молекул с помощью распределения молекул по энергиям.

**1-15.** Получите выражение для среднеквадратичной скорости молекул из распределения Максвелла по скоростям. Как связаны значения этой скорости и средней энергии молекул? Найдите значения среднеквадратичной скорости и средней энергии молекул кислорода при 400 К.

**1-16.** При температурах 300 и 353.4 К средние скорости двух ближайших гомологов ароматических углеводородов одинаковы. Определите формулы гомологов.



**1-17.** Фарнезол, непредельный одноатомный спирт с молярной массой  $220 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$ , содержится в цветах липы и обуславливает их запах. Рассчитайте наиболее вероятную скорость, среднюю и среднеквадратичную скорости молекул фарнезола при  $300 \text{ К}$ . Оцените минимальное время, которое необходимо для того, чтобы пчёлы, находящиеся на расстоянии  $1 \text{ км}$ , почувствовали запах цветов липы.

**1-18.** Для феромона самок шелкопряда – бомбикола – с молярной массой  $238 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$  рассчитайте наиболее вероятную скорость, среднюю и среднеквадратичную скорости при  $20^\circ\text{C}$ . Могут ли почувствовать этот феромон бабочки, находящиеся на расстоянии  $3 \text{ км}$ , при  $20^\circ\text{C}$  через  $2 \text{ мин}$ ?

**1-19.** При нагревании любой термодинамической системы заселённость одних уровней увеличивается, а других уменьшается. Используя закон распределения Больцмана, определите, какова должна быть энергия уровня для того, чтобы его заселённость увеличивалась с ростом температуры.

**1-20.** При охлаждении любой системы заселённость одних уровней увеличивается, а других уменьшается. Используя закон распределения Больцмана, определите, какова должна быть энергия уровня, чтобы его заселённость увеличивалась с уменьшением температуры, если средняя энергия молекулы равна  $500 \text{ см}^{-1}$ .

**1-21.** Используя выражения для средней и среднеквадратичной энергий молекул, полученные с применением распределения Максвелла, найдите среднюю квадратичную флуктуацию энергии для молекул, а также для системы из  $1 \text{ нмоль}$  молекул, т.е. отношения среднеквадратичного отклонения к средней величине энергии.

### *Домашнее задание по теме § 1*

#### *Вариант 1.1*

**1.** «Остаточная» энтропия вещества равна  $3.7 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ . Что можно сказать о вероятности двух разных ориентаций молекул этого вещества в кристалле?

2. Рассчитайте заселённость всех электронных уровней, среднее значение внутренней энергии (в кДж·моль<sup>-1</sup>), электронную составляющую теплоёмкости и теплоёмкость атомарного хлора при 1000 К с использованием следующих данных:

Статистический вес электронного уровня	4	2	6
Энергия электронного уровня в см <sup>-1</sup>	0	826	71954

3. Выведите выражение для наиболее вероятного значения энергии молекулы и рассчитайте её величину для 1 моль молекул гелия и фтора при 500 К.

4. Выведите выражение для среднего квадрата энергии с помощью распределения молекул по энергиям.

5. Покажите, при какой температуре средняя скорость молекул кислорода равна скорости звука в воздухе (330 м·с<sup>-1</sup>).

6. Определите размерность  $\mu$ - и  $\Gamma$ -пространств для 1 моль а) неона; б) молекулярного кислорода; в) оксида углерода (IV).

### *Вариант 1.2*

1. Молекула может находиться на уровне с энергией 0 (условное значение) или на одном из трёх уровней с энергией  $E$ . Чему равна молекулярная сумма по состояниям? При какой температуре а) все молекулы будут находиться на нижнем уровне; б) число молекул на нижнем уровне будет равно числу молекул на верхних уровнях, в) число молекул на нижнем уровне будет в 3 раза меньше, чем число молекул на верхних уровнях? Найдите среднюю энергию молекул при очень низких и при очень высоких температурах.

2. Молекула может находиться на двух уровнях с энергиями 0 и 600 см<sup>-1</sup>. При какой температуре на верхнем уровне будет в два раза меньше молекул, чем на нижнем? Какова вероятность того, что молекула будет находиться на верхнем уровне при 500°C?

3. Сравните наиболее вероятную, среднюю и среднеквадратичные скорости молекул в распределении Максвелла по скоростям атомов цезия и рубидия при  $350^{\circ}\text{C}$ . Нарисуйте функции распределения по скоростям этих атомов и обозначьте на графиках найденные значения скоростей.

4. Сравните наиболее вероятную, среднюю и среднеквадратичные скорости молекул в распределении Максвелла по скоростям атомов цезия при  $350^{\circ}\text{C}$  и  $450^{\circ}\text{C}$ . Нарисуйте функции распределения по скоростям при двух разных температурах и обозначьте на графиках найденные значения скоростей.

5. Изобразите зависимость электронной составляющей теплоёмкости от температуры для двухатомной молекулы АВ, если  $g_0 = 2$ ,  $g_1 = 4$ , а разность энергий основного и первого возбуждённого электронных уровней составляет  $2.37 \cdot 10^{-21}$  Дж. Какой вклад (в %) вносит электронная составляющая в мольную изохорную теплоёмкость АВ при  $298\text{ K}$  ( $C_V = 21.55\text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )?

### ***Вариант 1.3***

1. Молекула может находиться на уровне с энергией  $E$  или на одном из двух уровней с энергией  $2E$ . Чему равна молекулярная сумма по состояниям? При какой температуре а) все молекулы будут находиться на нижнем уровне; б) число молекул на нижнем уровне будет равно числу молекул на верхних уровнях; в) число молекул на нижнем уровне будет в 2 раза меньше, чем число молекул на верхних уровнях? Найдите среднюю энергию молекулы при очень высоких температурах.

2. В некоторой молекуле есть три электронных уровня энергии: 0, 800 и  $1700\text{ см}^{-1}$ . Нижний уровень невырожден, средний – трёхкратно вырожден, высший – пятикратно вырожден. Найдите среднюю электронную энергию молекулы (в  $\text{см}^{-1}$ ) и заселённость нижнего уровня при температуре  $1300\text{ K}$ .

3. Получите выражение для наиболее вероятной скорости молекул, соответствующей максимуму распределения Максвелла по скоростям.

Чему равно отношение наиболее вероятных скоростей молекул брома и иода при 400 К?

4. Какую размерность имеют  $\mu$ - и  $\Gamma$ -пространства в случае  $N$  молекул аргона? Сколько изображающих точек в этих фазовых пространствах отображают микросостояние 1 моля воды?

5. Найдите электронную сумму по состояниям, заселённость нулевого уровня и вклад электронного движения во внутреннюю энергию и энтропию паров магния при 5000 К, если атом может находиться на четырёх уровнях с энергиями 0, 21850, 21870 и 21911  $\text{см}^{-1}$ .

**§ 2. Расчёт сумм по состояниям для различных видов движения и их вкладов в термодинамические функции**

2-1. Покажите, что средняя энергия канонического ансамбля Гиббса связана со статистической суммой следующим соотношением:

$$\bar{E} = kT^2 \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V.$$

2-2. Чему равен конфигурационный интеграл для идеального газа? Как, исходя из него, найти уравнение состояния идеального газа?

2-3. Как для газа, подчиняющегося уравнению состояния  $p = \frac{NkT}{V - Nb}$  (где  $b$  – эмпирический коэффициент в расчёте на одну молекулу газа,  $N$  – число частиц), конфигурационный интеграл зависит от объёма?

2-4. Найдите внутреннюю энергию, энтальпию, энтропию, энергии Гиббса и Гельмгольца термодинамической системы, которая состоит из  $N$  частиц, если её статистическая сумма имеет вид  $Z = AT^{\frac{3N}{2}}(V - Nb)^N$ , где  $A$  – константа, не зависящая от  $T$ ,  $V$  и  $N$ , а  $b$  – эмпирический коэффициент в расчёте на одну молекулу газа.

2-5. Зависят ли внутренняя энергия, энтропия и изохорная теплоёмкость от объёма и температуры термодинамической системы, которая состоит из  $N$  частиц, если её статистическая сумма имеет вид

$Z = AT^{\frac{3N}{2}}(V - Nb)^N$ , где  $A$  – константа, не зависящая от  $T$ ,  $V$  и  $N$ , а  $b$  – эмпирический коэффициент в расчёте на одну молекулу газа?

**2-6.** Зависит ли от давления и температуры энтальпия термодинамической системы, которая состоит из  $N$  частиц, если её статистическая сумма имеет вид  $Z = AT^{\frac{3N}{2}}V^N$ , где  $A$  – константа, не зависящая от  $T$ ,  $V$  и  $N$ ?

**2-7.** Мольная изохорная теплоёмкость термодинамической системы не зависит от температуры и равна  $C_V$ . Как зависят внутренняя энергия и статистическая сумма этой системы от температуры?

**2-8.** Оцените характеристическую температуру для поступательного движения молекулы ксенона, находящейся в кубе объёмом 1 л.

**2-9.** Будут ли совпадать при 4 К выражения для одномерной поступательной суммы, полученные в квантовом и классическом приближениях?

**2-10.** Найдите вырожденность основного электронного состояния газообразного атомарного иода, если его стандартная энтропия  $S_{298}^{\circ} = 180.67$  Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>.

**2-11.** Величина стандартной энтропии для атома брома при температуре 1000 К составляет 200.2 Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>. Вычислите статистический вес основного электронного состояния.

**2-12.** Найдите вырожденность основного электронного уровня NO, используя справочное значение  $S_{298}^{\circ}$ , равное 210.76 Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>.

**2-13.** Как будут отличаться теплоёмкости  $C_p$  газообразных молекул воды и CO при температуре 300 К в предположении, что вкладами электронных и колебательных движений можно пренебречь?

**2-14.** Частота колебания молекулы азота составляет  $7.08 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ . Вычислите колебательную составляющую молярной теплоёмкости азота при температуре 500 К.

**2-15.** Для двух трёхатомных газообразных молекул  $A_2B$  (линейная) и  $C_2D$  (нелинейная) оцените разность мольных изохорных теплоёмкостей при 100 К и при высоких температурах, если частоты колебаний лежат в интервале  $1000 \div 2000 \text{ см}^{-1}$ .

**2-16.** Не проводя вычислений, объясните, почему при 298 К стандартные значения мольных изобарных теплоёмкостей  $D_{2(r)}$  и  $HD_{(r)}$  равны, а стандартные значения энтропий различаются.

**2-17.** Не проводя вычислений, объясните, почему теплоёмкость  $C_p$  для атомарного водорода не изменяется с температурой в интервале  $298 \div 3000 \text{ К}$ , а теплоёмкость молекулярного водорода увеличивается.

**2-18.** Предскажите, как меняются стандартные значения мольных изохорных теплоёмкостей и энтропий при 298 К в ряду газообразных галогенводородов от HF к HI.

**2-19.** Докажите, что энтропийная составляющая, обусловленная колебательным движением двухатомной молекулы, стремится к нулю при

$\frac{hc\omega}{kT} \rightarrow \infty$  и достигает значения  $R \left( 1 - \ln \frac{\Theta}{T} \right)$  при  $\frac{hc\omega}{kT} \rightarrow 0$ , где

$$\Theta = \frac{hc\omega}{k}.$$

**2-20.** В молекуле аммиака имеются три валентных и три деформационных колебания. Изохорная теплоёмкость аммиака при 298 К равна  $26.85 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ . Оцените  $C_V$  аммиака в предположении, что а) все колебания вносят максимальный вклад в теплоёмкость; б) валентные колебания имеют частоты  $h\nu \gg kT$ , а деформационные  $h\nu \ll kT$ ; в) все колебания имеют очень высокую частоту. Как соотносятся полученные значения с экспериментальным значением  $C_V$ ?

**2-21.** Изобразите фазовую траекторию гармонического осциллятора. Как изменится её вид, если энергию гармонического осциллятора увеличить вдвое? Как, используя выражение для его энергии, рассчитать в классическом приближении колебательную сумму по состояниям? Будут ли совпадать выражения для колебательной суммы, полученные в квантовом и классическом приближениях?

**2-22.** Рассчитайте характеристическую температуру и поступательную сумму по состояниям криптона при температуре 300 К и давлении 1 атм. Найдите вклады поступательного движения в мольные внутреннюю энергию, энтальпию, энергии Гиббса и Гельмгольца, энтропию и приведённую энергию Гиббса криптона.

**2-23.** Вещество в газовой фазе существует в виде димера  $A_2$  и мономера  $A$ . Как будут различаться поступательные суммы по состояниям  $A$  и  $A_2$  и поступательные вклады во внутреннюю энергию, энтальпию, изохорную и изобарную теплоёмкости, энтропию, энергии Гиббса и Гельмгольца, приведённую энергию Гиббса при стандартных условиях?

**2-24.** Вещества  $A$  и  $B$  – одноатомные газы, молярная масса  $A$  в 2 раза больше, чем  $B$ , а статистический вес основного электронного состояния вещества  $A$  в 2 раза меньше, чем  $B$ . Будут ли различаться мольные энтропии этих газов при стандартных условиях? Укажите выбранную Вами модель.

**2-25.** Рассчитайте момент инерции, характеристическую вращательную температуру, вращательную сумму по состояниям и вращательные вклады в мольные внутреннюю энергию, энтальпию, энергии Гиббса и Гельмгольца, энтропию и приведённую энергию Гиббса для  $NO$  при температуре 300 К, если межатомное расстояние равно  $1.151 \text{ \AA}$ .

**2-26.** Для двухатомной молекулы волновое число (частота колебаний) равно  $1000 \text{ см}^{-1}$ . Найдите характеристическую колебательную температуру, колебательную сумму по состояниям и вклад колебательного движения в мольные внутреннюю энергию, энтальпию, энергии Гиббса и Гельмгольца, энтропию и приведённую энергию Гиббса при 300 К и 1500 К.

2-27. Не проводя вычислений, сравните внутреннюю энергию COS и CS<sub>2</sub> при 298 К с использованием следующих постоянных:

Молекула	Вырожденность основного электронного состояния $g_0$	Частоты колебаний $\omega$ (см <sup>-1</sup> )	Вращательная постоянная $B_e$ (см <sup>-1</sup> )
COS	1	863 520 (2) 2055	0.203
CS <sub>2</sub>	1	658 396 (2) 1535	0.109

2-28. Рассчитайте при 600 К и 2 атм все молекулярные суммы по состояниям и мольные вклады всех видов движения во внутреннюю энергию, энтальпию, энтропию, энергии Гиббса и Гельмгольца, приведённую энергию Гиббса для газообразного HI, если межъядерное расстояние равно  $1.609 \cdot 10^{-10}$  м, волновое число –  $230903$  м<sup>-1</sup>, основное электронное состояние не вырождено.

2-29. Молекулярная сумма по состояниям  $Q$  для двумерного кристалла равна  $Q = \left(1 - e^{-\frac{\Theta}{T}}\right)^{-2}$ , где характеристическая температура  $\Theta = 4000$  К. Рассчитайте значения внутренней энергии, энтальпии, энергии Гельмгольца, энергии Гиббса, энтропии и теплоёмкости 1 моль этого кристалла при температуре 400 К.

2-30. В классической статистике колебательная составляющая энергии двухатомной молекулы в приближении гармонического колебания

ядер равна  $\varepsilon = \frac{p^2}{2\mu} + \frac{Kq^2}{2}$ , где  $\mu$  – приведённая масса молекулы,  $K$  – силовая постоянная,  $q$  – отклонение атомов от положения равновесия.

Учитывая, что частота колебаний  $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}}$ , покажите, что сумма по

состояниям для колебательного движения  $Q = \frac{k_B T}{h\nu}$ . С помощью

полученного результата вычислите колебательные составляющие внутренней энергии и теплоёмкости 1 моль молекул иода при 500 К.



**2-31.** Рассчитайте «стандартную» сумму по состояниям для атома водорода при 298.15 К. Вырожденность (статистический вес) основного электронного уровня  $n$  равна 2.

**2-32.** Рассчитайте суммы по состояниям для всех видов движения для молекулы водорода при 298.15 К и 1 атм.

**2-33.** Вычислите молекулярную сумму по состояниям для молекулы водорода при температуре 500 К и давлении 1.5 атм. Межъядерное расстояние в молекуле водорода равно 0.74 Å. Характеристическая колебательная температура составляет 6210 К. Вырожденность основного электронного уровня равна 1.

**2-34.** Рассчитайте молекулярную сумму по состояниям для молекулы  $N_2$  при температуре 298 К и давлении 1.6 атм. Межъядерное расстояние в молекуле составляет 1.094 Å, волновое число  $\omega = 2360 \text{ см}^{-1}$ . Высшие электронные уровни не возбуждены, а вырожденность основного электронного уровня равна 1.

**2-35.** Рассчитайте молекулярную сумму по состояниям для молекулы HCl при температуре 300 К и давлении 2 атм. Межъядерное расстояние в молекуле составляет 1.275 Å, волновое число  $\omega = 2885.9 \text{ см}^{-1}$ . Высшие электронные уровни не возбуждены, а вырожденность основного электронного уровня равна 1.

**2-36.** Вычислите молекулярную сумму по состояниям для молекулы HF при температуре 500 К и давлении 1.7 атм. Межъядерное расстояние в молекуле составляет 0.919 Å, частота колебаний  $\nu = 1.2417 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$ . Высшие электронные уровни не возбуждены, а вырожденность основного электронного уровня равна 1.

**2-37.** Рассчитайте молекулярную сумму по состояниям для молекулы  $F_2$  при температуре 800 К и давлении 0.8 атм. Вращательная постоянная  $B_e = 0.89 \text{ см}^{-1}$ , колебательная постоянная (волновое число)  $\omega = 917 \text{ см}^{-1}$ . Высшие электронные уровни не возбуждены, а вырожденность основного электронного уровня равна 1.

**2-38.** Рассчитайте молекулярную сумму по состояниям для молекулы  $\text{HBr}$  при температуре 700 К и давлении 0.9 атм. Вращательная постоянная  $B_e = 8.47 \text{ см}^{-1}$ , колебательная постоянная (волновое число)  $\omega = 323 \text{ см}^{-1}$ . Высшие электронные уровни не возбуждены, а вырожденность основного электронного уровня равна 1.

**2-39.** Рассчитайте молекулярную сумму по состояниям для молекулы  $\text{Cl}_2$  при температуре 400 К и давлении 1.3 атм. Межъядерное расстояние в молекуле равно  $1.988 \text{ \AA}$ , колебательная постоянная  $\omega = 559.8 \text{ см}^{-1}$ . Высшие электронные уровни не возбуждены, а вырожденность основного электронного уровня равна 1.

**2-40.** Рассчитайте молекулярную сумму по состояниям для молекулы  $\text{SO}$  при температуре 1000 К и давлении 0.7 атм. Межъядерное расстояние в молекуле равно  $1.481 \text{ \AA}$ , колебательная постоянная  $\omega = 1148 \text{ см}^{-1}$ . Высшие электронные уровни не возбуждены, а вырожденность основного электронного уровня равна 3.

**2-41.** Вычислите молекулярную сумму по состояниям для молекулы  $\text{S}_2$  при температуре 1000 К и давлении 1.1 атм. Межъядерное расстояние в молекуле равно  $1.90 \text{ \AA}$ , колебательная постоянная  $\omega = 725.8 \text{ см}^{-1}$ . Вырожденность основного электронного уровня равна 3.

**2-42.** Рассчитайте молекулярную сумму по состояниям для молекулы  $\text{CO}$  при температуре 500 К и давлении 1 атм. Межъядерное расстояние в молекуле равно  $1.12 \text{ \AA}$ , колебательная постоянная  $\omega = 2.168 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$ . Высшие электронные уровни не возбуждены, а вырожденность основного электронного уровня равна 1.

**2-43.** Рассчитайте изобарную теплоёмкость, стандартные энтропию и приведённую энергию Гиббса для молекулы водорода при 298.15 К. Сопоставьте полученные значения со справочными величинами.

**2-44.** Рассчитайте мольные  $C_p$ ,  $C_V$ ,  $U^\circ - U_0^\circ$ ,  $H^\circ - H_0^\circ$ ,  $\Phi^\circ$ ,  $S^\circ$  аргона при 298 К.

- 2-45.** Определите  $U^\circ - U_0^\circ$  для молекулы CO при температуре 500 К. Колебательная постоянная молекулы CO  $\omega = 2.168 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$ .
- 2-46.** Определите долю молекул CO, находящихся на пятом вращательном уровне ( $J = 5$ ) при температуре 500 К. Момент инерции молекулы CO составляет  $14.49 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$ .
- 2-47.** Рассчитайте колебательную сумму по состояниям, а также колебательные составляющие  $\Phi_T^\circ$ ,  $H^\circ - H_0^\circ$ ,  $S^\circ$ ,  $C_p$  для молекулярного иода при температуре 400 К, если колебательная постоянная  $\omega = 214.248 \text{ см}^{-1}$ .
- 2-48.** Рассчитайте поступательный вклад в энтропию молекулярного азота при температуре 20°C и давлении 1 атм.
- 2-49.** Рассчитайте энтропию 1 моль атомарного водорода при температуре 25°C и давлении 1 атм.
- 2-50.** Оцените значение изобарной теплоёмкости для молекул Ne, HBr, F<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub> при комнатной температуре. Сопоставьте со справочными данными.
- 2-51.** Молярная масса атома хлора составляет  $35.46 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$ , а аргона –  $39.95 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$ . При 298 К стандартная энтропия хлора равна  $165.1 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ , а аргона –  $154.7 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ . Объясните такое различие. Ответ обоснуйте.
- 2-52.** Две двухатомные молекулы AC и B<sub>2</sub> имеют равные молярные массы, межъядерные расстояния и частоты колебаний. Объясните, почему  $C_{p,298}^\circ(\text{AC}) = C_{p,298}^\circ(\text{B}_2)$ , а  $S_{298}^\circ(\text{AC}) > S_{298}^\circ(\text{B}_2)$ .
- 2-53.** Рассчитайте энтропию смешения 20 г аргона, занимающего объём 10 л, и 16 г кислорода, занимающего объём 10 л, используя уравнения классической термодинамики и статистической термодинамики, а) при  $T = 30^\circ\text{C}$ , б) при  $T = 60^\circ\text{C}$ . Выполните аналогичный расчёт, если смешивают 20 г аргона, занимающего объём 10 л, и 20 г аргона, занимающего объём 10 л.

**2-54.** Примените формулу Закура–Тетроде для расчёта энтропии атомарного брома при 298 К и 740 мм рт. ст.

**2-55.** Основной вклад в изохорную теплоёмкость кристаллических веществ вносят колебания кристаллической решётки. Предполагая, что кристаллический калий представляет собой  $3N_A$  гармонических осцилляторов с одинаковой характеристической температурой  $\Theta = 10$  К, выведите выражения для мольной внутренней энергии, изохорной теплоёмкости, энергии Гельмгольца и энтропии при высоких температурах ( $T \gg \Theta$ ).

**2-56.** Вычислите ошибку, которая будет внесена в величину теплоёмкости  $O_2$ , если не учитывать электронную составляющую при 2500 К. Разность энергий первого возбуждённого ( $g_1 = 2$ ) уровня и основного ( $g_0 = 3$ ) уровня равна  $7917 \text{ см}^{-1}$ ,  $C_p$  при 2500 К равна  $39.05 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ .

**2-57.** Какая доля молекул  $Br_2$  находится при 1000 К на вращательных уровнях с вращательным квантовым числом, равным а) 1, б) 1000?

**2-58.** Какой из уровней вращательной энергии молекул брома имеет наибольшую заселённость при а) 298 К, б) 1000 К?

**2-59.** Какой из уровней вращательной энергии молекул фтора имеет наибольшую заселённость при а) 298 К, б) 1000 К?

**2-60.** Какой из уровней колебательной энергии молекул азота имеет наибольшую заселённость при а) 298 К, б) 1000 К?

## *Домашнее задание по теме § 2*

### *Вариант 2.1*

**1.** Сумма по состояниям  $Z$  системы из  $N$  молекул, состоящих из двух одинаковых атомов, описывается выражением  $Z = Am^{2.5N} r^{2N} T^{2.5N} V^N$ , где  $A$  – постоянная,  $m$  – масса молекулы,  $r$  – расстояние между ядрами атомов в молекуле,  $T$  и  $V$  – температура и объём системы

соответственно. Получите выражения для внутренней энергии, энтальпии, энергии Гельмгольца, энергии Гиббса, энтропии и теплоёмкости этой системы.

2. Рассчитайте поступательную температуру и молекулярную сумму по состояниям для атома водорода и одной степени свободы. Рассмотрите гипотетический и один из самых неблагоприятных случаев: температура равна 1 К, длина ящика равна 0.1 м.

3. Рассчитайте изобарную теплоёмкость, стандартные энтропию, энтальпию и приведённую энергию Гиббса  $\Phi$  для атома и молекулы хлора при 500 К. Сопоставьте полученное значение  $\Phi$  со справочной величиной. Вырожденности основных электронных уровней атома хлора и молекулы хлора равны 4 и 1 соответственно. При расчёте колебательных составляющих можно использовать справочные значения термодинамических функций Эйнштейна, приведённые в [8].

4. Какая доля молекул  $F_2$  находится при 1000 К на вращательных уровнях с вращательным квантовым числом, равным а) 1, б) 4?

5. С ростом температуры величина  $C_p/R$  для газообразного вещества стремится к значению 7. Какое из веществ – аммиак, оксид углерода (IV) или вода – удовлетворяет такой зависимости?

### **Вариант 2.2**

1. Даны две термодинамические системы. Для одной из них известна зависимость внутренней энергии от температуры:  $U(T) = \alpha kT + U_0$ , для другой – зависимость энергии Гельмгольца от температуры:  $F(T) = -\beta kT \ln T + U_0$  ( $\alpha$ ,  $\beta$  – постоянные,  $k$  – константа Больцмана). Найдите зависимости статистической суммы по состояниям от температуры для обеих систем.

2. Рассчитайте, при каком давлении величина энтропии  $CO_2$  при 298 К составляет  $250.0 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ , если известно, что молекула линейна, межатомное расстояние C–O равно  $1.162 \cdot 10^{-1} \text{ нм}$ , а частоты колебаний соответствуют значениям 1334, 2351 и 667 (последнее дважды вырож-

денное)  $\text{см}^{-1}$ . Статистический вес основного электронного состояния равен 1.

3. Рассчитайте электронную составляющую теплоёмкости  $\text{O}_2$  при 2000 К. Разность энергий первого возбуждённого ( $g_1 = 2$ ) уровня и основного ( $g_0 = 3$ ) равна  $7917 \text{ см}^{-1}$ .

4. Рассчитайте молекулярную сумму по состояниям для молекулы CO при температуре 500 К и давлении 1.2 атм. Межатомное расстояние в молекуле составляет  $1.12 \text{ \AA}$ , волновое число  $\omega = 2.168 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$ . Высшие электронные уровни не возбуждены, а вырожденность основного электронного уровня равна 1.

5. Энтропия HCl при стандартных условиях и 298 К равна  $186.79 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ . Частота колебаний составляет  $2990 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$ . Электронная сумма по состояниям равна 1. Оцените межатомное расстояние в молекуле HCl.

### Вариант 2.3

1. Статистическая сумма по состояниям некоторой термодинамической системы, состоящей из  $N$  одинаковых частиц, описывается уравнением  $Z(T, V, N) = \text{const} \cdot T^{\frac{3N}{2}} \cdot V^N \cdot \exp\left(\frac{aN^2}{V}\right)$ .

Найдите внутреннюю энергию, энергию Гельмгольца, энтропию и уравнение состояния системы (зависимость давления от объёма).

2. Используя связь между суммой по состояниям и термодинамическими функциями, выразите производные  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$  и  $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$  через давление и его производные.

3. Для некоторой термодинамической системы (неидеального газа) известна сумма по состояниям  $Z(T, V)$ . Найдите работу, которую выполняет эта система при обратимом изотермическом расширении от  $V_1$  до  $V_2$ .

4. Какой из уровней вращательной энергии молекул CO имеет наибольшую заселённость при а) 298 К, б) 1000 К?

5. Оцените значение изобарной теплоёмкости для молекул HF и D<sub>2</sub>O при комнатной температуре. Сопоставьте полученные значения со справочными величинами.

### § 3. Расчёт констант равновесия

3-1. Рассчитайте константы равновесия  $K_p$  и  $K_C$  при 400 К для реакции димеризации паров натрия  $2\text{Na} = \text{Na}_2$ . Статистический вес основного электронного уровня атома Na равен 2. Молекулярные постоянные  $\text{Na}_2$ :  $B_e = 15.5 \text{ м}^{-1}$ ,  $\omega = 159.13 \text{ см}^{-1}$ ,  $g_0 = 1$ ,  $D_0 = 71.1 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ . Возбуждёнными электронными состояниями пренебречь.

3-2. Оцените значение константы равновесия реакции  $\text{H}_2 + \text{T}_2 = 2\text{HT}$  при высокой температуре. Учтите, что силовые постоянные и межъядерные расстояния в молекулах разного изотопного состава практически одинаковы.

3-3. Оцените значение константы равновесия реакции  $\text{DF} + \text{HD} = \text{HF} + \text{D}_2$  при высокой температуре. Учтите, что силовые постоянные и межъядерные расстояния в молекулах разного изотопного состава практически одинаковы.

3-4. Рассчитайте  $\Delta H_0^\circ$  реакции  $\text{H}_2 + \text{D}_2 = 2\text{HD}$  на основании значения частоты колебаний для молекулы водорода, учитывая, что частота колебаний  $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}}$ , где  $\mu$  – приведённая масса молекулы,  $K$  – силовая постоянная, значение которой практически одинаково для молекул разного изотопного состава.

3-5. Рассчитайте  $\Delta H_0^\circ$  реакции  $\text{H}_2 + \text{D}_2 = 2\text{HD}$  на основании значений а) волновых чисел и б) энергий диссоциации этих молекул, приведённых в таблице.

Молекула	H <sub>2</sub>	D <sub>2</sub>	HD
Волновое число (см <sup>-1</sup> )	4396.55	3118.46	3817.09
D <sub>0</sub> (кДж·моль <sup>-1</sup> )	432.2	439.7	435.5

**3-6.** Методами статистической термодинамики рассчитайте  $K_p$  и  $K_C$  реакции  $2F = F_2$  при 477°C. Возбужденными электронными состояниями пренебречь. Вырожденности основных электронных уровней атома фтора и молекулы фтора равны 4 и 1 соответственно.

**3-7.** Методами статистической термодинамики рассчитайте  $K_p$  и  $K_C$  газофазной реакции  $I_2 = 2I$  при 1001°C. Вырожденности основных электронных уровней атома иода и молекулы иода равны 4 и 1 соответственно.

**3-8.** Рассчитайте при 400 К константу равновесия  $K_p$  для газофазной реакции  $H + DH = D + H_2$ . Равновесные расстояния и силовые постоянные молекул одинаковы. Для расчёта  $\Delta U_0^0$  используйте волновые числа  $\omega(DH) = 381709 \text{ м}^{-1}$ ,  $\omega(H_2) = 439655.4 \text{ м}^{-1}$ .

**3-9.** Найдите зависимость от температуры  $K_p$ ,  $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$ ,  $\Delta C_p$  и численные значения этих термодинамических величин при 300 К для газофазной реакции  $HCl + Br = HBr + Cl$ , если энергии диссоциации  $D_0(HCl) = 427.8 \text{ кДж·моль}^{-1}$ ,  $D_0(HBr) = 362.5 \text{ кДж·моль}^{-1}$ , моменты инерции  $I(HCl) = 2.64 \cdot 10^{-47} \text{ кг·м}^2$ ,  $I(HBr) = 3.30 \cdot 10^{-47} \text{ кг·м}^2$ , волновые числа  $\omega(HCl) = 299095 \text{ м}^{-1}$ ,  $\omega(HBr) = 264968 \text{ м}^{-1}$ .

**3-10.** При взаимодействии атома Н и молекулы O<sub>2</sub> при 800 К образуется линейная молекула-интермедиат Н–О–О, в которой межъядерное расстояние Н–О равно 1 Å, а расстояние О–О – 1.4 Å. Волновое число дважды вырожденного деформационного колебания в этой молекуле равно 30000 м<sup>-1</sup>, остальные колебания имеют очень высокие частоты,  $g_0 = 1$ . Найдите момент инерции этой молекулы и



поступательную, вращательную и колебательную суммы по состояниям.

**3-11.** Рассчитайте константу равновесия  $K_p$  реакции  $N_2 + O_2 = 2NO$  при температуре 600 К. Молекулярные постоянные даны в таблице:

Молекула	$\omega$ , $\text{см}^{-1}$	$B_e$ , $\text{см}^{-1}$	$g_0$
$N_2$	2358.0	2.00	1
NO	1904.4	1.705	4
$O_2$	1579.8	1.447	3

Тепловой эффект реакции при абсолютном нуле  $\Delta U_0^0 = 180.3$  кДж·моль<sup>-1</sup>. Возбуждёнными электронными состояниями пренебречь.

### Домашнее задание по теме § 3

#### Вариант 3.1

Методами статистической термодинамики рассчитайте  $K_p$  и  $K_C$  газофазной реакции  $Cl_2 = 2Cl$  при 500 К. Вырожденности основных электронных уровней атома хлора и молекулы хлора равны 4 и 1 соответственно. Выполните аналогичный расчёт методами классической термодинамики.

#### Вариант 3.2

Рассчитайте константу равновесия  $K_p$  реакции  $2CO + O_2 = 2CO_2$  при температуре 1000 К, если известно следующее:

Молекула	$g_0$	$I \cdot 10^{47}$ , кг·м <sup>2</sup>	$\omega$ , $\text{см}^{-1}$	$\Delta_f H_0^0$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
CO	1	14.49	2170	-113.81
$O_2$	3	19.34	1580	0
$CO_2$	1	71.75	1334, 2351, 667 (2)	-393.15

**Вариант 3.3**

Рассчитайте константу равновесия  $K_p$  реакции  $\text{H}_2 + \text{Cl} = \text{HCl} + \text{H}$  при температуре 500 К. Молекулярные постоянные приведены в таблице:

Молекула	$\omega, \text{см}^{-1}$	$B_e, \text{см}^{-1}$	$g_0$
$\text{H}_2$	4405	60.86	1
$\text{HCl}$	2991	10.59	1

Основное состояние атома водорода вырождено двукратно, атома хлора – четырёхкратно. Тепловой эффект реакции при абсолютном нуле  $\Delta U_0^\circ = -184.3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ . Возбуждёнными электронными состояниями пренебречь.

**Пример контрольной работы по темам раздела I**

1. Рассчитайте константу равновесия  $K_p$  газофазной реакции  $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$  при температуре 700 К, если известно следующее:

Молекула	$g_0$	$I \cdot 10^{47}, \text{кг}\cdot\text{м}^2$	$\omega, \text{см}^{-1}$
$\text{H}_2$	1	0.459	4405
$\text{I}_2$	1	749	214
$\text{HI}$	1	4.31	2309

Тепловой эффект реакции при абсолютном нуле  $\Delta U_0^\circ = -8.2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ . Возбуждёнными электронными состояниями пренебречь.

2. Какой из уровней вращательной энергии молекулы  $\text{H}^{37}\text{Cl}$  наиболее заселён при 298 К?

3. Вычислите  $H^\circ - H_0^\circ$ ,  $S^\circ$ ,  $C_p$  и  $\Phi_T^\circ$  для криптона при температуре 1000 К и для неона при температуре 500 К.

## Раздел II. Формальная кинетика

### § 4. Скорость химической реакции. Определение константы скорости и порядка реакции

4-1. Изобразите зависимость скорости необратимой реакции первого порядка от а) концентрации реагента, б) от времени.

4-2. Изобразите зависимость константы скорости необратимой реакции второго порядка от а) концентрации реагента, б) от времени.

4-3. Покажите, что  $\frac{dC}{dt} \neq \frac{1}{V} \cdot \frac{dn}{dt}$ , если  $V \neq \text{const}$ .

4-4. При каких условиях для необратимых реакций первого и второго порядков концентрация продукта линейно меняется со временем?

4-5. Константа скорости реакции равна  $0.095 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Вычислите её значение в  $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$  и в  $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ .

4-6. Константа скорости реакции окисления NO при  $140^\circ\text{C}$  равна  $4000 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ . Вычислите её значение в  $\text{л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{мин}^{-1}$  и в  $\text{см}^6 \cdot \text{с}^{-1}$ .

4-7. Изобразите кинетические кривые для веществ А и В в случае реакции первого порядка  $A \rightarrow B$ , если начальная концентрация В равна нулю. Каков физический смысл абсциссы точки пересечения кривых?

4-8. Реакция первого порядка проходит на 30% за 35 мин. Сколько исходного вещества останется непрореагировавшим через 5 ч?

4-9. Константы скорости мономолекулярного распада веществ А и В равны  $3.1 \cdot 10^{-4}$  и  $6.2 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  соответственно. Сравните средние времена жизни молекул А и В.

4-10. Средняя продолжительность жизни молекул ацетона в реакции разложения (первого порядка) равна 39 мин при  $504^\circ\text{C}$ . Рассчитайте константу скорости реакции (в  $\text{с}^{-1}$ ) и время превращения ацетона на 25%.

**4-11.** Как изменится время протекания реакции первого порядка, если прореагирует 99.9% вещества, по сравнению со временем полураспада (приведите численное решение)?

**4-12.** Полупериод радиоактивного распада  $^{14}\text{C}$  равен 5730 годам. Археологический образец содержал древесину, которая имела только 72%  $^{14}\text{C}$  по отношению к живым деревьям. Каков возраст образца?

**4-13.** За 14 дней активность  $^{210}\text{Po}$  уменьшилась на 6.85%. Определите значения константы скорости, времени полураспада и время, в течение которого полоний распадётся на 90%.

**4-14.** Период полураспада радиоактивного изотопа  $^{137}\text{Cs}$ , который попал в атмосферу в результате Чернобыльской аварии, составляет 29.7 лет. Через какое время количество этого изотопа составит менее 1% от исходного?

**4-15.** Изотоп  $^{131}\text{I}$ , который применяют для лечения некоторых опухолей, имеет период полураспада 8.1 суток. Какое время должно пройти, чтобы количество радиоактивного иода в организме больного уменьшилось в 100 раз?

**4-16.** Хлорид натрия-24 используют для изучения натриевого баланса живых организмов. Образец содержит 0.050 мг изотопа  $^{24}\text{Na}$ . Через 24.9 ч содержание  $^{24}\text{Na}$  уменьшилось до 0.016 мг. Рассчитайте период полураспада этого изотопа.

**4-17.** Для  $^{235}\text{U}$  период полураспада равен  $7.13 \cdot 10^8$  лет. За сколько лет содержание  $^{235}\text{U}$  в образце уменьшится на  $10^{-2}\%$ ?

**4-18.** Реакция между веществами А и В протекает как реакция второго порядка. Сумма парциальных давлений А и В постоянна. При каком соотношении концентраций исходных веществ начальная скорость реакции будет максимальна?

**4-19.** Бимолекулярная реакция  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{P}$ , для которой взяли равные начальные концентрации веществ А и В, проходит в течение 10 мин на 25%. Сколько времени необходимо, чтобы реакция прошла на 50% при той же температуре?

**4-20.** Константа скорости рекомбинации ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{ФГ}^-$  (фенилглиоксинат) в молекулу НФГ при 298 К равна  $k = 10^{11.59}$  л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$ . Рассчитайте время, в течение которого реакция пройдет на 99.999%, если исходные концентрации обоих ионов равны 0.001 моль·л $^{-1}$ .

**4-21.** Константа скорости реакции  $\text{DI} + \text{DI} \rightarrow \text{D}_2 + \text{I}_2$  при 699 К равна 0.776 см $^3$ ·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$ . Вычислите время превращения (в ч) DI на 10% и на 30% при давлении 600 мм рт. ст.

**4-22.** Константа скорости реакции омыления этилацетата  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  равна 5.4 л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$ . Сколько эфира прореагирует за 10 мин при одинаковых концентрациях обоих реагентов, равных 0.02 моль·л $^{-1}$ ? Какова должна быть исходная концентрация эфира, чтобы за то же время прореагировало 98% эфира?

**4-23.** Константа скорости реакции гидролиза этилацетата (ЭА) гидроксидом натрия при 283 К равна 2.38, если концентрацию выражать в моль·л $^{-1}$ , а время в мин. Вычислите время, необходимое для гидролиза 50% ЭА, если смешать 1 м $^3$  0.05 М раствора ЭА с а) 1 м $^3$  0.05 М раствора NaOH, б) 1 м $^3$  0.1 М раствора NaOH, в) 1 м $^3$  0.04 М раствора NaOH.

**4-24.** Вычислите время гидролиза на 10% раствора этилацетата (ЭА) с концентрацией 0.01 М раствором гидроксида натрия с концентрацией 0.004 М при 293 К, если тот же раствор ЭА гидролизуеться на 10% при той же температуре 0.002 М раствором NaOH за время 23 мин.

**4-25.** Раствор этилацетата при концентрации 0.01 моль·л $^{-1}$  и температуре 293 К омыляется 0.002 моль·л $^{-1}$  раствором NaOH на 10% в течение 23 мин. Как изменится это время, если уменьшить концентрации реагирующих веществ в 10 раз (найдите численное значение)?

**4-26.** Реакция  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{CHNO}_2^-$  имеет константу скорости 39.1 л·моль $^{-1}$ ·мин $^{-1}$  при 0°C. Был приготовлен раствор, содержащий 0.004 М нитроэтана и 0.005 М NaOH. Через какое время прореагирует 90% нитроэтана? Выведите формулу и определите период полупревращения нитроэтана.

**4-27.** Реакция второго порядка  $A + D \rightarrow C + B$  проводится в растворе с начальными концентрациями  $[A]_0 = 0.08$  М и  $[D]_0 = 0.07$  М. Через 90 мин концентрация вещества D уменьшилась до 0.02 М. Рассчитайте константу скорости и периоды полупревращения веществ A, D и периоды полубразования веществ C и B.

**4-28.** Реакция второго порядка  $A + B \rightarrow P$  проводится в растворе с начальными концентрациями  $[A]_0 = 0.05$  М и  $[B]_0 = 0.08$  М. Через 1 ч концентрация вещества A уменьшилась до 0.02 М. Рассчитайте константу скорости и периоды полураспада веществ A и B и период полубразования продукта P.

**4-29.** Реакция взаимодействия триэтиламина  $(C_2H_5)_3N$  с иодистым метилом  $CH_3I$ , протекающая в газовой фазе, имеет второй порядок и константу скорости  $2.84 \cdot 10^{-2}$  л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>. Определите время, в течение которого прореагирует 20% иодистого метила, если а) начальные концентрации реагентов равны и составляют 0.05 моль·л<sup>-1</sup>; б) начальные концентрации реагентов составляют:  $[(C_2H_5)_3N]_0 = 0.05$  моль·л<sup>-1</sup>,  $[CH_3I]_0 = 0.03$  моль·л<sup>-1</sup>.

**4-30.** При определённой температуре 0.01 М раствор этилацетата омыляется 0.002 М раствором NaOH на 10% за 23 мин. Через сколько минут он будет омылён до такой же степени 0.005 М раствором KOH? Считайте, что данная реакция имеет второй порядок, а щёлочи диссоциированы полностью.

**4-31.** Вещество A смешано с веществами B и C в равных концентрациях, равных 1 моль·л<sup>-1</sup>. Через 1000 с осталось 50% вещества A. Сколько вещества A останется через 2000 с, если реакция имеет 0, 1, 2 или 3-й порядок?

**4-32.** Скорость реакции равна  $\omega = k[A]^2[B]$ . При каком соотношении между концентрациями A и B начальная скорость реакции будет максимальна, если сумма парциальных давлений веществ A и B постоянна?

**4-33.** Какой порядок имеет необратимая реакция, если про неё известно, что при проведении её с различными начальными концен-

трациями касательные к кинетическим кривым в начальной точке пересекаются в одной точке на оси абсцисс? Ответ поясните.

**4-34.** Выведите выражение, связывающее время превращения реагента на 75% ( $\tau_{3/4}$ ) с константой скорости, порядком реакции и начальной концентрацией реагента.

**4-35.** В кинетическом эксперименте определяли зависимость времени превращения исходного вещества на 75% ( $\tau_{3/4}$ ) от его начальной концентрации  $C_0$ . Эта зависимость описывается уравнением  $\ln \tau_{3/4} = a + b \ln C_0$ , где  $a$  и  $b$  – константы. Найдите порядок реакции, если а)  $b = -1$ , б)  $b = 0$ , в)  $b = 0.5$ .

**4-36.** Покажите, что соотношение  $\frac{\tau_{1/3}}{\tau_{1/4}}$  (где  $\tau_{1/3}$  и  $\tau_{1/4}$  – времена превращения на 1/3 и 1/4 соответственно) может быть записано как функция только порядка реакции  $n$ , если использовать для расчёта одну кинетическую кривую.

**4-37.** Для реакции, имеющей целочисленный порядок, отношение  $\frac{\tau_{1/2}}{\tau_{1/3}} = 2.4$ , где  $\tau_{1/3}$  – время превращения на 1/3. Найдите порядок реакции.

**4-38.** Реакция имеет целочисленный порядок. Определите порядок реакции на основании зависимости времени превращения на 25% ( $\tau_{1/4}$ ) от начального давления вещества и найдите константу скорости этой реакции. Найдите также отношение  $\frac{\tau_{1/2}}{\tau_{3/4}}$ , где  $\tau_{3/4}$  – время превращения на 75%.

$p_0 \cdot 10^{-4}$ , Па	1.06	1.19	1.43	1.64
$\tau_{1/4}$ , мин	14	13	12	8

**4-39.** Времена превращения 1 ммоль одного из реагентов на 25, 50, 75 и 90% равны 0.288, 0.693, 1.386 и 2.303 мин соответственно. Определите порядок и константу скорости реакции.

**4-40.** При определении порядка реакции гидролиза сложного эфира щёлочью при 20.5°C использовали метод подстановки и уравнение первого порядка для расчёта константы скорости. Получена следующая зависимость рассчитанной константы скорости от времени:

$t, \text{с}$	300	1380	3300	7200
$k \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$	14.9	9.3	5.8	3.7

Следует ли использовать для расчёта константы скорости этой реакции уравнение с порядком  $n$ , равным а) 0, б) 2, в) 3? Ответ обоснуйте.

**4-41.** Для реакции  $A + B + C \rightarrow P + N + M$  (начальные концентрации исходных веществ А, В и С равны 4 моль·л<sup>-1</sup>, а продукты отсутствуют) получены следующие кинетические данные:

$t, \text{мин}$	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.8	1.0	1.5	1.9
$[P], \text{ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$	0.72	1.32	1.80	2.20	2.53	3.19	3.46	3.81	3.91

Постройте на одном рисунке три графика в координатах, в которых зависимость концентрации реагента А от времени должна быть линейной при выборе порядка реакции, равного 0, 1, 2. Определите константу скорости.

**4-42.** Для реакции разложения нитрозилхлорида  $2\text{NOCl} \rightarrow 2\text{NO} + \text{Cl}_2$  получены следующие экспериментальные данные:

$[\text{NOCl}]_0, \text{моль} \cdot \text{см}^{-3}$	$\omega_0, \text{моль} \cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$
$5 \cdot 10^{-6}$	$1.41 \cdot 10^{-8}$
$1.2 \cdot 10^{-5}$	$8.1 \cdot 10^{-8}$

Известно, что  $\omega = k[\text{NOCl}]^n$ . Найдите порядок реакции и определите константу скорости.

**4-43.** Для реакции синтеза дейтероводорода  $\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightarrow 2\text{HD}$  были получены следующие данные:

$p_0, \text{мм рт. ст.}$	4	8
$\tau_{1/2}, \text{с}$	196	134

Найдите порядок реакции.



**4-44.** Для реакции димеризации бутадиена при  $326^{\circ}\text{C}$  и начальном давлении  $p_0 = 632$  мм рт. ст. (продукт отсутствует) получены следующие данные по зависимости текущего давления  $p$  (в мм рт. ст.) в системе от времени  $t$  (в мин):

$t$	0	3.25	6.12	10.08	14.30	20.78	29.18	36.38
$p$	632.0	618.5	606.6	591.6	576.1	556.9	534.5	521.2
$t$	49.50	60.87	68.05	77.57	90.05	103.58	117.0	135.72
$p$	498.1	482.8	474.6	464.8	453.3	442.6	432.8	422.8

Определите порядок реакции и константу скорости.

**4-45.** В реакционный сосуд вводят эквивалентные количества иода и натриевой соли фенолпропионовой кислоты. За течением реакции  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{COONa} + \text{I}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4\text{IC}_2\text{H}_4\text{COOH} + \text{NaI}$  следят, отбирая пробы и титруя иод тиосульфатом натрия. Были проведены 2 опыта, экспериментальные данные для которых следующие:

	$t$ , мин	Объём (мл) 0.1 н раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , пошедшего на титрование отобранной пробы
I-ый опыт	0	24.96
	29	8.32
II-ой опыт	0	21.00
	34.5	7.00

Определите порядок реакции, если объёмы отбираемых проб одинаковы в обоих опытах.

**4-46.** Разложение диметилового эфира описывается уравнением  $\text{CH}_3\text{OCH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO} + \text{H}_2$ . При изучении кинетики этого процесса измеряли время, за которое начальное давление увеличивалось вдвое. Были получены следующие результаты:

Начальное давление $p_0$ , Торр	28	58	150	171	261
Время, с	1980	1500	900	824	670

Определите порядок реакции.

**4-47.** За ходом реакции следили по изменению концентрации вещества А. Найдите порядок и константу скорости реакции из следующих данных:

Время, мин	0	2	4	12	18	40	70	95
[A], моль·л <sup>-1</sup>	0.500	0.286	0.221	0.135	0.110	0.075	0.060	0.050

**4-48.** Для газофазной реакции разложения N<sub>2</sub>O при температуре 1030 К получены экспериментальные результаты по зависимости времени полупревращения от начального давления N<sub>2</sub>O:

p <sub>0</sub> , Торр	360	290	164	139	86.5	52.5
τ <sub>1/2</sub> , с	212	255	393	470	634	860

Определите порядок реакции.

**4-49.** При изучении скорости гидролиза 17%-го по массе раствора сахарозы в 0.099 н водном растворе HCl при 35°C были получены следующие данные:

t, мин	9.82	59.60	93.18	142.9	294.8	589.4
C в % от исходного содержания сахарозы	96.5	80.3	71.0	59.1	32.8	11.1

Определите порядок реакции и рассчитайте значение константы скорости.

**4-50.** Реакция омыления метилацетата при 298 К описывается уравнением CH<sub>3</sub>COOCH<sub>3</sub> + NaOH → CH<sub>3</sub>COONa + CH<sub>3</sub>OH. Для этой реакции получены следующие кинетические данные:

t, мин	3	5	7	10	15	25
C <sub>NaOH</sub> , ммоль·л <sup>-1</sup>	7.40	6.34	5.50	4.64	3.63	2.54

Исходные концентрации щёлочи и эфира одинаковы и равны 0.01 моль·л<sup>-1</sup>. Определите порядок реакции и константу скорости.

**4-51.** При исследовании по методу Вант-Гоффа кинетики реакции 2HgCl<sub>2</sub> + HCOONa → Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + NaCl + HCl + CO<sub>2</sub> было проведено два опыта. Определите порядок реакции на основании данных таблицы:

№ опыта	Время, ч	C(HgCl <sub>2</sub> ), моль·л <sup>-1</sup>
1	0	0.1034
	3	0.0679
2	0	0.0503
	3	0.0326

**4-52.** При изучении зависимости начальной скорости распада ацетальдегида от начального давления были получены следующие данные:

$p_0 \cdot 10^{-4}$ , Па	0.88	1.08	1.60	2.93	3.49	5.05
$\omega_0$ , Па·мин <sup>-1</sup>	110	151	263	700	810	1397

Найдите порядок и константу скорости реакции.

**4-53.** Определите константу скорости и порядок реакции превращения цианата аммония в мочевины  $\text{NH}_4\text{OCN} \rightarrow (\text{NH}_2)_2\text{CO}$  при 308 К, если известны значения начальных концентраций и соответствующие периоды полупревращения:

$C_0$ , моль·л <sup>-1</sup>	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25
$\tau_{1/2}$ , ч	37.03	19.15	12.43	9.45	7.51

**4-54.** При щелочном гидролизе аллилхлорида в 50% водном растворе этанола были получены следующие результаты:

Время, ч	0	6.6	19.0	26.2	42.8	66.9
$[\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}]$ , моль·л <sup>-1</sup>	0.1214	0.1148	0.1064	0.1020	0.0945	0.0871
$[\text{OH}^-]$ , моль·л <sup>-1</sup>	0.0515	0.0449	0.0365	0.0321	0.0246	0.0175

Определите порядок реакции и константу скорости.

### *Домашнее задание по теме § 4*

#### *Вариант 4.1*

**1.** Выведите кинетические уравнения и постройте графическую зависимость  $C = f(t)$  для реакции «минус первого» порядка ( $n = -1$ ). Получите выражение для константы скорости реакции и определите её размерность. Найдите время окончания реакции и время полупревращения.

**2.** Для реакции, имеющей целочисленный порядок, отношение времён превращения вещества А на кратную часть равно  $\frac{\tau_{1/2}}{\tau_{1/4}} = 3$ , где  $\tau_{1/4}$  – время превращения на 1/4. Определите порядок реакции  $n$ .

3. Для элементарной бимолекулярной газофазной реакции  $O + OH \rightarrow O_2 + H$  константа скорости равна  $1.3 \cdot 10^{10}$  л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>. Определите концентрацию атомов O через 1 мкс в случае, если начальные концентрации O и OH а) равны и составляют  $1.0 \cdot 10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup>; б)  $[O]_0 = 1.0 \cdot 10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup>,  $[OH]_0 = 2.0 \cdot 10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup>.

4. В некоторой реакции при изменении начальной концентрации от  $0.502$  моль·л<sup>-1</sup> до  $1.007$  моль·л<sup>-1</sup> период полураспада уменьшился с 51 с до 26 с. Определите порядок реакции и константу скорости.

5. Имеются кинетические данные о реакции газообразного пиролиза ацетона  $CH_3COCH_3 \rightarrow C_2H_4 + H_2 + CO$  при постоянных  $T$  и  $V$ .

$t$ , мин	0	6.5	13.0	19.9
Общее давление в системе $p \cdot 10^{-3}$ , Па	41.6	54.4	65.0	74.9

Докажите, что это реакция первого порядка. Определите время полупревращения ацетона.

#### Вариант 4.2

1. Выведите кинетические уравнения и постройте графическую зависимость  $C = f(t)$  для реакции «минус второго» порядка ( $n = -2$ ). Получите выражение для константы скорости реакции и определите её размерность. Найдите время окончания реакции и время полупревращения.

2. Для реакции, имеющей целочисленный порядок, отношение времен превращения вещества A на кратную часть равно  $\frac{\tau_{1/2}}{\tau_{1/3}} = 2$ , где  $\tau_{1/3}$  – время превращения на 1/3. Определите порядок реакции  $n$ .

3. При изучении реакции омыления метилацетата  $CH_3COOCH_3 + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + CH_3OH$  установлено, что порядок реакции по каждому из исходных веществ равен 1, константа скорости равна  $0.137$  л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> при 25°C. Определите время, в течение которого вступят в реакцию 5% эфира, если а) начальные концентрации эфира и щёлочи в реакционной смеси равны и составляют

0.1 моль·л<sup>-1</sup>; б) начальные концентрации реагентов составляют  $[\text{CH}_3\text{COOCH}_3]_0 = 0.1$  моль·л<sup>-1</sup>,  $[\text{OH}^-]_0 = 0.2$  моль·л<sup>-1</sup>.

4. Реакцию проводили при двух начальных концентрациях веществ:  $C_{0(1)} = 1$  моль·л<sup>-1</sup>,  $C_{0(2)} = 3$  моль·л<sup>-1</sup>. Были определены соответствующие времена полупревращения:  $\tau_{1/2(1)} = 3$  ч,  $\tau_{1/2(2)} = 20$  мин. Найдите константу скорости реакции.

5. При изучении газофазной реакции разложения пероксида дитретичного бутила  $(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_3 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{C}_2\text{H}_6$  при постоянных  $T$  и  $V$  фиксируют изменение общего давления  $p$  в системе от времени:

$t$ , мин	0	5	10	20	30
$p$ , ГПа	250	272	293	332	368

Докажите, что это реакция первого порядка. Определите время полупревращения пероксида дитретичного бутила.

### Вариант 4.3

1. Вычислите начальную скорость реакции разложения вещества А при 37°C в см<sup>-3</sup>·мин<sup>-1</sup>, если константа скорости реакции равна 4.2 л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>, а давление А составляет  $2.67 \cdot 10^4$  Па.

2. Скорость бимолекулярной реакции  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$  равна  $a$  (в моль·см<sup>-3</sup>·с<sup>-1</sup>). Парциальное давление первого из исходных веществ равно  $p$  (Па), а концентрация второго  $b$  (1 см<sup>-3</sup>). Чему равна константа скорости  $k$  в Па<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>?

3. Вычислите скорость реакции разложения иодистого водорода  $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$  при  $p = 1$  атм и  $T = 600$  К, если константа скорости равна  $5.95 \cdot 10^{-3}$  см<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>.

4. Скорость реакции второго порядка  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$  при 500 К равна  $1.37 \cdot 10^{-13}$  моль·см<sup>-3</sup>·с<sup>-1</sup>. Вычислите константу скорости в л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>, если парциальные давления исходных веществ равны 0.5 атм.

5. Реакция триэтиламина с иодистым метилом имеет второй порядок. Начальные концентрации реагирующих веществ одинаковы и равны  $0.020 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ , а продукты в начальный момент времени отсутствуют. Определите среднее значение константы скорости, используя следующие опытные данные, где  $x$  – концентрация продукта реакции:

$t, \text{ с}$	1000	1500	2300	3500	4500
$x, \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$	0.008	0.010	0.012	0.014	0.015

**§ 5. Зависимость константы скорости от температуры. Энергия активации**

5-1. Пользуясь правилом Вант-Гоффа и считая  $\gamma = 3$ , определите, на сколько градусов надо повысить температуру, чтобы скорость реакции возросла в а) 10 раз, б) 20 раз, в) 100 раз.

5-2. В каком случае константа скорости увеличится в большее число раз при нагревании на  $10^\circ\text{C}$ : от  $0^\circ\text{C}$  до  $10^\circ\text{C}$  или от  $10^\circ\text{C}$  до  $20^\circ\text{C}$ ?

5-3. Константа скорости реакции равна  $9 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$  при  $297.9 \text{ К}$  и  $13 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$  при  $303.2 \text{ К}$ . Вычислите энергию активации реакции, константу скорости при  $35^\circ\text{C}$  и время, за которое распадется 99% исходного вещества при этой температуре.

5-4. Константа скорости реакции при  $22^\circ\text{C}$  равна  $2.40 \text{ мин}^{-1}$ , а при  $27^\circ\text{C}$  –  $3.30 \text{ мин}^{-1}$ . При какой температуре константа скорости будет равна  $4.0 \text{ мин}^{-1}$ ?

5-5. Какова должна быть энергия активации  $E_A$ , чтобы скорость реакции возросла в 3 раза при увеличении температуры от  $300$  до  $310 \text{ К}$ ? Изменится ли значение  $E_A$  при увеличении температуры от  $200$  до  $210 \text{ К}$  и таком же повышении скорости реакции?

5-6. Две константы скорости реакции одного порядка имеют одинаковые предэкспоненциальные множители, а их энергии активации различаются на  $10 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ . Найдите отношение констант скорости при  $300^\circ\text{C}$ .

**5-7.** Период полупревращения  $\tau_{1/2}$  некоторого вещества при 293 К в 33 раза превышает  $\tau_{1/2}$  при 320 К. Определите энергию активации реакции.

**5-8.** Энергия активации реакции, приводящей к скисанию молока, равна 75 кДж·моль<sup>-1</sup>. При температуре 21°C молоко скисает за 8 ч. Как долго можно хранить молоко в холодильнике при температуре 5°C? Время скисания можно принять обратно пропорциональным константе скорости.

**5-9.** Константа скорости реакции омыления метилпропионата  $C_2H_5COOCH_3 + NaOH \rightarrow C_2H_5COONa + CH_3OH$  при 282.6 К равна 2.37 мин<sup>-1</sup>, а при 287.6 К – 3.204 мин<sup>-1</sup>. При какой температуре константа скорости равна 4 мин<sup>-1</sup>?

**5-10.** Образец Zn растворяется в HCl при 20°C за 27 мин, а при 40°C – за 3 мин. За какое время цинк растворится при 55°C?

**5-11.** Реакция первого порядка протекает на 30% при температуре 25°C за 30 мин, а при температуре 40°C за 5 мин. Найдите энергию активации реакции.

**5-12.** Если реакция первого порядка имеет энергию активации 25 ккал·моль<sup>-1</sup> и в уравнении  $k = Ae^{-\frac{E}{RT}}$  предэкспоненциальный множитель  $A = 5 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ , то при какой температуре время полураспада для данной реакции будет равно а) 1 мин, б) 30 дням?

**5-13.** Для реакции  $2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$  константа скорости при температуре 986 К равна 6.72 л·моль<sup>-1</sup>·мин<sup>-1</sup>, а при температуре 1165 К – 977.0 л·моль<sup>-1</sup>·мин<sup>-1</sup>. Найдите энергию активации этой реакции и константу скорости при температуре 1053 К.

**5-14.** Для газофазной реакции  $HI + CH_3I \rightarrow CH_4 + I_2$  энергия активации равна 140 кДж·моль<sup>-1</sup>. Константа скорости при 227°C составляет  $3.9 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Рассчитайте константу скорости реакции при 310°C. При какой температуре константа скорости будет равна  $1.0 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ?

**5-15.** В двух реакциях одинакового порядка разница энергий активации составляет  $E_2 - E_1 = 40$  кДж·моль<sup>-1</sup>. При температуре 293 К отношение констант скорости  $k_2/k_1 = 2$ . При какой температуре константы скорости сравняются?

**5-16.** Раскручивание двойной спирали ДНК – реакция первого порядка с энергией активации 420 кДж·моль<sup>-1</sup>. При 37°C константа скорости равна  $4.9 \cdot 10^{-4}$  мин<sup>-1</sup>. Рассчитайте периоды полупревращения ДНК при 37 и 40°C.

**5-17.** В необратимой реакции первого порядка при 125°C за 20 мин превращение исходного вещества составило 60%, а при 145°C для достижения такого же превращения потребовалось 5.5 мин. Рассчитайте константы скорости при указанных температурах и энергию активации реакции.

**5-18.** Для реакции термического разложения  $N_2O_5$  энергия активации равна 103.5 кДж·моль<sup>-1</sup>, а предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса равен  $4.6 \cdot 10^{13}$  с<sup>-1</sup>. Рассчитайте а) период полураспада реагента при -10°C; б) время, необходимое для завершения реакции на 90% при 50°C.

**5-19.** Разложение некоторого вещества является реакцией первого порядка с энергией активации 231 кДж·моль<sup>-1</sup>. При 300 К разложение этого вещества происходит со скоростью 95% в час. Вычислите температуру, при которой вещество разлагается со скоростью 0.1% в минуту.

**5-20.** Константы скорости реакции  $NaBO_3 + H_2O \rightarrow NaH_2BO_3 + 0.5O_2$  при  $T_1 = 303.2$  К и  $T_2 = 308.2$  К соответственно равны  $2.2 \cdot 10^{-3}$  и  $4.1 \cdot 10^{-3}$  мин<sup>-1</sup>. Вычислите энергию активации и время, в течение которого при температуре 313.2 К разложится 99.99% пербората натрия.

**5-21.** Зависимость константы скорости разложения фосфина  $4PH_3 \rightarrow P_4 + 6H_2$  от температуры (в К) выражается уравнением  $\lg k = -\frac{18953}{T} + 2 \lg T + 12.130$ . Рассчитайте энергию активации этой реакции при 800 К.



**5-22.** Для некоторой необратимой химической реакции получена температурная зависимость времени превращения реагента на 75% от исходной концентрации:  $\tau_{3/4} = f(T)$ . Как по этим данным можно определить энергию активации реакции? Какие условия проведения эксперимента необходимо соблюдать?

**5-23.** Определите значение энергии активации для реакции разложения тетрагидрофурана при постоянном исходном давлении, если были получены следующие значения периода полураспада при разных температурах:

$\tau_{1/2}, \text{с}$	4040	2718	1806	1158
$T, \text{К}$	802.5	811.5	823.5	833.0

**5-24.** За ходом реакции следили по изменению концентрации исходного вещества А. Найдите порядок реакции, константы скорости при двух температурах, а также энергию активации.

$t, \text{мин}$	0	3	5	12	15
$C_A, \text{моль}\cdot\text{л}^{-1} (50^\circ\text{C})$	0.05	0.037	0.0303	0.015	0.0112
$C_A, \text{моль}\cdot\text{л}^{-1} (75^\circ\text{C})$	0.05	0.0197	0.0106	0.0012	0.0005

**5-25.** За ходом реакции следили по изменению концентрации исходного вещества А. Найдите порядок реакции, константы скорости при двух температурах, а также энергию активации.

$t, \text{с}$	0	600	900	1200	1500	1800
$C_A, \text{моль}\cdot\text{л}^{-1} (573 \text{ К})$	1.000	0.898	0.855	0.806	0.764	0.735
$C_A, \text{моль}\cdot\text{л}^{-1} (773 \text{ К})$	1.000	0.746	0.659	0.592	0.541	0.490

**5-26.** При изучении кинетики бимолекулярной реакции получены следующие данные:

Температура, $^\circ\text{C}$	292.0	299.2	332.4
$k, \text{см}^3\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$	69	84	200

Рассчитайте энергию активации и предэкспоненциальный множитель.

**5-27.** Газофазную реакцию  $2A \rightarrow B$  контролировали по изменению общего давления в системе в зависимости от времени. Были получены

результаты при 330 К, в начальный момент вещество В отсутствовало. Найдите порядок и константу скорости реакции при 330 К. За какое время исходное вещество разложится на 1/3 при температуре 350 К, если энергия активации реакции равна 96 кДж·моль<sup>-1</sup>?

Время, с	0	100	200	300	400
$p$ , мм рт. ст.	400	322	288	268	256

**5-28.** Бимолекулярная реакция протекает при эквимольных концентрациях реагентов  $C_A = C_B = 0.0005$  моль·см<sup>-3</sup>. Для неё получены следующие данные по зависимости времени превращения на 3/4:

$T$ , К	565.15	572.35	605.55
$\tau_{3/4}$ , с	86.9	71.4	30.0

Найдите энергию активации и предэкспоненту.

### § 6. Сложные реакции

**6-1.** Константа скорости сложной реакции выражается через константы скорости элементарных стадий следующим образом:

$k = \frac{k_1 k_2}{k_3}$ . Рассчитайте эффективную энергию активации сложной реакции, если энергии активации элементарных стадий равны:  $E_1 = 20$ ,  $E_2 = 40$ ,  $E_3 = 70$  кДж·моль<sup>-1</sup>.

**6-2.** В реакции изомеризации  $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$  конечная, не изменяющаяся

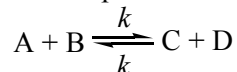
более концентрация вещества А равна 0.078 моль·л<sup>-1</sup>. В начальный момент концентрация вещества А составляла 0.366 моль·л<sup>-1</sup>. Через 71.8 ч она составила 0.277 моль·л<sup>-1</sup>. Найдите константы скорости  $k_1$  и  $k_{-1}$ .

**6-3.** Найдите время, за которое вещество А распадется на 1/3 в обратной реакции  $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$  ( $[B]_0 = 0$ ). При каком минимальном значении

$k_{-1}/k_1$  и при каком максимальном значении константы равновесия вещество А никогда не сможет распасться на 1/3?

**6-4.** Получите уравнение для расчёта периода полупревращения вещества А в обратимой реакции первого порядка  $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$ , если в начальный момент времени  $[B]_0 = 0$ . Укажите ограничение, при котором можно использовать это уравнение.

**6-5.** Реакция изотопного обмена протекает по механизму



с начальными концентрациями  $[A]_0 = a$ ,  $[B]_0 = b$ ,  $[C]_0 = [D]_0 = 0$ . Найдите зависимости концентраций веществ А и В от времени и периоды полураспада этих веществ. Постройте кинетические кривые для всех участников реакции.

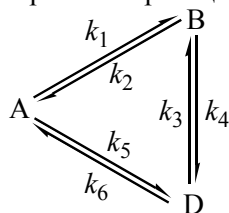
**6-6.** Для обратимой реакции  $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$  начальное давление вещества А  $p_0 = 1.33 \cdot 10^4$  Па. Через 10 мин после начала реакции давление А стало равно  $5.3 \cdot 10^3$  Па, а В –  $8.03 \cdot 10^3$  Па. Рассчитайте давление А через 20 и 40 мин после начала реакции, если константа равновесия равна 3.

**6-7.** Для обратимой реакции первого порядка константы скорости прямой реакции при температурах 27°C и 37°C равны 3.5 и 8.5 мин<sup>-1</sup>, а константы равновесия при этих температурах равны  $2.33 \cdot 10^{-6}$  и  $4.72 \cdot 10^{-6}$  соответственно. Рассчитайте тепловой эффект реакции и энергии активации прямой и обратной реакций.

**6-8.** Обратимая газофазная реакция протекает по стехиометрическому уравнению  $2A_1 + A_2 \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} 2C$ , внутренняя энергия  $\Delta U = -84$  кДж·моль<sup>-1</sup>. При 473 К прямая реакция подчиняется закону скорости  $\frac{d[A_1]}{dt} = k_1[A_1]^2$ ,  $\lg k_1 = 10.42 - \frac{19700}{T}$  ( $k_1$  в л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>). Константа равновесия  $K_p$  при 473 К равна  $2 \cdot 10^3$ . Найдите энергию активации обратной реакции. Найдите зависимость константы скорости обратной

реакции  $k_{-1}$  от температуры,  $k_{-1}$  при 473 и 573 К, а также  $K_C$  при температуре 573 К ( $C_{ст} = 1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ ).

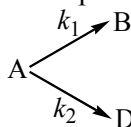
**6-9.** В системе протекают обратимые реакции по схеме



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

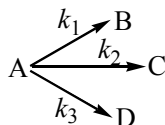
**6-10.** Для параллельных реакций первого порядка, в которых реагент А превращается в продукт В (с константой скорости  $k_1$ ) и продукт С (с константой скорости  $k_2$ ), нарисуйте график зависимости концентрации В от С.

**6-11.** В необратимых параллельных реакциях первого порядка



выход вещества В равен 67%, а время превращения вещества А на  $1/3$  равно 9 минутам. Найдите  $k_1$  и  $k_2$ .

**6-12.** Реакция разложения вещества А может протекать параллельно по трём направлениям:

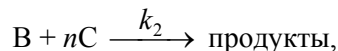
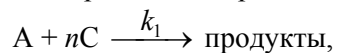


Концентрации продуктов в смеси через 10 мин после начала реакции были равны:  $[B] = 1.6 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ ,  $[C] = 3.6 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ ,  $[D] = 7.8 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ . Определите константы скорости  $k_1$ ,  $k_2$  и  $k_3$ , если период полураспада вещества А равен 8 мин.

**6-13.** В системе протекают две параллельные реакции:

$A + C \xrightarrow{k_1} \text{продукты}$  и  $C + B \xrightarrow{k_2} \text{продукты}$ . К моменту, когда прореагировало 10% вещества А, в системе осталось 94.9% вещества В. Найдите отношение  $k_1/k_2$ .

**6-14.** В системе протекают параллельные реакции по уравнениям



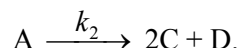
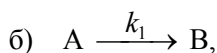
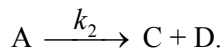
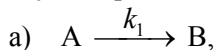
отношение  $k_1/k_2 = 10$ . Найдите количество вещества В в мольных %, которое прореагирует к моменту, когда вещество А будет израсходовано на 99.5%.

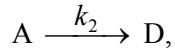
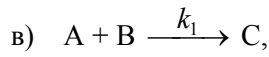
**6-15.** В системе протекают две параллельные реакции  $A \xrightarrow{k_1} C$  и  $A \xrightarrow{k_2} D$ . Отношение констант  $k_1/k_2$  при 20°C равно 10, а при 50°C константы принимают одинаковые значения. Определите разность энергий активации для этих реакций ( $E_{A2} - E_{A1}$ ).

**6-16.** В системе одновременно протекают две газофазные реакции:

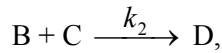
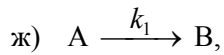
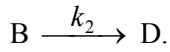
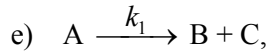
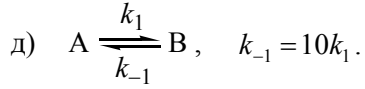
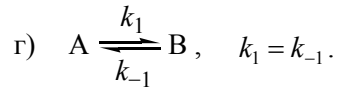
$A + B \xrightarrow{k_1} C$  и  $A \xrightarrow{k_2} D$ . Смесь А и В эквимольна. Общее начальное давление равно  $2.67 \cdot 10^4$  Па. По окончании реакции при температуре 227°C образуется  $3.2 \cdot 10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup> продукта С. При температуре 327°C давление продукта С в конце опыта составляет  $0.53 \cdot 10^4$  Па. Определите разность энергий активации этих реакций.

**6-17.** Изобразите качественно на графике кинетические кривые в случае протекания следующих реакций.

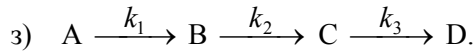




начальные концентрации веществ А и В равны, равны константы скорости обеих стадий:  $k_1 = k_2$ .



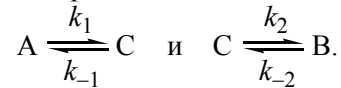
начальные концентрации веществ А и С равны.



**6-18.** В последовательной реакции  $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} P$  константа скорости первой стадии равна  $10 \text{ мин}^{-1}$ , а второй –  $10000 \text{ мин}^{-1}$ . Рассчитайте время достижения максимальной концентрации промежуточного продукта. Оцените, насколько точно выполняется равенство  $[B]_{\text{точное}} \approx [B]_{\text{стационарное}}$  после времени достижения максимальной концентрации В.

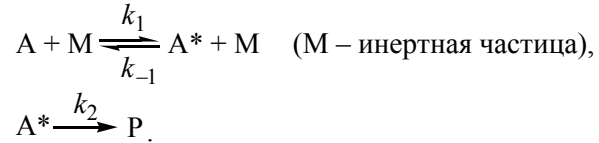
**6-19.** В системе осуществляется последовательная реакция  $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ . Максимальная концентрация вещества В, равная  $0.77[A]_0$ , где  $[A]_0$  – начальная концентрация вещества А, достигается через 170 мин после начала реакции. Рассчитайте константы скорости элементарных стадий  $k_1$  и  $k_2$  (отношение констант  $k_2/k_1$  найдите подбором).

6-20. Для реакции  $A \rightarrow B$  предложен механизм:



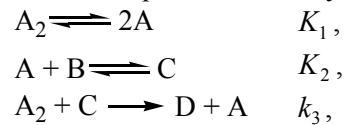
Выразите отношение концентраций  $[B]/[A]$  через константы скорости отдельных стадий.

6-21. Для реакции  $A \rightarrow P$  предложен следующий механизм:



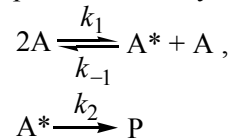
Напишите выражение для скорости образования продукта P.

6-22. Для реакции  $A_2 + B \rightarrow D$  предложен следующий механизм:



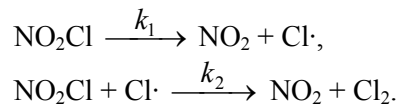
где  $K_1$  и  $K_2$  – константы равновесия для соответствующих стадий,  $k_3$  – константа скорости. Напишите выражение для скорости образования продукта D.

6-23. Для реакции  $A \rightarrow P$  предложен следующий механизм:



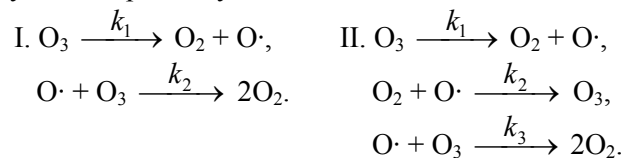
(на первый взгляд мономолекулярная реакция в действительности имеет такой сложный механизм). Получите выражение для скорости образования продукта P. При каких условиях наблюдается псевдо-первый или второй порядок?

6-24. Разложение нитрозилхлорида  $\text{NO}_2\text{Cl} \rightarrow \text{NO}_2 + 1/2\text{Cl}_2$  происходит согласно следующей схеме:

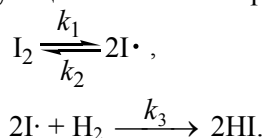


Используя метод квазистационарных концентраций Боденштейна, запишите выражение для скорости реакции (разложения  $\text{NO}_2\text{Cl}$ ).

**6-25.** Для реакции разложения озона  $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$  эксперимент показал, что наблюдается второй порядок по озону и «минус первый» по кислороду. С помощью метода квазистационарных концентраций выберите из двух предложенных механизмов тот, который соответствует эксперименту.

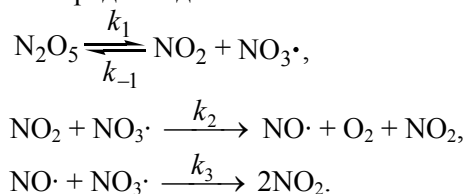


**6-26.** Был предложен следующий механизм образования HI:



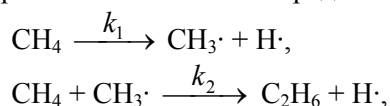
Запишите уравнение для скорости образования HI, используя а) принцип квазистационарных концентраций для  $\text{I}\cdot$ , б) принцип квазиравновесного приближения, полагая, что отношение концентраций  $[\text{I}\cdot]^2/[\text{I}_2]$  равно константе равновесия.

**6-27.** Разложение  $\text{N}_2\text{O}_5$  не является простым мономолекулярным распадом, а состоит из ряда стадий:

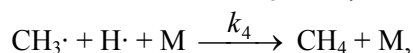
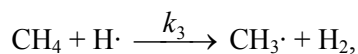


Используя метод квазистационарных концентраций Боденштейна, напишите выражение для скорости распада  $\text{N}_2\text{O}_5$ .

**6-28.** Механизм пиролиза метана можно представить в виде:

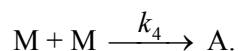
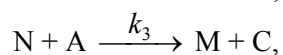
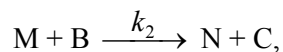
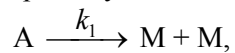






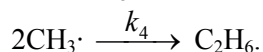
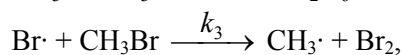
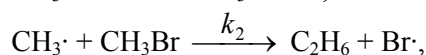
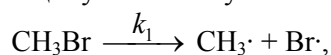
где M – некоторая инертная частица. Считая концентрации  $\text{CH}_3\cdot$  и  $\text{H}\cdot$  квазистационарными, выведите кинетическое уравнение реакции.

**6-29.** Реакция  $\text{A} + \text{B} \rightarrow 2\text{C}$  протекает по сложному механизму с образованием двух активных промежуточных веществ M и N:



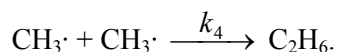
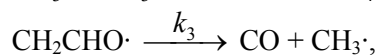
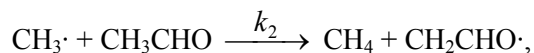
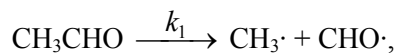
Запишите выражение для скорости образования вещества C, используя метод квазистационарных концентраций Боденштейна.

**6-30.** Реакция разложения бромметана  $2\text{CH}_3\text{Br} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{Br}_2$  может протекать по следующему механизму:



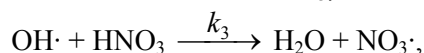
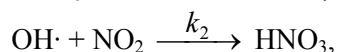
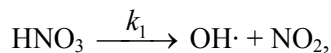
Используя метод квазистационарных концентраций Боденштейна, напишите выражение для скорости образования этана.

**6-31.** Разложение ацетальдегида протекает согласно следующему механизму:



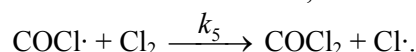
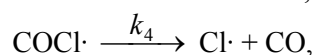
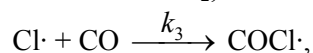
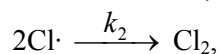
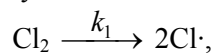
Используя метод квазистационарных концентраций Боденштейна, напишите выражение для скорости образования метана.

**6-32.** Найдите скорость распада азотной кислоты, если реакция имеет следующий механизм:



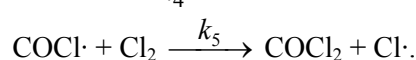
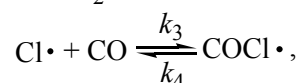
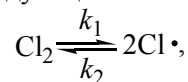
Как изменится выражение для скорости реакции, если  $[\text{NO}_2] \approx 0$ ?

**6-33.** Предложен следующий механизм образования фосгена:



Получите уравнение для скорости реакции образования  $\text{COCl}_2$ , если концентрации  $\text{Cl}\cdot$  и  $\text{COCl}\cdot$  квазистационарны.

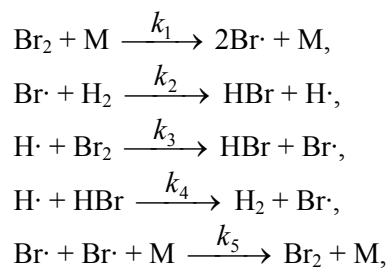
**6-34.** Предложен следующий механизм образования фосгена:



Получите уравнение для скорости реакции образования  $\text{COCl}_2$ , полагая, что первая и вторая стадии процесса квазиравновесны.

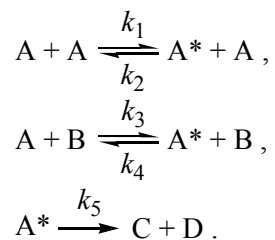
**6-35.** Боденштейн и Линд, изучая реакцию получения  $\text{HBr}$   $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$ , получили уравнение для скорости образования  $\text{HBr}$

вблизи  $280^\circ\text{C}$ : 
$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + \frac{[\text{HBr}]}{10[\text{Br}_2]}}.$$
 Используя метод квазистационарных концентраций, получите выражение для скорости образования  $\text{HBr}$ , если предложен следующий механизм реакции:



где М – инертная частица.

**6-36.** Некоторый газ А превращается в смеси с газом В в продукты С и Д:



Выразите скорость реакции через концентрации веществ А и В и константы скорости элементарных реакций.

### § 7. Фотохимия

**7-1.** Энергию кванта света выражают в различных единицах. Рассчитайте энергию кванта света в Дж и одного моля (Эйнштейна) световых квантов в кДж·моль<sup>-1</sup>, если а) длина волны равна 100 нм, б) волновое число составляет 1000 см<sup>-1</sup>, в) энергия равна 1 эВ.

**7-2.** Определите длину волны света, достаточную для диссоциации молекулы водорода. Энергия диссоциации водорода равна 431 кДж·моль<sup>-1</sup>.

**7-3.** Рассчитайте энергию излучения ртутной лампы (длина волны излучения 254 нм). Будет ли эффективен такой источник света как ртутная лампа для диссоциации молекул водорода, т. е. эффекта фотосенсибилизации?

7-4. Энергия связи C–I в молекуле иодметана составляет 50 ккал·моль<sup>-1</sup>. Оцените кинетическую энергию продуктов реакции  $\text{CH}_3\text{I} + h\nu \rightarrow \text{CH}_3\cdot + \text{I}\cdot$  при действии на  $\text{CH}_3\text{I}$  УФ излучения с длиной волны 253.7 нм.

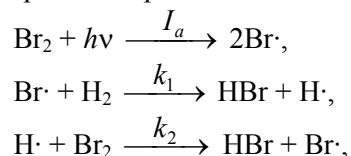
7-5. Энергия активации фотохимической реакции составляет 48.5 ккал·моль<sup>-1</sup>. В каком случае квант света обладает достаточной энергией, чтобы инициировать эту реакцию: а)  $\omega = 3651 \text{ см}^{-1}$ ; б)  $\lambda = 1000 \text{ нм}$ ; в)  $\nu = 5.09 \cdot 10^{14} \text{ Гц}$  ( $\text{с}^{-1}$ )?

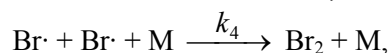
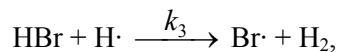
7-6. Молекулы в сетчатке глаза человека способны передавать сигнал в зрительный нерв, если мощность излучения равна  $2 \cdot 10^{-16} \text{ Вт}$ . Найдите минимальное число фотонов, которое должно за 1 с попадать на сетчатку глаза, чтобы создать зрительное ощущение, если видимый свет красный, зелёный или синий. Примите, что средняя длина волны света равна 700, 530 и 470 нм соответственно.

7-7. Вычислите максимально возможный выход углеводов со 100 м<sup>2</sup> зелёных насаждений в течение лета (90 дней). Исходные данные: солнечная энергия равна  $1 \text{ кал} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{мин}^{-1}$ ; летний день составляет в среднем 8 часов; примите, что хлорофилл поглощает свет со средней длиной волны 550 нм, при этом на растения попадает 1/3 излучения; квантовый выход составляет 0.12 единиц  $\text{H}_2\text{CO}$  на фотон.

7-8. Кварцевый реактор, содержащий бензол, насыщенный хлором до 10%, облучался светом ( $\lambda = 3130 \text{ \AA}$ ) от ртутной лампы. Перед лампой ставился светофильтр, выделявший соответствующую длину волны из общего излучения. Продолжительность облучения составляла 35 мин. Продуктом реакции является гексахлорциклогексан. Определите квантовый выход реакции, если энергия, прошедшая через кварцевый реактор с чистым бензолом, равна 46.81 Дж, а энергия, прошедшая через реактор во время реакции, – 4.25 Дж. Выход  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$  равен 1.8 г.

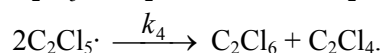
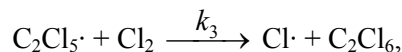
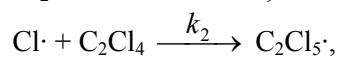
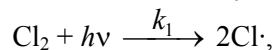
7-9. При фотохимическом образовании бромоводорода из простых веществ протекание процесса происходит по следующему механизму:





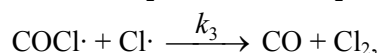
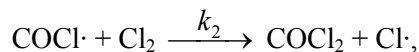
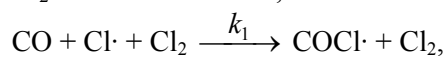
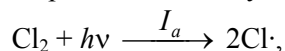
где М – инертная частица,  $I_a$  – интенсивность поглощённого света. Напишите выражение для скорости образования бромоводорода. Сопоставьте его с выражением для скорости образования HBr, если распад Br<sub>2</sub> происходит не фотохимическим, а термическим путём.

**7-10.** Реакция фотохимического хлорирования тетрахлорэтилена в растворе CCl<sub>4</sub> протекает согласно следующему механизму:



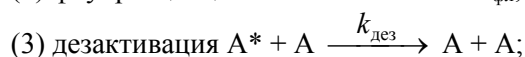
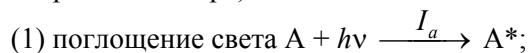
Используя метод квазистационарных концентраций Боденштейна, напишите выражение для скорости образования гексахлорэтана.

**7-11.** При фотохимическом образовании фосгена возможно предположить протекание процесса по следующему механизму:



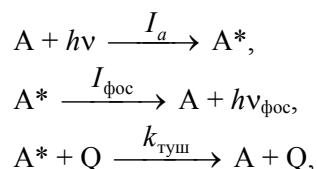
где  $I_a$  – интенсивность поглощённого света. Напишите выражение для скорости образования фосгена.

**7-12.** Предложен следующий механизм фотохимической реакции (механизм Штерна–Фольмера):



Скорость процесса (1)  $\omega_1 = \text{const} \cdot I_a$  ( $I_a$  – интенсивность поглощённого света); скорость процесса (2)  $\omega_2 = \text{const} \cdot I_{\text{фл}} = k_{\text{фл}}[A^*]$  ( $I_{\text{фл}}$  – интенсивность флуоресценции,  $k_{\text{фл}}$  – константа скорости процесса);  $k_{\text{дез}}$  и  $k_{\text{реак}}$  – константы скорости процессов (3) и (4) соответственно. Применяя принцип квазистационарных концентраций к  $[A^*]$ , получите выражение для скорости реакции диссоциации, квантового выхода реакции, квантового выхода флуоресценции ( $I_{\text{фл}}/I_a$ ).

**7-13.** Простой механизм тушения фосфоресценции состоит из следующих стадий:



где  $I_a$  – интенсивность поглощённого света;  $I_{\text{фос}}$  – интенсивность излучения при фосфоресценции, скорость процесса фосфоресценции равна  $\text{const} \cdot I_{\text{фос}} = k_{\text{фос}}[A^*]$ ,  $k_{\text{фос}}$  – константа скорости фосфоресценции;  $k_{\text{туш}}$  – константа скорости тушения.

а) Выведите кинетическое уравнение для зависимости интенсивности фосфоресценции от концентрации тушителя Q.

б) Рассчитайте концентрацию тушителя Q, необходимую для того, чтобы квантовый выход фосфоресценции ( $I_{\text{фос}}/I_a$ ) был равен 0.5.

Известно, что время жизни триплетного состояния ( $A^*$ ) составляет  $10^{-3}$  с и  $k_{\text{туш}}$  равна  $10 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

### *Домашнее задание по темам §§ 5 и 6*

#### *Вариант 5.1*

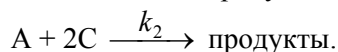
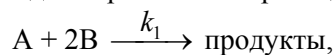
**1.** Реакция первого порядка при температуре  $25^\circ\text{C}$  завершается на 70% за 15 мин. При какой температуре реакция завершится на 50% за 15 мин, если энергия активации равна  $50 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ? Определите константы скорости реакции при обеих температурах.

2. Энергия активации некоторой реакции в 2 раза меньше, чем энергия активации другой реакции. При нагревании от  $T_1$  до  $T_2$  константа скорости второй реакции увеличилась в  $x$  раз. Во сколько раз увеличилась константа скорости первой реакции при нагревании от  $T_1$  до  $T_2$ ?

3. За ходом реакции следили по изменению концентрации вещества А. Найдите порядок реакции, константы скорости при двух температурах, а также энергию активации реакции, используя следующие данные:

$t$ , мин	0	2	4	12	18	40
$C_A$ , моль·л <sup>-1</sup> (70°C)	0.500	0.285	0.220	0.135	0.113	0.077
$C_A$ , моль·л <sup>-1</sup> (110°C)	0.500	0.121	0.086	0.050	0.041	0.028

4. В системе протекают две параллельные реакции:



Отношение  $k_1/k_2 = 5$ . Начальные концентрации веществ В и С одинаковы. К моменту времени  $t$  прореагировало 50% вещества В. Какая часть вещества С прореагировала к этому моменту?

5. Для обратимой экзотермической реакции  $A \rightleftharpoons B$  в начальный момент времени концентрации веществ равны:  $[A]_0 = 4$  моль·л<sup>-1</sup>,  $[B]_0 = 0$ . Константа равновесия реакции равна 3. Рассчитайте равновесный состав смеси. На одном графике изобразите (качественно) зависимости концентраций веществ А и В от времени. На этом же графике покажите, как изменится вид этих зависимостей с увеличением температуры, если константа равновесия изменится в 1.5 раза.

### Вариант 5.2

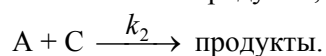
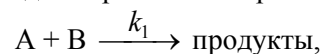
1. Некоторая реакция протекает при температуре 20°C за 24 ч, а при 40°C – за 4 ч. Оцените время протекания реакции при температуре 60°C, полагая, что время реакции обратно пропорционально константе скорости.

2. Энергия активации некоторой реакции в 1.5 раза больше, чем энергия активации другой реакции. При нагревании от  $T_1$  до  $T_2$  константа скорости второй реакции увеличилась в  $a$  раз. Во сколько раз увеличилась константа скорости первой реакции при нагревании от  $T_1$  до  $T_2$ ?

3. За ходом реакции следили по изменению концентрации вещества А. Найдите порядок реакции, константы скорости и период полураспада вещества при двух температурах, а также энергию активации реакции, используя следующие данные:

$t$ , мин	0	3	7	15	30	60
$C_A$ , моль·л <sup>-1</sup> (27°C)	3.00	2.97	2.93	2.85	2.70	2.40
$C_A$ , моль·л <sup>-1</sup> (77°C)	3.00	2.71	2.33	1.57	0.13	–

4. В системе протекают две параллельные реакции:



Отношение  $k_1/k_2 = 7$ . Начальные концентрации веществ В и С одинаковы. К моменту времени  $t$  прореагировало 50% вещества В. Какая часть вещества С прореагировала к этому моменту?

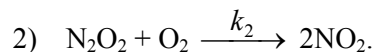
5. Для обратимой эндотермической реакции  $A \rightleftharpoons B$  в начальный момент времени концентрации веществ равны:  $[A]_0 = 6$  моль·л<sup>-1</sup>,  $[B]_0 = 0$ . Константа равновесия реакции равна 1.5. Рассчитайте равновесный состав смеси. На одном графике изобразите (качественно) зависимости концентраций веществ А и В от времени. На этом же графике покажите, как изменится вид этих зависимостей с уменьшением температуры, если константа равновесия изменится в 2 раза.

### Вариант 5.3

1. Период полупревращения вещества в реакции первого порядка при 323.2 К составляет 100 мин, а при 353.2 К – 15 мин. Вычислите температурный коэффициент константы скорости и энергию активации реакции.



2. Для реакции третьего порядка  $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$  предложена следующая схема:

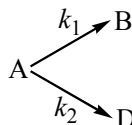


Покажите, при каком соотношении между внутренней энергией реакции (1) и энергией активации реакции (2) опытная энергия активации этой реакции третьего порядка может быть отрицательна и равна  $-4.7 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ .

3. Для реакции  $\text{A} \rightarrow \text{B}$  на основании приведённых ниже данных определите порядок, константы скорости и энергию активации.

Время, с	0	60	90	120	150	180
$C_A(300^\circ\text{C}), \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$	2.039	1.521	1.341	1.206	1.102	0.999
$C_A(400^\circ\text{C}), \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$	0.574	0.478	0.441	0.408	0.380	0.354

4. Покажите, что при двух параллельных реакциях



энергия активации суммарной реакции разложения вещества А связана с энергиями активации отдельных стадий следующим образом:

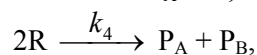
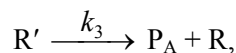
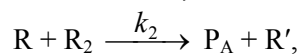
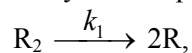
$$E = \frac{k_1 E_1 + k_2 E_2}{k_1 + k_2}.$$

5. Обратимую реакцию первого порядка  $\text{A} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{B}$  проводят с раз-

личными начальными количествами исходного вещества А. Чему соответствует точка пересечения касательной к начальному участку кинетической кривой для вещества А с осью абсцисс? Сойдутся ли в одной точке соответствующие касательные к начальным участкам различных кинетических кривых, если температура всех опытов одинакова, а начальная концентрация вещества В равна нулю?

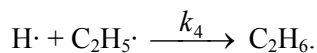
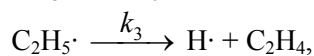
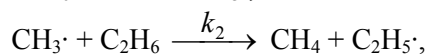
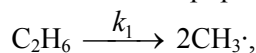
*Домашнее задание по темам §§ 6 и 7**Вариант 6.1*

1. Термическое разложение углеводорода  $R_2$  протекает по механизму



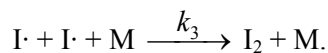
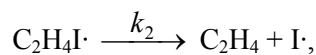
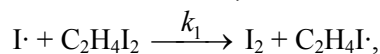
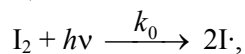
где  $R_2$ ,  $P_A$  и  $P_B$  – устойчивые углеводороды,  $R$  и  $R'$  – радикалы. Найдите зависимость скорости разложения  $R_2$  от концентрации  $R_2$ .

2. Дана кинетическая схема дегидрирования этана:



Используя приближение квазистационарных концентраций, получите выражение для скорости образования этилена  $C_2H_4$ .

3. Используя метод квазистационарных концентраций Боденштейна, напишите выражение для скорости превращения  $C_2H_4I_2$  и скорости образования этилена, если известно, что реакция  $C_2H_4I_2 \rightarrow C_2H_4 + I_2$  протекает по следующей схеме:



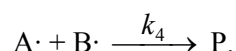
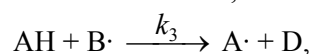
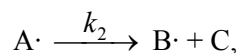
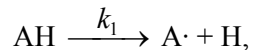
4. При фотобромировании коричной кислоты до дибромкоричной кислоты  $C_6H_5CH=CHCOOH + Br_2 \rightarrow C_6H_5CHBrCHBrCOOH$  применялся синий свет с длиной волны  $4358 \text{ \AA}$  и интенсивностью  $1.4 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} \cdot \text{с}^{-1}$ . За время экспозиции, равное 1105 с, количество  $Br_2$

уменьшилось на 0.075 ммоль. Раствор поглощал 80.1% света, проходящего через него. Вычислите квантовый выход реакции.

5. В фотохимической реакции  $A \rightarrow 2B + C$  квантовый выход равен 210. В результате реакции из 0.300 моль вещества А образовалось 2.28 ммоль вещества В. Сколько фотонов поглотило вещество А?

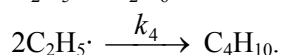
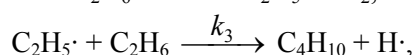
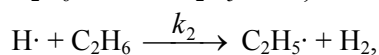
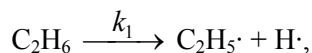
### Вариант 6.2

1. Дана схема цепной реакции:



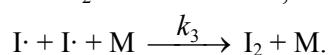
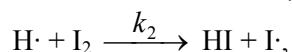
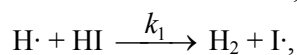
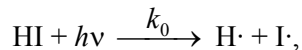
Используя приближение квазистационарных концентраций, получите выражение для скорости образования продукта Р.

2. Химическая реакция  $2C_2H_6 \rightarrow C_4H_{10} + H_2$  протекает по следующему механизму:



Используя приближение квазистационарных концентраций, получите выражение для скорости образования бутана.

3. Фотолиз HI по реакции  $2HI \rightarrow H_2 + I_2$  можно описать механизмом:



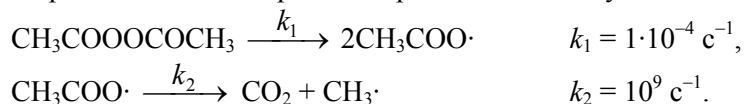
Используя метод квазистационарных концентраций Боденштейна, напишите выражение для скорости разложения HI и скорости образования I<sub>2</sub>.

4. Рассчитайте квантовый выход фотохимической реакции  $(\text{CH}_3)_2\text{CO} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{CO}$ , протекающей под действием УФ света с длиной волны 313 нм. Исходные данные: объём реакционного сосуда 59 мл; среднее количество поглощённой энергии  $4.40 \cdot 10^{-3}$  Дж·с<sup>-1</sup>; время облучения 7 ч; температура реакции 56.7°C; начальное давление 766.3 мм рт. ст.; конечное давление 783.2 мм рт. ст.

5. Аммиак разлагается УФ светом (длина волны 200 нм) с квантовым выходом 0.14. Сколько калорий световой энергии необходимо для разложения 1 г аммиака?

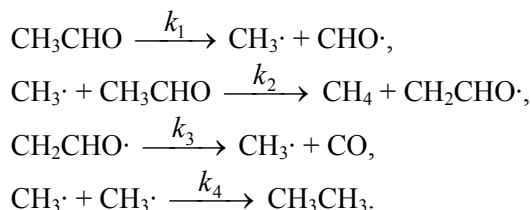
### Вариант 6.3

1. Распад пероксида ацетила при 80°C протекает по следующей схеме:



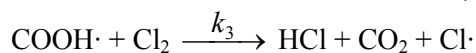
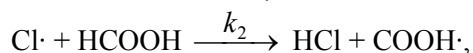
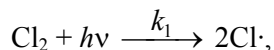
Определите время достижения максимальной концентрации  $\text{CH}_3\text{COO}\cdot$  и среднюю продолжительность жизни пероксида ацетила.

2. Для термического разложения этанала был предложен следующий механизм:



Считая концентрации  $\text{CH}_3\cdot$ ,  $\text{CHO}\cdot$  и  $\text{CH}_2\text{CHO}\cdot$  квазистационарными, найдите выражения для скорости образования метана и скорости расщедования этанала.

3. Для фотохимического хлорирования муравьиной кислоты  $\text{Cl}_2 + \text{HCOOH} \rightarrow 2\text{HCl} + \text{CO}_2$  предложен следующий механизм:



Используя метод квазистационарных концентраций Боденштейна, напишите выражение для скорости образования соляной кислоты.

4. Пропускание (отношение интенсивности прошедшего света к интенсивности падающего света) водного раствора, содержащего 0.94 г насыщенного кислородом миоглобина лошади (молярная масса составляет  $18800 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$ ) в 100 мл раствора, при длине волны 580 нм в кювете с толщиной слоя 10 см равно 0.847. Определите десятичный молярный коэффициент поглощения миоглобина лошади.

5. В каком из случаев квант света обладает большей энергией:  
а)  $\omega = 5000 \text{ см}^{-1}$ ; б)  $\lambda = 1000 \text{ \AA}$ ; в)  $\nu = 10^{14} \text{ Гц}$  ( $\text{с}^{-1}$ ), г)  $E = 0.5 \text{ эВ}$ ?

### § 8. Подготовка к семинару по применению программы «KINET»

Вы предложите механизм реакции, зададите значения констант скорости элементарных стадий и начальные концентрации участников реакции. С помощью программы «KINET», которая позволяет решать прямую задачу химической кинетики, можно рассчитать концентрации участников реакции в заданный момент времени и изобразить на экране монитора кинетические кривые, что Вы сможете сделать на семинаре.

Рассчитайте все величины, которые необходимы для решения следующих задач в программе «KINET»:

1. Изобразите кинетические кривые для необратимой реакции  $A \rightarrow B$ , если константа скорости  $k = 2 \text{ мин}^{-1}$  при  $T = 326^\circ\text{C}$ . Начальные концентрации:  $[A]_0 = 2 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ ,  $[B]_0 = 0$ . Как изменится вид кинетических кривых при увеличении температуры на 10 К, если энергия активации этой реакции равна  $210 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ? Вычислите отношение времён полупревращения, а также средних времён жизни при двух температурах.

2. Изобразите на одном рисунке кинетические кривые для обратимой реакции первого порядка при 300 К и 310 К. Начальная концентрация исходного вещества  $[A]_0 = 3 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ , а продукта  $[B]_0 = 0$ . Константа скорости прямой реакции равна  $8 \text{ с}^{-1}$ , а константа равновесия равна 2 при 300 К. Энтальпия реакции составляет  $-12.81 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ , а энергия активации прямой реакции равна  $53594 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$ .

3. В системе протекают четыре необратимые параллельные реакции. Начальная концентрация исходного вещества  $[A]_0 = 11 \text{ ммоль}\cdot\text{л}^{-1}$ , а продукты отсутствуют. Константы скорости элементарных стадий равны  $2 \text{ с}^{-1}$ ,  $60 \text{ мин}^{-1}$ ,  $3 \text{ с}^{-1}$  и  $5 \text{ с}^{-1}$ . Изобразите кинетические кривые и найдите отношение концентраций продуктов реакции через 0.01, 1 и 100 с.

4. В системе протекает последовательная реакция  $A \rightarrow B \rightarrow P$ . Начальные концентрации:  $[A]_0 = 1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ ,  $[B]_0 = 0$ ,  $[P]_0 = 0$ . Рассчитайте время достижения максимальной концентрации промежуточного продукта и время достижения точки перегиба кинетической кривой для продукта.

Изобразите кинетические кривые для всех участников реакции, если

а) константа скорости первой стадии  $k_1 = 100 \text{ мин}^{-1}$ , а второй  $k_2 = 1 \text{ мин}^{-1}$ ;

б)  $k_1 = 10 \text{ с}^{-1}$ ,  $k_2 = 600 \text{ мин}^{-1}$ ;

в)  $k_1 = 1 \text{ мин}^{-1}$ ,  $k_2 = 1000 \text{ мин}^{-1}$ ;

г)  $k_1 = 1 \text{ мин}^{-1}$ ,  $k_2 = 100000 \text{ мин}^{-1}$ .

В каком случае можно применить принцип квазистационарных концентраций? Оцените, насколько точно выполняется условие  $[B]_{\text{точное}} = [B]_{\text{стационарное}}$  в выбранном Вами варианте (вариантах).

## § 9. Ферментативный катализ

9-1. Для некоторой ферментативной реакции константа Михаэлиса равна  $0.035 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ . Скорость реакции при концентрации субстрата  $0.110 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$  равна  $1.15 \cdot 10^{-3} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ . Найдите максимальную скорость этой реакции.

**9-2.** Скорость ферментативной реакции уменьшилась в 5 раз, а константа Михаэлиса  $K_M$  не изменилась при добавлении ингибитора. Концентрация ингибитора  $[I]_0 = 4 \cdot 10^{-5}$  М. Найдите константу диссоциации комплекса фермент–ингибитор  $K_I$ .

**9-3.** В ходе ферментативной реакции максимальная скорость  $\omega_{\max}$  не изменилась, а эффективная константа Михаэлиса увеличилась в 2 раза при добавлении ингибитора. Начальная концентрация ингибитора  $[I]_0 = 1.4 \cdot 10^{-3}$  М. Найдите константу диссоциации комплекса фермент–ингибитор  $K_I$ .

**9-4.** Рассчитайте концентрацию неконкурентного ингибитора ( $K_I = 2.9 \cdot 10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup>), необходимую для 90%-ного подавления ферментативной реакции.

**9-5.** Ферментативная реакция ( $K_M = 2.7 \cdot 10^{-3}$  М) подавляется конкурентным ингибитором ( $K_I = 3.1 \cdot 10^{-5}$  М). Концентрация субстрата равна  $3.6 \cdot 10^{-4}$  М. Сколько ингибитора понадобится для подавления реакции на 65%? Во сколько раз надо повысить концентрацию субстрата, чтобы уменьшить степень подавления до 25%?

**9-6.** Начальная скорость  $\omega_0$  окисления сукцината натрия в фумарат натрия растворённым кислородом в присутствии фермента сукцин-оксидазы была измерена для ряда концентраций субстрата:

$[S]_0 \cdot 10^3$ , моль·л <sup>-1</sup>	10	2	1	0.5	0.33
$\omega_0 \cdot 10^6$ , моль·л <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	1.17	0.99	0.79	0.62	0.50

На основании этих данных рассчитайте кинетические характеристики  $\omega_{\max}$  и  $K_M$  реакции.

**9-7.** Начальная скорость  $\omega_0$  выделения  $O_2$  при действии фермента на субстрат была измерена для ряда концентраций субстрата:

$[S]_0 \cdot 10^3$ , моль·л <sup>-1</sup>	50	17	10	5	2
$\omega_0$ , мм <sup>3</sup> ·мин <sup>-1</sup>	16.6	12.4	10.1	6.6	3.3

На основании данных таблицы рассчитайте  $\omega_{\max}$  и  $K_M$  реакции.

**9-8.** Определите значения константы Михаэлиса и максимальной скорости для реакции гидролиза метилового эфира N-бензоил-L-аминоасляной кислоты, катализируемого  $\alpha$ -химотрипсином. Экспериментальные данные о зависимости начальной скорости от концентрации субстрата приведены в таблице:

$[S]_0 \cdot 10^3$ , моль·л <sup>-1</sup>	2.24	1.49	1.12	0.90	0.75
$\omega_0 \cdot 10^7$ , моль·л <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	4.28	3.56	3.11	2.74	2.43

**9-9.** Определите значения константы Михаэлиса, максимальной скорости и константы скорости мономолекулярного превращения фермент-субстратного комплекса  $k_2$  для гидролиза метилового эфира N-ацетил-L-аланил-L-фенилаланина, катализируемого  $\alpha$ -химотрипсином при pH = 7.8, 25°C, ионной силе 0.1 М (KCl), начальной концентрации фермента  $1.035 \cdot 10^{-8}$  М. Экспериментальные данные о зависимости начальной скорости от концентрации субстрата приведены в таблице:

$[S]_0 \cdot 10^3$ , М	1.530	1.530	0.765	0.765	0.510
$\omega_0 \cdot 10^7$ , М·с <sup>-1</sup>	4.94	4.98	4.20	4.30	3.74
$[S]_0 \cdot 10^3$ , М	0.510	0.383	0.383	0.306	0.306
$\omega_0 \cdot 10^7$ , М·с <sup>-1</sup>	3.70	3.32	3.28	3.02	2.99

**9-10.** Определите значения константы Михаэлиса и максимальной скорости для гидролиза бактериальных клеток *Ms. lysodeikticus*, катализируемого лизоцимом при pH = 4.9 (ацетатный буфер), 25°C, начальной концентрации фермента  $5.72 \cdot 10^{-8}$  М. Экспериментальные данные о зависимости начальной скорости от концентрации субстрата приведены в таблице:

$[S]_0 \cdot 10^2$ , мг·мл <sup>-1</sup>	1.17	1.33	1.55	1.87	2.33	3.08	3.73
$\omega_0 \cdot 10^3$ , ед. опт. плотн.·с <sup>-1</sup>	0.380	0.396	0.480	0.516	0.650	0.770	0.800
$[S]_0 \cdot 10^2$ , мг·мл <sup>-1</sup>	5.60	6.53	7.46	8.40	9.33	11.2	15.5
$\omega_0 \cdot 10^3$ , ед. опт. плотн.·с <sup>-1</sup>	0.914	1.02	1.10	1.11	1.17	1.18	1.31

**9-11.** Определите значения константы Михаэлиса, максимальной скорости и константы скорости мономолекулярного превращения фермент-субстратного комплекса  $k_2$  для гидролиза метилового эфира



N-ацетил-L-фенилаланина, катализируемого трипсином при pH = 7.8, 25°C, ионной силе 0.1 М (KCl), начальной концентрации фермента  $1.41 \cdot 10^{-6}$  М. Экспериментальные данные о зависимости начальной скорости от концентрации субстрата приведены в таблице:

$[S]_0 \cdot 10^2, \text{M}$	1.00	1.00	0.80	0.80	0.67	0.55	0.55	0.50
$\omega_0 \cdot 10^6, \text{M} \cdot \text{c}^{-1}$	3.25	3.41	2.81	2.79	2.45	2.15	2.13	2.01

**9-12.** При изучении кинетики гидролиза метилового эфира N-ацетил-глицина, катализируемого  $\alpha$ -химотрипсином, наряду с ферментативной реакцией наблюдался также спонтанный (щелочной и водный) гидролиз субстрата. Определите значения константы Михаэлиса, максимальной скорости и константы скорости мономолекулярного превращения фермент-субстратного комплекса  $k_2$  на основании зависимости начальных скоростей спонтанного и ферментативного гидролиза от концентрации субстрата (pH = 7.8, 25°C, ионная сила 0.1 М (KCl), начальная концентрация фермента  $3.82 \cdot 10^{-5}$  М).

$[S]_0, \text{M}$	Начальная скорость спонтанного гидролиза, $\omega_{\text{сп}} \cdot 10^7, \text{M} \cdot \text{c}^{-1}$	Суммарная начальная скорость спонтанного и ферментативного гидролиза, $\omega_{\text{общ}} \cdot 10^7, \text{M} \cdot \text{c}^{-1}$
1.00	11.9	34.2
0.67	9.31	27.3
0.50	7.88	23.05
0.50	7.90	23.10
0.40	6.45	19.70
0.33	5.88	17.50
0.33	5.78	17.30

**9-13.** Определите из приведённых ниже данных тип ингибирования глутаматдегидрогеназы салицилатом, концентрация которого 40 мМ и постоянна. Вычислите кинетические параметры и константу диссоциации комплекса фермент-ингибитор.

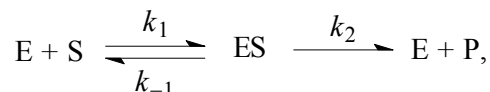
$[S]_0 \cdot 10^3, \text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$	1.5	2.0	3.0	4.0	8.0	16
$\omega_0, \text{мг} \cdot \text{мин}^{-1}$	0.21	0.25	0.28	0.33	0.44	0.40
$\omega_{01}, \text{мг} \cdot \text{мин}^{-1}$ (с ингибитором)	0.08	0.10	0.12	0.13	0.16	0.18

**9-14.** В случае реакции, подчиняющейся уравнению Михаэлиса-Ментен, определите тип ингибирования и кинетические параметры.

Найдите константу диссоциации комплекса фермент–ингибитор, если концентрация ингибитора равна  $6 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup>.

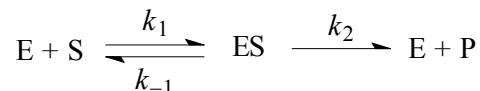
$[S]_0 \cdot 10^3$ , моль·л <sup>-1</sup>	2.0	3.0	4.0	10.0	15.0
$\omega_0$ , мкг·ч <sup>-1</sup>	139	179	213	313	370
$\omega_{01}$ , мкг·ч <sup>-1</sup> (с ингибитором)	88	121	149	257	313

**9-15.** Константа Михаэлиса ферментативной реакции, протекающей по механизму



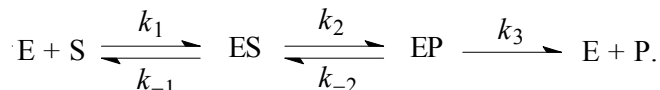
не зависит от температуры в интервале 0 – 40°C. При нагревании от 20 до 30°C максимальная скорость реакции увеличилась в 1.3 раза. Найдите энергии активации отдельных стадий.

**9-16.** В некоторых случаях кинетические исследования ферментативных реакций проводят в условиях избытка фермента. Выведите уравнение Михаэлиса–Ментен, описывающее зависимость начальной скорости ферментативной реакции от начальных концентраций фермента и субстрата в системе



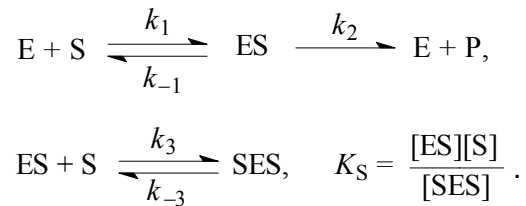
при условии, что концентрация фермента намного больше концентрации субстрата.

**9-17.** Рассмотрите механизм ферментативного катализа с двумя промежуточными комплексами:



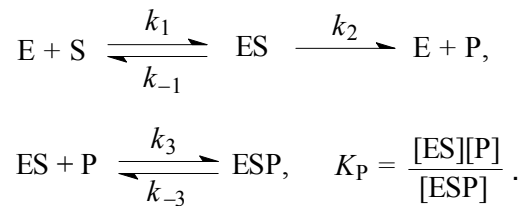
Используя метод квазистационарных концентраций для комплексов ES и EP и уравнение материального баланса, покажите, что скорость реакции описывается уравнением типа Михаэлиса–Ментен. Найдите выражения для эффективной максимальной скорости и эффективной константы Михаэлиса через константы скорости отдельных стадий.

**9-18.** Рассмотрите схему субстратного ингибирования:



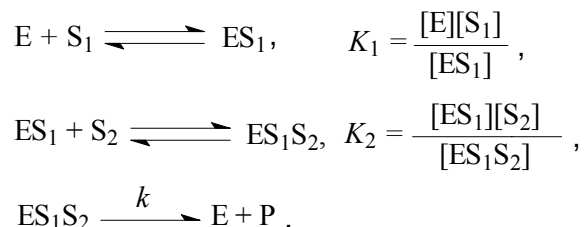
Используя квазистационарное приближение для комплекса ES и квазиравновесное приближение для комплекса SES, найдите скорость реакции. Как связаны максимальная скорость реакции и константа Михаэлиса с соответствующими величинами для неингибируемой реакции? На одном графике изобразите в двойных обратных координатах зависимость скорости от концентрации субстрата для ингибируемой и неингибируемой реакций.

**9-19.** Рассмотрите схему ингибирования продуктом:



Используя квазистационарное приближение для комплекса ES и квазиравновесное приближение для комплекса ESP, найдите скорость реакции. Как связаны максимальная скорость реакции и константа Михаэлиса с соответствующими величинами для неингибируемой реакции?

**9-20.** Рассмотрите один из возможных механизмов двухсубстратной реакции: активный центр фермента последовательно образует комплексы с одним и вторым субстратами, в результате необратимого мономолекулярного превращения тройного комплекса образуется продукт:



Используя квазиравновесное приближение для комплексов  $ES_1$  и  $ES_1S_2$ , запишите выражение для начальной скорости реакции.

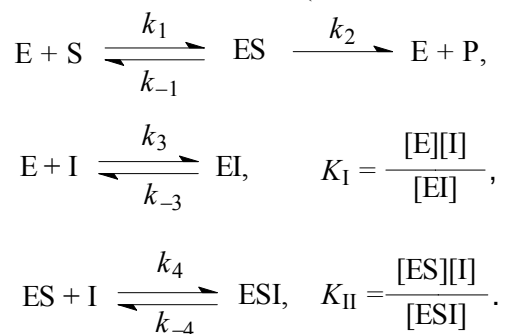
### Домашнее задание по теме § 9

#### Вариант 9.1

1. Определите значения кинетических параметров ферментативного гидролиза метилового эфира N-ацетил-L-валина, катализируемого  $\alpha$ -химотрипсином, на основании данных таблицы:

$[S]_0$ , моль·л <sup>-1</sup>	0.200	0.124	0.091	0.071	0.060
$\omega_0 \cdot 10^6$ , моль·л <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	4.57	3.83	3.31	2.97	2.74

2. Рассмотрите схему неконкурентного ингибирования с разными константами диссоциации комплексов (смешанное ингибирование):



Используя квазистационарное приближение для комплекса  $ES$  и квазиравновесное приближение для комплексов  $EI$  и  $ESI$ , найдите начальную скорость реакции. Как связаны максимальная скорость реакции и константа Михаэлиса с соответствующими величинами для неингибируемой реакции? На одном графике изобразите в двойных

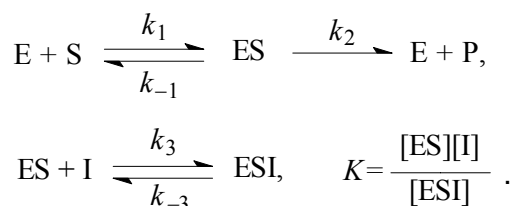
обратных координатах зависимость скорости от концентрации субстрата для ингибируемой и неингибируемой реакций.

### Вариант 9.2

1. Определите значения константы Михаэлиса и максимальной скорости для реакции гидролиза метилового эфира N-ацетил-L-норвалина, катализируемого  $\alpha$ -химотрипсином. Экспериментальные данные о зависимости начальной скорости от концентрации субстрата приведены в таблице:

$[S]_0 \cdot 10^2$ , моль·л <sup>-1</sup>	4.0	2.00	1.33	1.00	0.80
$\omega_0 \cdot 10^7$ , моль·л <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	9.85	7.81	6.46	5.51	4.78

2. Простейшая схема бесконкурентного ингибирования описывается уравнениями:



Используя квазистационарное приближение для комплекса ES и квазиравновесное приближение для комплекса ESI, найдите начальную скорость реакции. Как связаны максимальная скорость реакции и константа Михаэлиса с соответствующими величинами для неингибируемой реакции? На одном графике изобразите в двойных обратных координатах зависимость скорости от концентрации субстрата для ингибируемой и неингибируемой реакций.

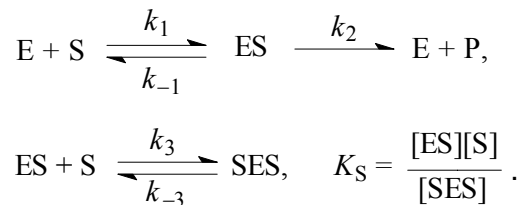
### Вариант 9.3

1. Определите значения константы Михаэлиса, максимальной скорости и константы скорости мономолекулярного превращения фермент-субстратного комплекса  $k_2$  для гидролиза этилового эфира N-транс-циннамоил-L-тирозина, катализируемого  $\alpha$ -химотрипсином при pH = 7.8, 25°C, ионной силе 0.1 М (KCl) в 2% ацетонитриле,

начальной концентрации фермента  $3.1 \cdot 10^{-9}$  М. Экспериментальные данные о зависимости начальной скорости от концентрации субстрата приведены в таблице:

$[S]_0 \cdot 10^4, \text{М}$	3.6	1.8	1.2	0.90	0.72
$\omega_0 \cdot 10^7, \text{М} \cdot \text{с}^{-1}$	1.94	1.84	1.75	1.67	1.59

2. Рассмотрите схему субстратного ингибирования:



Используя квазистационарное приближение для комплекса ES и квазиравновесное приближение для комплекса SES, найдите выражение для начальной скорости реакции. Изобразите зависимость начальной скорости реакции от начальной концентрации субстрата  $[S]_0$ . Выведите уравнение, связывающее начальную концентрацию субстрата, при которой начальная скорость реакции максимальна, с константой Михаэлиса  $K_M$  и константой диссоциации  $K_S$ . Покажите, как меняется порядок реакции при изменении величины начальной концентрации субстрата. Покажите, как определить максимальную скорость реакции  $\omega_{\max}$  и  $K_S$ , если  $[S]_0$  и  $[S]_0^2$  много больше  $K_M$ .

**Раздел III. Теории химической кинетики****§ 10. Теория активных столкновений**

**10-1.** Рассмотрим смесь водорода и азота, в которой мольная доля последнего равна 0.25, при давлении 1 бар и температуре 25°C. Зная эффективные диаметры молекулы водорода,  $d_{\text{H}_2} = 0.297$  нм, и молекулы азота,  $d_{\text{N}_2} = 0.373$  нм, рассчитайте:

- а) частоту двойных столкновений;
- б) число столкновений между одной молекулой водорода и остальными молекулами водорода, затем – всеми молекулами азота в смеси;
- в) число столкновений между одной молекулой азота и остальными молекулами азота, затем – всеми молекулами водорода в смеси;
- г) число столкновений между молекулами водорода  $Z_{11}$  и (отдельно) между молекулами азота  $Z_{22}$ ;
- д) число столкновений между молекулами водорода и азота в смеси  $Z_{12}$ , а также общее число двойных столкновений.

**10-2.** Какова длина свободного пробега молекулы азота при  $-10^\circ\text{C}$  и давлении 710 мм рт. ст., если сечение столкновений равно  $0.46 \text{ нм}^2$ ?

**10-3.** Рассчитайте число столкновений одной молекулы кислорода за 1 с и общее число столкновений в газе ( $\text{O}_2$ ) в  $1 \text{ м}^3$  за 1 с и в 1 л за 1 с при температуре 25°C и давлении 1 атм, а также длину свободного пробега молекулы кислорода. Диаметр молекулы  $\text{O}_2$  составляет 4.30 Å.

**10-4.** Вычислите число столкновений молекул азота за 1 с в  $1 \text{ см}^3$  при давлении 1 мм рт. ст. и 25°C. Диаметр молекулы равен 3.16 Å. Найдите также длину свободного пробега молекул азота при этих условиях.

**10-5.** Найдите число столкновений атомов неона в  $1 \text{ см}^3$  за 1 с при давлении 1 атм и температуре 298 К. Диаметр атома неона равен  $2.7 \cdot 10^{-10}$  м.

**10-6.** Найдите частоту и число столкновений, а также длину свободного пробега молекул  $O_2$  в  $1 \text{ м}^3$  при температуре  $500 \text{ К}$  и давлении  $1.33 \cdot 10^3 \text{ Па}$ . Диаметр молекулы кислорода равен  $3.3 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ .

**10-7.** Рассчитайте отношения предэкспоненциальных множителей с помощью теории активных столкновений для реакций: а)  $H + H_2 \rightarrow \dots$  и б)  $H + D_2 \rightarrow \dots$

**10-8.** Рассчитайте отношения предэкспоненциальных множителей с помощью теории активных столкновений для реакций: а)  $H + T_2 \rightarrow \dots$  и б)  $H + D_2 \rightarrow \dots$

**10-9.** Энергия активации разложения  $N_2O_5$  на  $N_2O_4$  и  $O_2$  в газовой фазе в интервале от  $0$  до  $60^\circ\text{C}$  равна  $24.7 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ . Рассчитайте энергию активации реакции  $N_2O_4 + 0.5O_2 \rightarrow N_2O_5$ , используя необходимые справочные термодинамические данные.

**10-10.** Диаметр метильного радикала приблизительно равен  $0.38 \text{ нм}$ . Какова максимальная константа скорости реакции второго порядка для рекомбинации радикалов при  $27^\circ\text{C}$  (концентрацию выразите в  $\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$ )?

**10-11.** Температурная зависимость опытной константы скорости реакции  $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$  (в приближении простого механизма) в интервале температур  $633 - 733 \text{ К}$  описывается уравнением  $\lg k = 12.78 + 0.5 \lg T - \frac{8910}{T}$  ( $k$  в  $\text{см}^3\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ ). Найдите стерический множитель при температуре  $700 \text{ К}$ , приняв, что диаметры молекул  $H_2$  и  $I_2$  равны  $2.56 \cdot 10^{-8} \text{ см}$  и  $5.99 \cdot 10^{-8} \text{ см}$  соответственно.

**10-12.** Константа скорости реакции разложения газообразного иодистого водорода при температуре  $393.7^\circ\text{C}$  равна  $2.6 \cdot 10^{-4} \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ . Опытная энергия активации равна  $45.6 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ . Диаметр столкновения можно принять равным  $4.47 \text{ \AA}$ . Рассчитайте константу скорости этой реакции на основании ТАС. Определите стерический фактор.

**10-13.** Опытное значение константы скорости реакции между веществами А и В при  $18^\circ\text{C}$  равно  $4.96 \cdot 10^{-4} \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ . Приняв



радиусы молекул А и В равными соответственно 2.64 Å и 2.74 Å, вычислите опытную и истинную энергии активации ( $E_A$  и  $E_{ТАС}$ ) этой реакции. Стерический множитель равен 0.8.  $M(A) = 142$  г·моль<sup>-1</sup>,  $M(B) = 96$  г·моль<sup>-1</sup>.

**10-14.** Для бимолекулярной реакции  $Bг + CH_4 \rightarrow HBг + CH_3$  вычислите эффективный диаметр столкновений, если  $\lg\left(\frac{A}{T^{1/2}}\right) = 9.17$  (где  $A$  – наблюдаемое на опыте значение предэкспоненты в уравнении Аррениуса, её размерность – в л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>), стерический множитель равен 0.21.

**10-15.** Термическое разложение  $NO_2$  является бимолекулярной реакцией:  $2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$ . При 627°C константа скорости реакции равна  $1.81 \cdot 10^3$  см<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>. Вычислите истинную энергию активации этой реакции и долю активных молекул, если диаметр молекулы  $NO_2$  равен  $3.55 \cdot 10^{-8}$  см, стерический фактор составляет 0.019.

**10-16.** Константа скорости взаимодействия иодистого пропенила с диметиламином в этиловом спирте с образованием иодида диметилпропениламмония  $C_3H_3I + (CH_3)_2NH \rightarrow (CH_3)_2C_3H_3NHI$  при 60°C равна  $2.75 \cdot 10^{-3}$  л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>. Определите эффективный диаметр столкновений, если опытное значение энергии активации составляет 63053 Дж·моль<sup>-1</sup>, а стерический фактор равен  $2.5 \cdot 10^{-5}$ .

**10-17.** Опытное значение константы скорости реакции между иодистым метилом и этилатом натрия  $CH_3I + C_2H_5ONa \rightarrow NaI + CH_3OC_2H_5$ , протекающей в растворе этилового спирта при 18°C, найдено равным  $4.96 \cdot 10^{-4}$  л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>. Приняв радиусы молекул равными соответственно 2.64 и 2.74 Å, вычислите истинную энергию активации, если стерический множитель в этой реакции равен 0.8.

**10-18.** Оцените значение стерического фактора реакции  $H + \textit{para}\text{-}H_2 \rightarrow \textit{ortho}\text{-}H_2 + H$ , если константа скорости этой реакции при 27°C равна  $7.3 \cdot 10^7$  см<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>, опытное значение энергии активации составляет 35.55 кДж·моль<sup>-1</sup>, а радиусы атома водорода и молекулы водорода равны соответственно 0.110 и 0.148 нм.

**10-19.** Вычислите значение стерического множителя в реакции димеризации этилена  $2\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8$  при 300 К, если опытная энергия активации равна  $146.4 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ , эффективный диаметр молекулы этилена равен 0.49 нм, а опытная константа скорости при этой температуре составляет  $1.08\cdot 10^{-14} \text{ см}^3\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ .

**10-20.** Термическое разложение оксида хлора (I)  $2\text{Cl}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Cl}_2 + \text{O}_2$  протекает как бимолекулярная реакция. Определите константу скорости этой реакции при 384 К, если опытное значение энергии активации этой реакции равно  $92048 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$ , диаметр молекулы оксида хлора равен  $4.8 \text{ \AA}$ , стерический фактор составляет 0.9.

**10-21.** Опытная константа скорости реакции  $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$  равна  $1.77\cdot 10^{-2} \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$  при 787 К. Примите, что средний диаметр молекулы этилена равен  $4.22 \text{ \AA}$ , молекулы водорода –  $2.54 \text{ \AA}$ , стерический множитель равен 0.05. Найдите истинную энергию активации этой реакции.

**10-22.** Для реакции димеризации бутадиена при стандартном давлении получена следующая зависимость константы скорости (в  $\text{см}^3\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ ) от температуры:  $\lg k = 8.362 + 0.5 \lg T - \frac{5070}{T}$ .

Определите долю активных столкновений и рассчитайте эффективный диаметр столкновений при температуре 578 К. Стерический фактор равен  $1.6\cdot 10^{-5}$ .

**10-23.** Для бимолекулярной реакции  $2\text{A} \rightarrow \text{B} + \text{C}$  известны следующие данные: опытная энергия активации составляет  $24 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ , молекулярная масса вещества А равна  $60 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$ , диаметр молекулы А равен  $3.5 \text{ \AA}$ . Рассчитайте константу скорости этой реакции при температуре  $27^\circ\text{C}$ , считая стерический фактор равным 1.5.

**10-24.** Приняв средний диаметр молекул  $\text{H}_2$  и  $\text{I}_2$  равным  $2.0\cdot 10^{-8} \text{ см}$ , вычислите опытную константу скорости в  $\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$  для реакции  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$  при  $725^\circ\text{C}$ , если  $E_A = 39.58 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ . Стерический фактор равен 0.47. Найдите также частоту столкновений молекул  $\text{H}_2$  и  $\text{I}_2$  в  $1 \text{ см}^3$  за 1 с.

**10-25.** Термическое разложение  $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$  протекает при  $354^\circ\text{C}$ . Опытная константа скорости равна  $1.81 \cdot 10^3 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ , опытная энергия активации  $E_A = 26.6 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ , стерический фактор составляет 0.019. Найдите средний диаметр молекулы  $\text{NO}_2$  и среднюю длину свободного пробега молекул при давлении 1 атм.

**10-26.** Опытная константа скорости для реакции взаимодействия  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  и  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$  в ацетоне равна  $1.75 \cdot 10^{-4} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  при  $60^\circ\text{C}$ . Средний диаметр молекул исходных веществ равен  $5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ ,  $E_A = 12040 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Найдите стерический множитель  $P$ .

**10-27.** Вещество А превращается в продукты по схеме Линдемана. Как зависит период полураспада А при низких давлениях от  $p_A$ ? Как влияют на период полураспада инертные добавки при малых давлениях вещества А?

**10-28.** Опытное значение константы скорости разложения оксида азота (I)  $\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$  при температуре 1085 К и давлении 810 мм рт. ст. составляет  $5.7 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ . Полагая средний диаметр молекулы  $\text{N}_2\text{O}$  равным  $3.3 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ , вычислите с помощью теории активных столкновений опытную энергию активации, если принять, что кажущаяся максимальная скорость реакции приблизительно равна опытной, т. е.  $P = 1$ .

**10-29.** Константа скорости мономолекулярной реакции разложения  $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}=\text{NC}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{N}_2 + \text{C}_6\text{H}_{14}$  выражается эмпирическим уравнением  $k = 5.71 \cdot 10^{13} e^{-\frac{40900}{RT}}$ , если время выражено в с. Найдите максимально возможное с точки зрения теории столкновений значение предэкспоненциального множителя при температуре 563 К и концентрации исходного вещества  $0.04464 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ , приняв для диаметра молекулы  $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}=\text{NC}_3\text{H}_7$  значение  $5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ . Сравните полученное значение с опытным.

**10-30.** Опытное значение энергии активации для реакции разложения азометана  $\text{CH}_3\text{NNCH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{N}_2$  найдено равным  $52440 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Приняв диаметр молекулы азометана равным  $3.98 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ , вычислите

константу скорости этой реакции при 330°C и 487 мм рт. ст. Опытная константа скорости равна  $2.96 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ . Найдите стерический фактор.

**10-31.** Для мономолекулярной реакции разложения ацетона при 835 К и 700 мм рт. ст. опытное значение энергии активации равно  $68.5 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ , а рассчитанная по теории столкновений константа скорости в  $1.92 \cdot 10^5$  раза меньше опытной. Для этих условий найдите период полупревращения ацетона (в мин), если эффективный диаметр молекулы ацетона равен  $6.13 \text{ \AA}$ .

**10-32.** Реакция изомеризации  $X \rightarrow Y$  протекает при температуре 600 К. Опытная энергия активации равна  $220 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ , а экспериментальная константа скорости при высоких давлениях  $k_{\infty} = 3 \cdot 10^{-8} \text{ с}^{-1}$ . Используя теорию столкновений, рассчитайте константу скорости  $k_1$  и давление перехода для этой реакции. Молярная масса молекулы X равна  $60 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$ , диаметр примите равным  $4.5 \text{ \AA}$ .

### *Домашнее задание по теме § 10*

#### *Вариант 10.1*

**1.** Рассчитайте среднюю, среднюю квадратичную и наиболее вероятную скорости для хлора при 250 К. Зависят ли эти значения от давления газа? Вычислите число столкновений одной молекулы хлора за 1 с и общее число столкновений в газе в  $1 \text{ м}^3$  за 1 с при температуре 250 К и давлении 1.5 атм, а также длину свободного пробега молекулы хлора. Эффективный диаметр молекулы  $\text{Cl}_2$  равен  $0.571 \text{ нм}$ .

**2.** При изучении мономолекулярной реакции разложения азоизопротана  $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}=\text{NC}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{14} + \text{N}_2$  получено опытное значение энергии активации, равное  $171 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . С помощью теории активных столкновений вычислите константу скорости указанной реакции при температуре 563 К и давлении 2 бар, полагая, что эффективный диаметр столкновений равен  $0.50 \text{ нм}$ .

**3.** Вычислите истинную и опытную энергии активации реакции образования этана из этилена и водорода при 514°C, если опытная константа скорости при этой температуре равна  $1.77 \cdot 10^{-2} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ,

эффективный диаметр столкновений составляет 0.34 нм, а стерический множитель равен  $5 \cdot 10^{-2}$ .

4. Опытное значение энергии активации в реакции образования бромидов тетраэтиламмония в ацетоне  $C_2H_5Br + (C_2H_5)_3N \rightarrow (C_2H_5)_4NBr$  составляет  $50375 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Приняв средний диаметр молекул бромистого этила и триэтиламина равным  $5.0 \text{ \AA}$ , вычислите значение стерического множителя этой реакции, если опытное значение константы скорости при  $60^\circ\text{C}$  равно  $1.75 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

5. Опытная энергия активации бимолекулярной реакции димеризации этилена  $2C_2H_4 \rightarrow C_4H_8$  равна  $146.44 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ , а эффективный газокинетический диаметр молекулы составляет  $4.9 \text{ \AA}$ . Рассчитайте период полупревращения этилена при  $300 \text{ К}$  и давлении  $10 \text{ атм}$ . Стерический фактор примите равным  $1.36 \cdot 10^{-3}$ .

### Вариант 10.2

1. Вычислите температуру, при которой находится кислород, если средняя квадратичная скорость его молекул равна  $575 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ . При данной температуре и давлении  $1 \text{ атм}$  рассчитайте среднюю и наиболее вероятную скорости молекул кислорода, число столкновений одной молекулы кислорода за  $1 \text{ с}$  и общее число столкновений в газе в  $1 \text{ м}^3$  за  $1 \text{ с}$ , а также длину свободного пробега молекулы кислорода. Эффективный диаметр молекулы  $O_2$  равен  $0.396 \text{ нм}$ .

2. Для реакции мономолекулярного разложения диметилового эфира  $CH_3OCH_3 \rightarrow CH_4 + H_2 + CO$  при температуре  $777 \text{ К}$  и давлении  $0.73 \text{ бар}$  опытное значение константы скорости  $5.4 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  превышает в  $4.3 \cdot 10^4$  раза константу скорости, рассчитанную по теории активных столкновений. Вычислите опытную энергию активации, полагая эффективный диаметр молекулы эфира равным  $0.45 \text{ нм}$ .

3. Опытное значение константы скорости реакции образования бромистого триэтилсульфида в бензиловом спирте при  $80^\circ\text{C}$   $C_2H_5Br + (C_2H_5)_2S \rightarrow (C_2H_5)_3SBr$  составляет  $2.44 \cdot 10^{-5} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Определите средний диаметр взаимодействующих молекул, если

опытное значение энергии активации равно  $102382 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$ , а реакция протекает с нормальной скоростью.

4. Для реакции  $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$  параметры уравнения Аррениуса составляют:  $A = 9.2 \cdot 10^{13} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $E_A = 186.4 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ . На основании теории активных столкновений вычислите значение стерического множителя этой реакции при температуре  $600^\circ\text{C}$ , если диаметр молекулы HI равен  $4.27 \text{ \AA}$ .

5. Термическое разложение ацетальдегида  $\text{CH}_3\text{CHO}$  является бимолекулярной реакцией. Опытная энергия активации составляет  $190.4 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ , а эффективный газокинетический диаметр молекулы равен  $5 \text{ \AA}$ . Рассчитайте период полупревращения ацетальдегида при  $800 \text{ K}$  и давлении  $1 \text{ атм}$ . Стерический фактор примите равным 1.

### Вариант 10.3

1. Для димеризации диенового углеводорода в газовой фазе получена следующая температурная зависимость константы скорости:

$\lg k = 7.763 - \frac{5860}{T}$ , где  $k$  – в  $\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ . Используя теорию активных столкновений, найдите энергию активации и долю активных столкновений при температуре  $350 \text{ K}$ .

2. Оцените, при каком давлении длина свободного пробега молекул аргона становится сравнимой с размерами самих атомов. Температура равна  $27^\circ\text{C}$ , площадь молекулы составляет  $0.26 \text{ нм}^2$ .

3. Опытное значение константы скорости реакции между  $\text{CH}_3\text{I}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COONa}$  при  $18^\circ\text{C}$  равно  $4.96 \cdot 10^{-4} \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ . Приняв радиусы молекул равными  $2.64$  и  $2.74 \text{ \AA}$  соответственно, вычислите с помощью ТАС энергию активации реакции. Стерический множитель равен  $0.8$ .

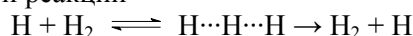
4. Экспериментальное значение константы скорости мономолекулярного превращения  $A \rightarrow B$  при очень высоких давлениях равно  $1.90 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ . Опытная энергия активации составляет  $31.97 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,

диаметр молекулы А равен  $5 \text{ \AA}$ , а молярная масса А равна  $56 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$ . Оцените давление перехода (в атм) при  $500 \text{ К}$  согласно теории Линдемана.

**5.** Опытное значение константы скорости реакции  $\text{CH}_3\text{OCH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO} + \text{H}_2$  при  $504^\circ\text{C}$  и  $550 \text{ мм рт. ст.}$  равно  $5.4 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ . Приняв диаметр молекулы  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  равным  $4.5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ , вычислите с помощью ТАС энергию активации реакции. Учтите, что вычисленная константа скорости в  $4.8 \cdot 10^4$  раза меньше экспериментальной.

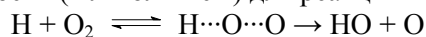
### § 11. Теория активированного комплекса

**11-1.** Вычислите предэкспоненциальный множитель в выражении для константы скорости реакции



при температуре  $500 \text{ К}$  с использованием теории активированного комплекса. Известно, что в молекуле водорода  $r_{\text{H-H}}(\text{H}_2) = 0.75 \text{ \AA}$ , в линейном активированном комплексе  $r_{\text{H-H}}(\text{H}\cdots\text{H}\cdots\text{H}) = 0.94 \text{ \AA}$ . Считайте, что все электронные суммы по состояниям равны вырожденности основного электронного уровня и составляют 1 для молекулы водорода и активированного комплекса и 2 для атома водорода. Колебательные суммы по состояниям можно не учитывать, так как частоты колебаний велики. Трансмиссионный коэффициент равен 1. Обратите внимание на различия рассчитанного и экспериментального значений предэкспоненциального множителя, последнее составляет  $5.4 \cdot 10^7 \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

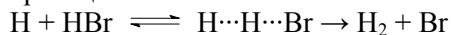
**11-2.** С использованием теории активированного комплекса вычислите константу скорости (в  $\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ ) для реакции



при температуре  $800 \text{ К}$ , если известны следующие данные: разность нулевых энергий в исходном и активированном состояниях равна  $59.43 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ , расстояние  $\text{O-O}$  в молекуле  $\text{O}_2$  составляет  $1.20 \text{ \AA}$ , расстояние  $\text{H}\cdots\text{O}$  в линейном активированном комплексе  $\text{H}\cdots\text{O}\cdots\text{O}$  составляет  $1.00 \text{ \AA}$ , расстояние  $\text{O}\cdots\text{O}$  равно  $1.40 \text{ \AA}$ . При расчёте следует учесть дважды вырожденное деформационное колебание в активи-

рованном комплексе с частотой  $\omega = 300 \text{ см}^{-1}$ ; частота колебания в молекуле  $\text{O}_2$  равна  $\omega = 1580 \text{ см}^{-1}$ . Высшие электронные уровни всех участников реакции не возбуждены, а вырожденности основных электронных уровней составляют 1 для активированного комплекса, 2 для атома водорода и 3 для молекулы кислорода. Трансмиссионный коэффициент примите равным 1.

**11-3.** С использованием теории активированного комплекса вычислите предэкспоненциальный множитель константы скорости (в  $\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ ) для реакции



при температуре 500 К, если известны следующие данные: момент инерции линейного активированного комплекса составляет  $1.458 \cdot 10^{-46} \text{ кг}\cdot\text{м}^2$ , частоты колебаний в активированном комплексе равны  $2340 \text{ см}^{-1}$  и  $460 \text{ см}^{-1}$  (дважды вырождено). Высшие электронные уровни атома Н, молекулы НВr и активированного комплекса не возбуждены, а вырожденности основных электронных уровней составляют 1 для всех участников реакции за исключением атома Н, для которого вырожденность основного электронного уровня равна 2. Трансмиссионный коэффициент примите равным 1.

**11-4.** Определите истинную энергию активации  $E_0$  мономолекулярной реакции при  $727^\circ\text{C}$ , если частота колебаний по разрываемой связи равна  $2.4 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ , трансмиссионный коэффициент составляет 0.8 и константа скорости равна  $510 \text{ мин}^{-1}$ .

**11-5.** Определите константу скорости распада  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  при 1200 К, если истинная энергия активации  $E_0 = 57 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ , частота колебаний для разрываемой связи  $\omega = 800 \text{ см}^{-1}$  и трансмиссионный коэффициент  $\chi = 0.8$ .

**11-6.** Сравните предэкспоненциальные множители констант скорости мономолекулярной реакции, вычисленные по ТАК и по ТАС при 300 К, если давление  $p = 1 \text{ атм}$ , диаметр молекулы  $d = 6 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ , молярная масса реагента  $M = 100 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$ , трансмиссионный коэффициент  $\chi = 1$ , стерический множитель  $P = 1$ .



**11-7.** Покажите, что для любой бимолекулярной реакции стерический множитель  $P = \left( \frac{q_v}{q_r} \right)^n$ , где  $n$  – целое неотрицательное число ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ),  $q_v$  и  $q_r$  – соответственно колебательная и вращательная суммы по состояниям для одной степени свободы.

**11-8.** Выразите через суммы по состояниям стерический множитель  $P$  для случаев столкновения а) двух атомов; б) атома и двухатомной молекулы с образованием нелинейного комплекса; в) атома и двухатомной молекулы с образованием линейного комплекса; г) атома и многоатомной молекулы; д) двухатомной и многоатомной молекул; е) двух многоатомных молекул.

**11-9.** Используя теорию активированного комплекса, оцените стерический фактор для реакции  $A + \text{СВД} \rightarrow \text{продукты}$  при 298 К, где А – атом, СВД – линейная трёхатомная молекула.

**11-10.** Используя ТАК, оцените стерический фактор для реакции  $AB + \text{СДЕ} \rightarrow \text{продукты}$ , где СДЕ – линейная молекула.

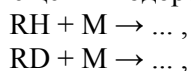
**11-11.** Оцените стерический множитель  $P$  для реакции  $A_2B + CD \rightarrow A_2C + BD$ , где А, В, С и D – атомы.

**11-12.** Оцените стерический множитель  $P$  для реакции  $A_2B + CD_4 \rightarrow A_2C + BD_4$ , где А, В, С и D – атомы.

**11-13.** Оцените величину стерического фактора для реакции  $H \cdot + O_2 \rightarrow HO_2 \cdot$ .

**11-14.** Предскажите по ТАК порядок величины влияния изотопного эффекта на относительную скорость замещения  $^{16}O$  на  $^{18}O$  по связи С–О при 300 К. Примите, что силовая постоянная связи  $C^{16}O$  равна  $1750 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$ .

**11-15.** Предскажите порядок величины изотопного эффекта на относительные скорости замещения водорода и дейтерия при  $27^\circ\text{C}$



если силовая постоянная связи С–Н составляет примерно  $550 \text{ Н}\cdot\text{м}^{-1}$ : Молярная масса R много больше, чем D.

**11-16.** Кислотно-основная реакция в буферном растворе протекает по механизму  $A^- + H^+ \rightarrow P$ . Зависимость константы скорости от температуры даётся выражением  $k = 2.05 \cdot 10^{13} e^{-\frac{8681}{T}}$  ( $k$  в л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$ ). Найдите опытную энергию активации и энтропию активации при  $30^\circ\text{C}$ .

**11-17.** Константа скорости реакции первого порядка разложения бромэтана при  $500^\circ\text{C}$  равна  $7.3 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$ . Оцените энтропию активации этой реакции, если опытная энергия активации равна  $55 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ .

**11-18.** Константа скорости реакции разложения бромэтана в газовой фазе  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HBr}$  при температуре  $200^\circ\text{C}$  равна  $6.055 \cdot 10^{-12} \text{ с}^{-1}$ , а при температуре  $220^\circ\text{C}$  –  $5.739 \cdot 10^{-11} \text{ с}^{-1}$ . Рассчитайте средние энтропию и энтальпию активации в этом температурном интервале.

**11-19.** Константа скорости реакции  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_4$  в газовой фазе при температуре  $190^\circ\text{C}$  равна  $7.66 \cdot 10^{-11} \text{ с}^{-1}$ , а при температуре  $210^\circ\text{C}$  –  $6.62 \cdot 10^{-10} \text{ с}^{-1}$ . Рассчитайте средние энтропию и энтальпию активации в этом температурном интервале.

**11-20.** В газовой фазе вещество А превращается в вещество В. Константа скорости равна  $1.806 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  при  $120^\circ\text{C}$  и  $9.14 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  при  $140^\circ\text{C}$ . Найдите опытную энергию активации, а также средние энтропию и энтальпию активации в этом температурном интервале.

**11-21.** Для реакции разложения пентана зависимость опытной константы скорости (в  $\text{с}^{-1}$ ) от температуры имеет вид:  $k = 1.58 \cdot 10^{14} e^{-\frac{31754}{T}}$ . Рассчитайте энтропию, энтальпию и энергию Гиббса активации этой реакции при температуре  $800 \text{ К}$ .

**11-22.** Для реакции разложения азометана  $\text{CH}_3\text{NNCH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + \text{C}_2\text{H}_6$  экспериментально получено выражение для константы скорости (в  $\text{с}^{-1}$ ):  $k = 1.1 \cdot 10^{16} e^{-\frac{25162}{T}}$ . Рассчитайте энтропию, энтальпию и энергию Гиббса активации этой реакции при температуре  $600 \text{ К}$ .

**11-23.** Для реакции пиролиза метана опытная константа скорости имеет вид (в  $\text{с}^{-1}$ ):  $k = 1.58 \cdot 10^{12} e^{-\frac{40293}{T}}$ . Рассчитайте энтропию, энтальпию и энергию Гиббса активации реакции при температуре 1200 К.

**11-24.** Для реакции разложения  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO} + \text{C}_2\text{H}_6$  опытное значение константы скорости (в  $\text{с}^{-1}$ ) выражается уравнением  $k = 3.1 \cdot 10^{11} e^{-\frac{26040}{T}}$ . Рассчитайте опытную энергию активации, энтропию, энтальпию и энергию Гиббса активации этой реакции при температуре 800 К.

**11-25.** Для перегруппировки вещества А в вещество В в газовой фазе опытная энергия активации около  $130^\circ\text{C}$  равна  $25900 \text{ кал}\cdot\text{моль}^{-1}$ . Константа скорости реакции составляет  $9.12 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ . Рассчитайте энтальпию, энтропию и энергию Гиббса этой реакции.

**11-26.** Для реакции разложения этилена  $\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$  опытным путем получено выражение для константы скорости (в  $\text{с}^{-1}$ ):  $k = 7.94 \cdot 10^8 e^{-\frac{23454}{T}}$ . Рассчитайте опытную энергию активации, энтропию, энтальпию и энергию Гиббса активации этой реакции при температуре 1600 К.

**11-27.** Для реакции разложения винилэтилового эфира  $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-CH=CH}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3\text{CHO}$  зависимость константы скорости (в  $\text{с}^{-1}$ ) от температуры имеет вид  $k = 2.7 \cdot 10^{11} e^{-\frac{10200}{T}}$ . Рассчитайте опытную энергию активации, энтропию, энтальпию и энергию Гиббса активации этой реакции при температуре  $530^\circ\text{C}$ .

**11-28.** Разложение перекиси ди-*трет*-бутила в газовой фазе представляет собой реакцию первого порядка, константа скорости которой (в  $\text{с}^{-1}$ ) зависит от температуры следующим образом:  $k = 3.2 \cdot 10^{16} e^{-\frac{4700}{T}}$ . Рассчитайте опытную энергию активации, энтропию, энтальпию и энергию Гиббса активации этой реакции при температуре  $200^\circ\text{C}$ .

**11-29.** Для реакции  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HBr}$  параметры уравнения Аррениуса равны:  $A = 7.2 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$ ,  $E_A = 218.0 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ . Рассчитайте

энтропию, энтальпию и энергию Гиббса активации этой реакции при 200°C.

**11-30.** Для реакции  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_4$  параметры уравнения Аррениуса равны:  $A = 3.2 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$ ,  $E_A = 200.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Рассчитайте константу скорости реакции и энтропию, энтальпию, энергию Гиббса активации этой реакции при 200°C.

**11-31.** Константы скорости разложения тетраметилкремния в газовой фазе  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4 \rightarrow \text{Si} + 2\text{C}_2\text{H}_6$  равны  $6.72 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$  при 717°C и  $5.27 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  при 659°C. Определите энергию Гиббса, энтальпию и энтропию активации реакции при 717°C.

**11-32.** Для диссоциации димера циклопентадиена в газовой фазе предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса равен  $1.3 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ , а опытная энергия активации составляет  $35 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Вычислите константу скорости реакции и энтропию, энтальпию, энергию Гиббса активации при 100°C.

**11-33.** Термическое превращение винилаллилэфира в аллилацетальдегид является реакцией первого порядка. Температурная зависимость константы скорости (в  $\text{с}^{-1}$ ) имеет вид:  $k = 5 \cdot 10^{11} \cdot e^{-\frac{15396}{T}}$ . Рассчитайте опытную энергию активации, энтропию, энтальпию и энергию Гиббса активации этой реакции при температуре 200°C.

**11-34.** Для реакции  $\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}$  получены значения опытной константы скорости при двух температурах:  $k_1 = 1.22 \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  при 2500 К и  $k_2 = 3.66 \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  при 2800 К. Рассчитайте опытную энергию активации, а также средние энтропию и энтальпию активации в этом температурном интервале.

**11-35.** Константа скорости реакции  $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$  при 200°C равна  $1.64 \cdot 10^{-2} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ , а при 300°C –  $2.48 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Рассчитайте опытную энергию активации реакции, а также оцените средние значения энтропии и энтальпии активации для этого температурного интервала.

**11-36.** При изучении димеризации  $A + A \rightarrow A_2$  в газовой фазе оказалось, что при температуре около 300 К экспериментальная константа скорости (в  $\text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ) описывается уравнением  $k = 10^{5.61} e^{-\frac{65433}{RT}}$ , где  $R$  в  $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ . Рассчитайте константу скорости реакции и энтальпию, энтропию, энергию Гиббса активации этой реакции при 300 К.

**11-37.** При изучении элементарной реакции в газовой фазе  $\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}$  получены опытные значения энергии активации  $E_A = 23 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  и предэкспоненциального множителя константы скорости  $A = 9.5 \cdot 10^{13} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Рассчитайте константу скорости и энтальпию, энтропию, энергию Гиббса активации реакции при температуре 300 К.

**11-38.** Предэкспоненциальный множитель для реакции термического разложения озона равен  $4.6 \cdot 10^{12} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ , опытная энергия активации составляет  $10 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Вычислите константу скорости реакции и энтропию, энтальпию, энергию Гиббса активации при 400 К.

**11-39.** Для элементарной реакции в газовой фазе  $\text{Br} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{H}$  экспериментальное значение предэкспоненциального множителя константы скорости  $A = 6.9 \cdot 10^{13} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ , опытное значение энергии активации  $E_A = 21 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Рассчитайте константу скорости и энтальпию, энтропию, энергию Гиббса активации реакции при температуре 500 К.

**11-40.** При изучении кинетики газофазной элементарной реакции  $\text{H} + \text{HCl} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Cl}$  получены опытные значения энергии активации  $E_A = 15 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  и предэкспоненциального множителя константы скорости  $A = 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Рассчитайте константу скорости и энтальпию, энтропию, энергию Гиббса активации реакции при температуре 300 К.

**11-41.** При изучении элементарной реакции в газовой фазе  $\text{H} + \text{HBr} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br}$  получены опытные значения энергии активации  $E_A = 9.0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  и предэкспоненциального множителя константы скорости  $A = 1.26 \cdot 10^{12} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Рассчитайте константу скорости

и энтальпию, энтропию, энергию Гиббса активации реакции при температуре 450 К.

**11-42.** При изучении реакции  $\text{NO}_2 + \text{NOCl} \rightarrow \text{NO} + \text{NO}_2\text{Cl}$  получено опытное уравнение зависимости константы скорости (в л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>) от температуры  $k = 2 \cdot 10^7 e^{-\frac{5040}{T}}$ . Рассчитайте значения опытной энергии активации, энтальпии, энтропии и энергии Гиббса активации реакции при 273 К.

**11-43.** Для реакции димеризации этилена определите разность значений энтропий активации  $\Delta S_p^\ddagger - \Delta S_C^\ddagger$  при температуре 500 К, если стандартное значение  $p = 1$  атм, а стандартное значение  $C = 1$  моль·л<sup>-1</sup>.

**11-44.** Для реакции хлорирования NO определите разность значений энтропий активации  $\Delta S_p^\ddagger - \Delta S_C^\ddagger$  при температуре 800 К, если стандартное значение  $p = 1$  атм, а стандартное значение  $C = 1$  моль·см<sup>-3</sup>.

**11-45.** Для реакции окисления NO в NO<sub>2</sub> определите разность значений энтропий активации  $\Delta S_p^\ddagger - \Delta S_C^\ddagger$  при температуре 700 К, если стандартное значение  $p = 1$  атм, а стандартное значение  $C = 1$  моль·см<sup>-3</sup>.

**11-46.** Для реакции распада вещества А стерический фактор, оценённый на основании термодинамического аспекта ТАК, близок к 1. Найдите период полураспада вещества А при 300 К, если энтальпия активации равна 105 кДж·моль<sup>-1</sup>.

**11-47.** Для разложения ацетона в газовой фазе предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса равен 10<sup>15</sup> с<sup>-1</sup>. Вычислите энтропию активации при 835 К.

**11-48.** Для бимолекулярной реакции в газовой фазе предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса равен 7.6·10<sup>13</sup> см<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>. Вычислите энтропию активации при 500 К и стандартной концентрации, равной а) 1 моль·см<sup>-3</sup>; б) 1 моль·л<sup>-1</sup>; в) при стандартном давлении, равном 1 атм.

**11-49.** Для газофазной реакции  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$  при 300 К энтропия активации равна  $-20.3 \text{ кал}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$  при стандартном давлении 1 атм. Рассчитайте энтропию активации при стандартной концентрации  $1 \text{ моль}\cdot\text{см}^{-3}$ .

**11-50.** Для газофазной реакции  $2\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8$  при 300 К энтропия активации равна  $-10.0 \text{ кал}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$  при стандартной концентрации  $1 \text{ моль}\cdot\text{см}^{-3}$ . Рассчитайте энтропию активации при стандартном давлении 1 атм.

**11-51.** Константа скорости гидролиза сульфаниламидной кислоты при  $90^\circ\text{C}$  составляет  $1.16\cdot 10^{-3} \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ . Опытная энергия активации равна  $30.5 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ . Рассчитайте значения энтальпии и энтропии активации (при стандартном давлении, равном 1 атм, и стандартной концентрации, равной  $1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ ).

**11-52.** Для реакции разложения оксида азота  $2\text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$  константа скорости равна  $0.0108 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$  при 1620 К и  $0.0030 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$  при 1525 К. Найдите энтропию и энтальпию активации при средней температуре. Оцените стерический фактор этой реакции на основании термодинамического аспекта ТАК.

**11-53.** Для реакции взаимодействия пиридина с иодистым этилом  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{C}_2\text{N}_5\text{I} \rightarrow \text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}$  константа скорости равна  $1.72\cdot 10^{-6} \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$  при 303 К, энтропия активации составляет  $-118.5 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$  (при стандартном значении концентрации  $1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ ). Найдите опытную энергию активации, энергию Гиббса активации при 303 К, энтальпию активации и энтропию активации при стандартном давлении, равном 1 атм. Трансмиссионный коэффициент примите равным 1. Оцените также стерический фактор.

**11-54.** Опытная энергия активации в реакции разложения  $\text{N}_2\text{O}_5$  до  $\text{N}_2\text{O}_4$  и  $\text{O}_2$  равна  $103.3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ . Найдите энтропию активированного комплекса при 100 К, если  $S_{100}^\circ(\text{N}_2\text{O}_5) = 65.15 \text{ э. е.}$ , частота разрываемой связи  $\omega = 150 \text{ см}^{-1}$ .

**11-55.** Для гидратации изобутилена в кислой среде  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_3\text{COH}$  из температурной зависимости

скорости реакции найдено, что энтальпия активации прямой реакции равна  $17.27 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ , а энтропия активации равна  $-31.2 \text{ кал}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ . Соответствующие величины для обратной реакции составляют  $33.0 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$  и  $15.7 \text{ кал}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ . Стандартная концентрация равна  $1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ . Определите константу равновесия  $K_C$  как функцию температуры.

**11-56.** Определите температурную зависимость константы скорости для реакции  $\text{H} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{Br}$  (нелинейный активированный комплекс) а) при низких и б) высоких температурах. Оцените также стерический фактор в этой реакции.

**11-57.** Используя теорию активированного комплекса, определите температурную зависимость константы скорости реакции  $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}$  (нелинейный активированный комплекс) при температурах, близких к комнатной. Найдите связь между опытной и истинной (в теории активированного комплекса) энергиями активации.

**11-58.** Определите температурную зависимость константы скорости реакции  $\text{CH}_3\text{I} \rightarrow \text{CH}_3\cdot + \text{I}\cdot$  при низких и высоких температурах и найдите связь между опытной и истинной (в теории активированного комплекса) энергиями активации.

**11-59.** Определите температурную зависимость константы скорости реакции  $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_3$  при низких и высоких температурах. Найдите связь между опытной и истинной (в теории активированного комплекса) энергиями активации.

**11-60.** Определите температурную зависимость константы скорости реакции  $2\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NOCl}$  при низких и высоких температурах. Найдите связь между опытной и истинной (в теории активированного комплекса) энергиями активации.

**11-61.** Определите температурную зависимость константы скорости реакции  $2\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8$  при низких и высоких температурах. Найдите связь между опытной и истинной (в теории активированного комплекса) энергиями активации.



**11-62.** Определите температурную зависимость константы скорости реакции  $\text{HI} + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{I}_2$  при низких и высоких температурах. Найдите связь между опытной и истинной (в теории активированного комплекса) энергиями активации.

**11-63.** Рассчитайте значение истинной энергии активации реакции разложения тетраметилкремния в газовой фазе  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4 \rightarrow \text{Si} + 2\text{C}_2\text{H}_6$ , если известно, что опытная энергия активации  $E_A$  составляет  $336.7 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$  при  $373 \text{ К}$ .

**11-64.** Покажите, какой вид имеет температурная зависимость константы скорости для тримолекулярной реакции  $2\text{NO} + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{NOBr}$  при  $273 \text{ К}$  (без учёта степени свободы внутреннего вращения). Найдите значение истинной энергии активации, если известна её опытная величина  $5.44 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ .

**11-65.** Покажите, какой вид имеет температурная зависимость константы скорости для тримолекулярной реакции  $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$  при  $298 \text{ К}$  (без учёта степени свободы внутреннего вращения). Найдите значение истинной энергии активации, если известна её опытная величина  $-4.7 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ .

**11-66.** Найдите температурную зависимость константы скорости реакции  $\text{H} + \text{D}_2 \rightarrow \text{HD} + \text{D}$ , протекающей с образованием линейного активированного комплекса, при  $900 \text{ К}$ . Вычислите значение истинной энергии активации, если известна её опытная величина  $-39.2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ .

**11-67.** Для реакции  $2\text{NO} \rightarrow (\text{NO})_2$  зависимость константы скорости от температуры при невысоких температурах имеет вид:  $k(T) \sim T^{-1} \cdot \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$ . Какую конфигурацию – линейную или нелинейную – имеет активированный комплекс?

**11-68.** Для реакции  $\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$  зависимость константы скорости от температуры при высоких температурах имеет вид:

$k(T) \sim T^{\frac{3}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$ . Какую конфигурацию – линейную или нелинейную – имеет активированный комплекс?

**11-69.** Для реакции  $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}$  зависимость константы скорости от температуры при невысоких температурах имеет вид:

$k(T) \sim T^{-1} \cdot \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$ . Какую конфигурацию – линейную или нелинейную – имеет активированный комплекс?

**11-70.** Для реакции  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$  зависимость константы скорости от температуры при невысоких температурах имеет вид:

$k(T) \sim T^{-1} \cdot \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$ . Какую конфигурацию – линейную или нелинейную – имеет активированный комплекс?

**11-71.** Для реакции  $\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}$  зависимость константы скорости от температуры при низких температурах имеет вид:

$k(T) \sim T^{-\frac{3}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$ . Какую конфигурацию – линейную или нелинейную – имеет активированный комплекс?

**11-72.** Найдите по ТАК константу скорости мономолекулярного распада молекулы оксида азота (V)  $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + 0.5\text{O}_2$  при 1000 К, если опытная энергия активации равна  $24.7 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ , частота разрываемой связи составляет  $150 \text{ см}^{-1}$ . Трансмиссионный коэффициент примите равным 1.

**11-73.** Для реакции  $2\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NOCl}$  константа скорости при 600 К равна  $6.63 \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ , а при 645 К –  $6.52 \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Чему равна истинная энергия активации  $E_0$ , если активированный комплекс нелинейный и в нём присутствует внутреннее вращение по связи O–O?

**11-74.** Найдите по ТАК константу скорости мономолекулярного распада молекулы  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  при 800 К, если опытная энергия активации составляет  $239.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ , частота разрываемой связи равна  $633 \text{ см}^{-1}$ . Трансмиссионный коэффициент примите равным 1.

**11-75.** Опытная энергия активации для бимолекулярной реакции между атомом и двухатомной молекулой равна  $20 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$  при  $500 \text{ К}$ . Найдите истинную энергию активации этой реакции, если образуется: а) линейный активированный комплекс; б) нелинейный активированный комплекс.

**11-76.** Используя теорию активированного комплекса, вычислите истинную энергию активации  $E_0$  реакции  $\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_5$  при температуре  $500 \text{ К}$ , если опытное значение энергии активации  $E_A = 8.3 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ . Примите, что колебательные суммы по состояниям равны 1. Какова связь между  $E_0$  и  $E_A$  при высоких температурах?

**11-77.** Двухатомная молекула АВ образуется в результате элементарных реакций  $\text{A}_2 + \text{B}_2 \rightarrow 2\text{AB}$  или  $\text{A} + \text{B}_3 \rightarrow \text{AB} + \text{B}_2$ , активированный комплекс в обоих случаях нелинейный. Можно ли сделать выбор между этими двумя вариантами, если стерический фактор  $P = 10^{-2}$ ? Используя теорию активированного комплекса, найдите соотношение между истинной энергией активации и опытной энергией активации для выбранного Вами варианта.

**11-78.** В мономолекулярной реакции разложения вещества в газовой фазе изменение энтропии активации незначительно. Найдите среднее время жизни молекулы  $\text{N}_2\text{O}_5$  при  $65^\circ\text{C}$ , если  $E_A = 24.7 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ .

**11-79.** Найдите связь между опытной ( $E_A$ ) и истинной ( $E_0$ ) энергиями активации при рекомбинации метильных радикалов. Температурной зависимостью колебательных сумм по состояниям можно пренебречь.

**11-80.** Для тримолекулярной реакции  $2\text{AB} + \text{C}_2 \rightarrow 2\text{ABC}$  (А, В и С – атомы) найдите зависимость между опытной и истинной энергиями активации и определите  $E_0$ , если опытная энергия активации равна  $37.4 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$  при  $500 \text{ К}$ . Структуру активированного комплекса считайте нелинейной. Температурной зависимостью колебательных сумм по состояниям можно пренебречь.

**11-81.** Димеризация бутадиена приводит к образованию 3-винилциклогексена. Значения составляющих стандартной энтропии  $S^\circ$  (стандартное давление равно  $1 \text{ атм}$ ) активированного комплекса  $[\text{C}_8\text{H}_{12}]^\ddagger$  и исходного вещества приведены в таблице. Вычислите

константу скорости реакции (в  $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ) при 600 К, если опытная энергия активации равна  $23690 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

$S^\circ$ , $\text{кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	Поступательная	Вращательная	Колебательная
$\text{C}_4\text{H}_6$	40.6	32.4	15.8
$[\text{C}_8\text{H}_{12}]^\ddagger$	43.7	51.4	44.0

**11-82.** Покажите, что при расчёте скорости димеризации этилена  $2\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8$  численное значение энтропийного члена  $\exp\left(\frac{\Delta S^{\circ\ddagger}}{R}\right)$ ,

где  $\Delta S^{\circ\ddagger}$  – энтропия активации при стандартной концентрации  $1 \text{ моль} \cdot \text{см}^{-3}$ , близко к значению стерического множителя  $P$  в теории активных столкновений. Опытное значение энергии активации реакции равно  $35 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ , эффективный диаметр молекулы этилена равен  $4.9 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ , а опытное значение константы скорости димеризации составляет  $1.08 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  при 300 К. Значения составляющих стандартной энтропии  $S^\circ$  (стандартное давление равно 1 атм) активированного комплекса  $[\text{C}_4\text{H}_8]^\ddagger$  и исходного вещества приведены в таблице.

$S^\circ$ , $\text{кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	Поступательная	Вращательная	Колебательная
$\text{C}_2\text{H}_4$	36.2	15.9	0.66
$[\text{C}_4\text{H}_8]^\ddagger$	38.3	32.7	4.4

**11-83.** Как зависит константа скорости реакции  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}^+ \rightarrow \text{продукты}$ , протекающей в водном растворе, от ионной силы раствора?

**11-84.** Константа скорости денатурации СО-гемоглобина в кислой среде по реакции  $\text{СО-гемоглобин} + \text{H}^+ \rightarrow \dots$  при рН, равном 3.42, следующим образом зависит от ионной силы раствора ( $k$  – константа скорости при значении ионной силы, равном  $I$ ,  $k_0$  – константа скорости при значении ионной силы, равном 0):

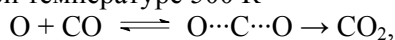
$I$ , $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$	0.0004	0.0025	0.01	0.0225	0.0324
$k/k_0$	1.5136	2.8184	7.9433	22.387	41.687

Оцените эффективный заряд СО-гемоглобина.

*Домашнее задание по теме § 11*

**Вариант 11.1**

1. С использованием теории активированного комплекса вычислите константу скорости (в л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>) для реакции образования углекислого газа при температуре 500 К



если известны следующие данные: разность нулевых энергий в исходном и активированном состояниях равна 20 ккал·моль<sup>-1</sup>, расстояние С–О в молекуле СО составляет 1.12 Å, расстояние С···О в линейном активированном комплексе О···С···О составляет 1.20 Å. В активированном комплексе возбуждены два колебательных уровня, оба с частотой 200 см<sup>-1</sup>, колебательная постоянная молекулы СО  $\omega = 2.168 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$ . Высшие электронные уровни атома О, молекулы СО и активированного комплекса О···С···О не возбуждены, а вырожденности основных электронных уровней составляют 1 для молекулы СО и молекулы АК и 5 для атома кислорода. Трансмиссионный коэффициент примите равным 1.

2. Выразите через суммы по состояниям стерический множитель  $P$  для случая столкновения двух двухатомных молекул с образованием нелинейного комплекса.

3. Превращение диизопропилового эфира в аллилацетон в газовой фазе представляет собой реакцию первого порядка, константа скорости которой (в с<sup>-1</sup>) зависит от температуры следующим образом:

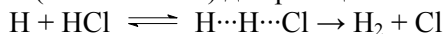
$k = 5.4 \cdot 10^{11} e^{-\frac{3520}{T}}$ . Рассчитайте опытную энергию активации, энтропию, энтальпию и энергию Гиббса активации этой реакции при температуре 400°С.

4. Реакция  $\text{O}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$ , протекающая в газовой фазе при пониженных температурах, характеризуется следующими опытными значениями энергии активации  $E_A = 10.5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$  и предэкспоненциального множителя константы скорости  $A = 7.94 \cdot 10^8 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ . Рассчитайте константу скорости и энтальпию, энтропию, энергию Гиббса активации реакции при температуре 200 К.

5. Найдите температурную зависимость константы скорости реакции  $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO} + \text{O}$ , протекающей с образованием линейного активированного комплекса, при 1000 К. Вычислите значение истинной энергии активации  $E_0$ , если известна её опытная величина  $E_A = 70.3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ .

### Вариант 11.2

1. С использованием теории активированного комплекса вычислите константу скорости (в  $\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ ) для реакции



при температуре 600 К, если известны следующие данные: разность нулевых энергий в исходном и активированном состояниях равна  $18.8 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ , расстояние  $\text{H}-\text{Cl}$  в молекуле  $\text{HCl}$  составляет  $1.28 \text{ \AA}$ , расстояние  $\text{H}\cdots\text{H}$  в активированном комплексе составляет  $1.30 \text{ \AA}$ , расстояние  $\text{H}\cdots\text{Cl}$  равно  $1.41 \text{ \AA}$ . Все частоты колебаний достаточно велики. Высшие электронные уровни атома  $\text{H}$ , молекулы  $\text{HCl}$  и активированного комплекса  $\text{H}\cdots\text{H}\cdots\text{Cl}$  не возбуждены, а вырожденности основных электронных уровней составляют 1 для молекулы активированного комплекса и для молекулы  $\text{HCl}$  и 2 для атома водорода. Трансмиссионный коэффициент примите равным 1.

2. Выразите через суммы по состояниям стерический множитель  $P$  для случая столкновения двух двухатомных молекул с образованием линейного комплекса.

3. Изучение кинетики превращения  $\text{N}_2\text{O}_5$  до  $\text{N}_2\text{O}_4$  и  $\text{O}_2$  при различных температурах позволило получить следующие данные для опытной константы скорости:  $k_1 = 1.35 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  при 308 К и  $k_2 = 4.98 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  при 318 К. Рассчитайте опытную энергию активации, а также средние энтропию и энтальпию активации в этом температурном интервале.

4. При изучении газофазной реакции  $\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$  получено уравнение зависимости опытной константы скорости (в  $\text{см}^3\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ ) от температуры:  $k = 6.3 \cdot 10^{12} e^{-\frac{21650}{T}}$ . Рассчитайте значения опытной энергии активации, энтальпии, энтропии и энергии Гиббса активации реакции при 800 К.

5. Рассчитайте значение истинной энергии активации  $E_0$  для реакции мономолекулярного превращения  $\text{Cl}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{Cl}_2 + 3.5\text{O}_2$ , если известно, что опытная энергия активации  $E_A$  при 373 К составляет  $137 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ . Примите, что при данной температуре колебательные суммы по состояниям не вносят вклад в температурную зависимость константы скорости.

### Вариант 11.3

1. Определите энергию активации мономолекулярного распада  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$  при 1000 К, если частота колебаний по разрываемой связи равна  $2\cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ , трансмиссионный коэффициент – 0.015, константа скорости –  $91.8 \text{ мин}^{-1}$ .

2. Для синтеза иодоводорода из элементов получено соотношение:  
 $\lg k = 12.78 + 0.5 \lg T - \frac{8910}{T}$  ( $k$  в  $\text{см}^3\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ ). Найдите энергию Гельмгольца и энтальпию активации при 700 К, если трансмиссионный коэффициент равен 1.

3. Опытная энергия активации реакции димеризации вещества А равна  $35 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ . Значения составляющих стандартной энтропии  $S^\circ$  (стандартное давление равно 1 атм) активированного комплекса  $[\text{A}_2]^\ddagger$  и исходного вещества А приведены в таблице.

$S^\circ$ , $\text{кал}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$	Поступательная	Вращательная	Колебательная
А	36.2	15.9	0.66
$[\text{A}_2]^\ddagger$	38.3	32.7	4.4

Рассчитайте константу скорости реакции (в  $\text{см}^3\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ ) при 300 К.

4. Оцените стерический множитель для реакции  $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}$ .

5. Предэкспоненциальный множитель реакции  $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \dots$  равен  $10^8 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ . Рассчитайте значения энтропии активации (при стандартном давлении, равном 1 атм, и стандартной концентрации, равной  $1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ ).

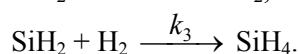
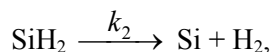
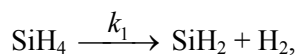
**Пример контрольной работы по темам разделов II и III**

1. Термическая диссоциация окиси этилена  $C_2H_4O_{(r)} \rightarrow CH_4_{(r)} + CO_{(r)}$  протекает при 687.7 К. Общее давление в системе изменяется следующим образом (в начале реакции продуктов не было):

Время, мин	0	5	7	9	12	18
$p$ , мм рт. ст.	116.51	123.42	126.53	128.74	133.23	140.61

Найдите порядок реакции и константу скорости. При какой температуре период полураспада увеличится в 2 раза, если энергия активации реакции равна 95 кДж·моль<sup>-1</sup>?

2. При разложении силана  $SiH_4 \rightarrow Si + 2H_2$  наблюдается торможение реакции молекулярным водородом. Покажите, что следующая схема объясняет это явление:



Какие предположения относительно изменения концентрации  $SiH_2$  можно сделать?

3. Для реакции  $2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$  параметры уравнения Аррениуса составляют:  $A = 9.4 \cdot 10^{12} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $E_A = 112.6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . На основании теории активных столкновений вычислите значение стерического множителя этой реакции при температуре 650°C, если радиус молекулы  $NO_2$  равен 3.55 Å.

4. Для диссоциации димера циклопентадиена в газовой фазе получено уравнение зависимости опытной константы скорости (в с<sup>-1</sup>) от температуры  $k = 1.3 \cdot 10^{13} e^{-\frac{35000}{RT}}$ , где  $R$  в кал·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>. Рассчитайте константу скорости реакции при 1000 К, энтропию и энтальпию активации. Трансмиссионный коэффициент этой реакции равен 1.



## Раздел IV. Адсорбция и линейная неравновесная термодинамика

### § 12. Адсорбция

**12-1.** Изобразите на одном графике две изотермы адсорбции гексана на кремнезёме при 15°C и 25°C, если они описываются уравнением Генри.

**12-2.** Изобразите на одном графике две изотермы адсорбции бензола на кремнезёме при 20°C и 30°C, если они описываются уравнением Лэнгмюра.

**12-3.** Изобразите зависимость теплоты адсорбции от степени заполнения поверхности, если изотермы адсорбции подчиняются уравнению Лэнгмюра.

**12-4.** При изучении констант Генри растворения (сорбции)  $K_{\text{HCl}}$ -декалина в жидкой фазе (стандартное состояние в растворённом и газообразном состоянии 1 мкмоль·мл<sup>-1</sup>) получены следующие данные:

Температура, °C	130	125	120	115	110
$K$	273	316	364	429	503

Рассчитайте внутреннюю энергию, энтальпию и стандартную энтропию растворения (сорбции), а также константу Генри при 110°C (стандартное состояние в растворённом состоянии 1 мкмоль·мл<sup>-1</sup> и газообразном состоянии 1 бар).

**12-5.** При изучении констант Генри адсорбции  $K$  пентана (стандартное состояние в адсорбированном состоянии 1 мкмоль·м<sup>-2</sup> и газообразном состоянии 1 мкмоль·мл<sup>-1</sup>) на графитированной термической саже получены следующие данные:

Температура, °C	130.0	122.3	110.5	91.0	80.8
$K$	0.348	0.429	0.590	1.040	1.446

Рассчитайте внутреннюю энергию и энтальпию адсорбции, а также константу Генри при 100°C.

**12-6.** При 100°C константа Генри сорбции (стандартное состояние в сорбированном и газообразном состоянии 1 мкмоль·мл<sup>-1</sup>) равна 735.

Вычислите значения стандартных энергий Гиббса сорбции  $\Delta G_C^\circ$  и  $\Delta G_p^\circ$  при стандартных состояниях в сорбированном состоянии  $1 \text{ мкмоль}\cdot\text{мл}^{-1}$ , а в газообразном состоянии  $1 \text{ мкмоль}\cdot\text{мл}^{-1}$  и  $1 \text{ атм}$ . Чему равна энергия Гиббса сорбции?

**12-7.** Рассчитайте удельную поверхность  $S_{\text{уд}}$  образца кремнезёма по адсорбции азота при  $77 \text{ К}$  с помощью метода БЭТ. Решите задачу графически. Площадка молекулы азота равна  $0.162 \text{ нм}^2$ .

$p/p_s$	0.11	0.13	0.15	0.17	0.19	0.21
$a, \text{ ммоль}\cdot\text{г}^{-1}$	0.911	0.968	1.019	1.067	1.113	1.159

**12-8.** Рассчитайте удельную поверхность  $S_{\text{уд}}$  образца углерода по адсорбции азота при  $77 \text{ К}$  с помощью метода БЭТ. Решите задачу графически. Площадка молекулы азота равна  $0.162 \text{ нм}^2$ .

$p/p_s$	0.045	0.056	0.098	0.112	0.131	0.145
$a, \text{ ммоль}\cdot\text{г}^{-1}$	0.0800	0.0839	0.0940	0.0966	0.0999	0.1023

**12-9.** Рассчитайте удельную поверхность  $S_{\text{уд}}$  образца фторуглерода по адсорбции бензола при  $298 \text{ К}$  с помощью метода БЭТ. Решите задачу графически. Площадка молекулы бензола равна  $0.40 \text{ нм}^2$ .

$p/p_s$	0.098	0.131	0.145	0.20	0.30
$a, \text{ ммоль}\cdot\text{г}^{-1}$	1.003	1.165	1.226	1.441	1.805

**12-10.** Рассчитайте удельную поверхность  $S_{\text{уд}}$  образца оксида алюминия по адсорбции азота при  $77 \text{ К}$  с помощью метода БЭТ. Решите задачу графически. Площадка молекулы азота равна  $0.162 \text{ нм}^2$ .

$p/p_s$	0.02	0.09	0.13	0.22	0.29
$a, \text{ ммоль}\cdot\text{г}^{-1}$	0.6895	1.5649	1.8134	2.2456	2.5656

### § 13. Линейная неравновесная термодинамика

**13-1.** Чему равны потерянная работа, некомпенсированная теплота Клаузиуса и скорость возникновения энтропии в неравновесном процессе, протекающем в закрытой системе при постоянных  $T$  и  $p$ ?

**13-2.** В закрытой системе происходит неравновесный процесс при постоянных  $T$  и  $V$ . Можно ли утверждать, что потерянная работа и некомпенсированная теплота Клаузиуса равны изменению внутренней энергии системы?

**13-3.** Запишите выражения для функции диссипации и скорости возникновения энтропии химической реакции  $2\text{HI}_{(г)} \rightarrow \text{H}_{2(г)} + \text{I}_{2(г)}$ , используя понятия химического потенциала, химического сродства и химической переменной.

**13-4.** В системе протекают две термодинамически сопряжённые реакции. Сродство первой реакции равно  $1000 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ , сродство второй  $-500 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ . В каком интервале может меняться скорость реакции (2)?

**13-5.** Покажите, что для реакции  $\text{A} \xrightleftharpoons[r_{-1}]{r_1} \text{B}$  скорость возникновения энтропии положительна при соотношении скоростей как  $r_1 < r_{-1}$ , так и  $r_1 > r_{-1}$ .

**13-6.** Будет ли наблюдаться линейная зависимость скорости химической реакции от сродства  $A$  при  $500 \text{ К}$ , если  $A$  равно а)  $100 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ , б)  $50 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ? Ответ обоснуйте.

*Рекомендованная литература*

1. Ерёмин Е.Н. Основы химической термодинамики. М.: Высшая школа, 1974.
2. Ерёмин Е.Н. Основы химической кинетики. М.: Высшая школа, 1976.
3. Горшков В.И., Кузнецов И.А. Основы физической химии. М.: МГУ, 1993; или Горшков В.И., Кузнецов И.А. Основы физической химии. М.: БИНОМ, 2006.
4. Курс физической химии. / Под ред. Я.И. Герасимова. М.: Химия, 1964. Т. 2.
5. Романовский Б.В. Основы химической кинетики. М.: Экзамен, 2006.
6. Физическая химия в вопросах и ответах. / Под ред. К.В. Топчиевой и Н.В. Федорович. М.: МГУ, 1981.
7. Ерёмин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А., Кузьменко Н.Е., Лунин В.В. Задачи по физической химии. М.: Экзамен, 2003; или Ерёмин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А., Кузьменко Н.Е., Лунин В.В. Основы физической химии. Теория и задачи. М.: Экзамен, 2005.
8. Краткий справочник физико-химических величин. / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. Л.: Химия, 1983.

**Ответы****§ 1**

$$1-1. Q = 1 + 2e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}, U = \frac{2\varepsilon N_A}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} + 2}, C_V = \frac{2\varepsilon^2 N_A}{kT^2 \left( e^{\frac{\varepsilon}{kT}} + 2 \right)^2}.$$

$$1-2. \varepsilon_0 = 0, \varepsilon_1 = kT \ln 3, \varepsilon_2 = kT \ln 5.$$

$$1-3. 2.423 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}, 39\%.$$

$$1-5. Z = 1 + e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} + e^{-\frac{2\varepsilon}{kT}} + e^{-\frac{3\varepsilon}{kT}}, \text{ а) } 1, \text{ б) } 0.625, \text{ в) } 0.1.$$

$$1-6. \text{ а) } 6 \cdot 10^{21}, 6.9 \cdot 10^{-22} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}, \text{ б) } 1.8 \cdot 10^{43}, 1.37 \cdot 10^{-21} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}.$$

$$1-7. 5.76 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

$$1-12. 421 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}.$$

$$1-13. 198.5 \text{ К}.$$

$$1-15. 558 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}, 8.2 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}.$$

$$1-16. \text{C}_6\text{H}_6 \text{ и } \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3.$$

$$1-17. 150 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}, 169 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}, 184 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}; \text{ используя для оценки среднюю скорость, } 6 \text{ с}.$$

$$1-18. 143 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}, 161 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}, 175 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}; \text{ теоретически – да}.$$

$$1-19. \text{ Заселённость возрастает с ростом температуры для всех уровней с энергией, превышающих среднюю энергию системы, т. е.}$$

$$\varepsilon_i > \bar{\varepsilon}.$$

$$1-20. < 500 \text{ см}^{-1}.$$

**§ 2**

$$2-3. Z(V) \sim (V - Nb)^N.$$

$$2-4. U - U_0 = \frac{3}{2} NkT, H - H_0 = \frac{3}{2} NkT + \frac{VNkT}{V - Nb},$$

$$S = k \ln A + \frac{3}{2} Nk \ln T + \frac{3}{2} Nk + Nk \ln(V - Nb),$$

$$G - H_0 = -kT \left( \ln A + \frac{3}{2} N \ln T + N \ln(V - Nb) + \frac{VNkT}{V - Nb} \right),$$

$$F - U_0 = -kT \left( \ln A + \frac{3}{2} N \ln T + N \ln(V - Nb) \right).$$

$$2-5. \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0, \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} Nk, \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{kN}{V - Nb}, \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{3Nk}{2T},$$

- $$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = 0, \left(\frac{\partial C_V}{\partial T}\right)_V = 0.$$
- 2-6.**  $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0, \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \frac{5}{2} Nk.$
- 2-10.** 4.  
**2-11.** 4.  
**2-12.** 4.  
**2-14.**  $0.43 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}.$   
**2-15.**  $C_V(C_2D) - C_V(A_2B) = 0.5R$  (100 K),  $C_V(A_2B) - C_V(C_2D) = 0.5R$   
(высокие температуры).  
**2-20.** а)  $9R$ , б)  $6R$ , в)  $3R$ .  
**2-22.**  $\Theta = 3 \cdot 10^{-19} \text{ К}, Q = 1.9 \cdot 10^{31}, U - U_0 = 3.7 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1},$   
 $H - H_0 = 6.2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}, G - H_0 = -43.1 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1},$   
 $F - U_0 = -45.6 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}, S = 164.4 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1},$   
 $\Phi = 143.6 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}.$
- 2-23.**  $\frac{Q_{\text{пост}}(A_2)}{Q_{\text{пост}}(A)} = 2^{1.5} = 2.8, (U - U_0)(A_2) = (U - U_0)(A) = \frac{3}{2} RT,$   
 $(H - H_0)(A_2) = (H - H_0)(A) = \frac{5}{2} RT,$   
 $C_V(A_2) = C_V(A) = \frac{3}{2} R, C_p(A_2) = C_p(A) = \frac{5}{2} R,$   
 $S(A_2) - S(A) = \Phi(A_2) - \Phi(A) = R \ln 2^{1.5} = 8.6 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1},$   
 $(F - U_0)(A_2) - (F - U_0)(A) = (G - H_0)(A_2) - (G - H_0)(A) = -RT \ln 2^{1.5} =$   
 $= -8.6T \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}.$
- 2-25.**  $I = 1.64 \cdot 10^{-46} \text{ кг}\cdot\text{м}^2, \Theta = 2.5 \text{ К}, Q = 122,$   
 $U - U_0 = H - H_0 = 2.5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1},$   
 $F - U_0 = G - H_0 = -12.0 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1},$   
 $S = 48.2 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}, \Phi = 39.9 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}.$
- 2-26.**  $\Theta = 1441 \text{ К};$  при  $T = 300 \text{ К}: Q = 1.008,$   
 $U - U_0 = H - H_0 = 0.1 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1},$   
 $F - U_0 = G - H_0 = -0.02 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}, S = 0.4 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1},$   
 $\Phi = 0.1 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1};$

при  $T = 1500 \text{ К}$ :  $Q = 1.62$ ,  $U - U_0 = H - H_0 = 7.4 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  
 $F - U_0 = G - H_0 = -1.2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  $S = 8.9 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ ,  
 $\Phi = 4.0 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ .

2-28.  $Q_{\text{пост}} = 9.84 \cdot 10^{31}$ ,  $Q_{\text{вр}} = 63.5$ ,  $Q_{\text{кол}} = 1.004$ ,

$U - U_0 = 12.6 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  $H - H_0 = 17.6 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  
 $S = 221.0 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ ,  $G - H_0 = -115.1 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  
 $F - U_0 = -120.0 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  $\Phi = 191.7 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ .

2-30.  $4.16 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  $8.314 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ .

2-31.  $4.78 \cdot 10^{28}$ .

2-32.  $Q_{\text{пост}} = 6.765 \cdot 10^{28}$ ,  $Q_{\text{вр}} \approx 1.7$ ,  $Q_{\text{кол}} = 1$ .

2-33.  $4.58 \cdot 10^{29}$ .

2-34.  $1.13 \cdot 10^{32}$ .

2-35.  $5.18 \cdot 10^{31}$ .

2-36.  $7.49 \cdot 10^{31}$ .

2-37.  $3.15 \cdot 10^{34}$ .

2-38.  $9.54 \cdot 10^{33}$ .

2-39.  $1.51 \cdot 10^{34}$ .

2-40.  $8.28 \cdot 10^{35}$ .

2-41.  $1.25 \cdot 10^{36}$ .

2-42.  $1.88 \cdot 10^{33}$ .

2-43.  $29.1 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ ,  $130.2 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ ,  $101.1 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ .

2-44.  $20.785 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ ,  $12.481 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ ,  $3716 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  
 $6194 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  $133.9 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ ,  $154.7 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ .

2-45.  $10.44 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$ .

2-46.  $0.052$ .

2-47.  $Q = 1.86$ ,  $\Phi_T^\circ = 5.16 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ ,  $H^\circ - H_0^\circ = 2206 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,

$S^\circ = 10.67 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ ,  $C_p = 7.91 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ .

2-48.  $149.94 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ .

2-49.  $114.51 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ .

2-54.  $175.1 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ .

2-55.  $3RT$ ,  $3R$ ,  $3RT \ln \frac{\Theta}{T}$ ,  $-3RT \ln \frac{\Theta}{T} + 3R$ .

2-56.  $3\%$ .

2-57. а)  $7 \cdot 10^{-4}$ , б)  $0.466$ .

2-58. а)  $35$ , б)  $65$ .

## § 3

3-1.  $K_p = 3 \cdot 10^5$ ,  $K_C = 9.8 \cdot 10^6$  ( $C_{\text{ст}} = 1$  моль·л<sup>-1</sup>).

3-2. 4.

3-3. 0.5.

3-4. 0.7 кДж·моль<sup>-1</sup>.

3-5. а) 0.7 кДж·моль<sup>-1</sup>, б) 0.9 кДж·моль<sup>-1</sup>.

3-6.  $1.165 \cdot 10^5$ ,  $7.16 \cdot 10^6$  ( $C_{\text{ст}} = 1$  моль·л<sup>-1</sup>).

3-7. 0.174, 0.00167 ( $C_{\text{ст}} = 1$  моль·л<sup>-1</sup>).

3-8. 0.2.

3-9.  $\ln K_p = 0.2 - \frac{7854}{T}$ ,  $K_p(300 \text{ K}) = 5.2 \cdot 10^{-12}$ ,  $\Delta G^\circ = -1.66T + 65298$ ,

$\Delta G_{300}^\circ = 64.8$  кДж·моль<sup>-1</sup>,  $\Delta H_{300}^\circ = 65.3$  кДж·моль<sup>-1</sup> (не зависит от

$T$ ),  $\Delta S_{300}^\circ = 1.66$  Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup> (не зависит от  $T$ ),  $\Delta C_p = 0$ .

3-10.  $I = 3.07 \cdot 10^{-46}$  кг·м<sup>2</sup>,  $Q_{\text{пост}} = 5.3 \cdot 10^{32}$ ,  $Q_{\text{вр}} = 606$ ,  $Q_{\text{кол}} = 5.75$ .

3-11.  $4.25 \cdot 10^{-15}$ .

## § 4

4-4. Для реакции первого порядка  $x = ak_1t$  при малых  $t$  и небольших  $k_1$ ; для реакции второго порядка  $x = abk_{II}t$  в начальный момент времени ( $a$  и  $b$  – начальные концентрации реагентов).

4-5.  $5.52$  л·моль<sup>-1</sup>·мин<sup>-1</sup>,  $1.53 \cdot 10^{-22}$  см<sup>3</sup>·с<sup>-1</sup>.

4-6.  $240000$  л<sup>2</sup>·моль<sup>-2</sup>·мин<sup>-1</sup>,  $1.1 \cdot 10^{-38}$  см<sup>6</sup>·с<sup>-1</sup>.

4-8. 4.7%.

4-10.  $4.27 \cdot 10^{-4}$  с<sup>-1</sup>, 674 с.

4-11. Увеличится примерно в 10 раз.

4-12. 2715 лет.

4-13.  $5.1 \cdot 10^{-3}$  дней<sup>-1</sup>, 137 дней, 454 дня.

4-14. 197 лет.

4-15. 53.8 суток.

4-16. 15.15 ч.

4-17. 102923 лет.

4-18.  $[A]/[B] = 1/1$ .

4-19. 30 мин.

4-20.  $2.57 \cdot 10^{-4}$  с.

4-21. 3.88 ч, 11.1 ч.



4-22. 98.5%, 0.015 моль·л<sup>-1</sup>.

4-23. а) 16.8 мин, б) 6.81 мин, в) 24.2 мин.

4-24. 9.5 мин.

4-25. 230 мин.

4-26. 26.3 мин,  $\tau_{1/2} = \frac{1}{k_{II}(a-b)} \ln \frac{b}{2b-a} = 4.66$  мин.

4-27. 0.302 л·моль<sup>-1</sup>·мин<sup>-1</sup>,  $\tau_{1/2}(A) = 51$  мин,

$\tau_{1/2}(D) = \tau_{1/2}(C) = \tau_{1/2}(B) = 39$  мин.

4-28. 0.248 л·моль<sup>-1</sup>·мин<sup>-1</sup>,  $\tau_{1/2}(A) = 42.8$  мин,

$\tau_{1/2}(B) = \tau_{1/2}(P) = 123.2$  мин.

4-29. а) 176 с, б) 168 с.

4-30. 7.4 мин.

4-31. 0, 25%, 33.3%, 37.8%.

4-32.  $[A]/[B] = 2/1$ .

4-33. 1.

4-34.  $\tau_{3/4} = \frac{4^{n-1} - 1}{k(n-1)C_0^{n-1}}$ .

4-35. а) 2, б) 1, в) 0.5.

4-36.  $\frac{\tau_{1/3}}{\tau_{1/4}} = \frac{\left(\frac{3}{2}\right)^{n-1} - 1}{\left(\frac{4}{3}\right)^{n-1} - 1}$ .

4-37. 3.

4-38. 2,  $2.2 \cdot 10^{-6}$  Па<sup>-1</sup>·мин<sup>-1</sup>, 1/3.

4-39. 1, 1 мин<sup>-1</sup>.

4-40.  $n > 1$ .

4-42. 2, 563 см<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>.

4-43. 1.55.

4-44. 2,  $1.17 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст.<sup>-1</sup>·мин<sup>-1</sup>.

4-45. 2.

4-46. 1.5.

4-47. 3, 2.09 л<sup>2</sup>·моль<sup>-2</sup>·мин<sup>-1</sup>.

4-48. 1.73.

4-49. 1,  $6.16 \cdot 10^{-5}$  с<sup>-1</sup>.

4-50. 2, 0.0117 л·ммоль<sup>-1</sup>·мин<sup>-1</sup>.

4-51. 1.

4-52. 1.5,  $1.34 \cdot 10^{-4} \text{ Па}^{-1/2} \cdot \text{мин}^{-1}$ .

4-53.  $0.53 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ , 2.

4-54. 2,  $4.56 \cdot 10^{-5} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

### § 5

5-1. а)  $20.96^\circ\text{C}$ , б)  $27.27^\circ\text{C}$ , в)  $41.92^\circ\text{C}$ .

5-3.  $52.08 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ,  $1.8 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$ , 253.3 мин.

5-4. 308 К.

5-5.  $30.3 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

5-6. 6522.

5-7.  $100.8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

5-8. 47 ч.

5-9. 291.4 К.

5-10. 41 с.

5-11.  $92.6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

5-12. а) 349.5 К, б) 269 К.

5-13.  $265.7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ,  $52.8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ .

5-14.  $0.47 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ , 481 К.

5-15. 281 К.

5-16. 23.6 ч, 4.9 ч.

5-17.  $0.0458 \text{ мин}^{-1}$ ,  $0.1665 \text{ мин}^{-1}$ ,  $89.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

5-18. а) 63 сут., б) 45.7 мин.

5-19. 288 К.

5-20.  $95.8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ , 1244 мин.

5-21.  $376.2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

5-23.  $221 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

5-24. 1,  $0.10 \text{ мин}^{-1}$ ,  $0.31 \text{ мин}^{-1}$ ,  $41.8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

5-25. 2,  $2.0 \cdot 10^{-4} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $5.7 \cdot 10^{-4} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $19.7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

5-26.  $75.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ,  $6.6 \cdot 10^8 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

5-27. 2,  $1.6 \cdot 10^{-5} \text{ мм рт. ст.}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ , 11 с.

5-28.  $75.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ,  $6.5 \cdot 10^8 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

## § 6

6-1.  $-10 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ .

6-2.  $4.05\cdot 10^{-3} \text{ ч}^{-1}$ ,  $1.1\cdot 10^{-3} \text{ ч}^{-1}$ .

6-3.  $\tau_{1/3} = \frac{1}{k_1 + k_{-1}} \ln \frac{3k_1}{2k_1 - k_{-1}}$ ,  $k_{-1}/k_1 = 2$ .

6-5.  $[A] = \frac{a}{a+b} (a + be^{-k(a+b)t})$ ,  $[B] = \frac{b}{a+b} (b + ae^{-k(a+b)t})$ ,

$$\tau_{1/2}(A) = \tau_{1/2}(B) = \frac{\ln 2}{k(a+b)}.$$

6-6.  $3.7\cdot 10^3 \text{ Па}$ ,  $3.3\cdot 10^3 \text{ Па}$ .

6-7.  $54.6 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  $68.6 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  $14.0 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ .

6-8.  $460.5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  $\lg k_{-1} = 14.32 - \frac{24093}{T}$ ,

$$k_{-1}(473 \text{ К}) = 2.5\cdot 10^{-37} \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1},$$

$$k_{-1}(573 \text{ К}) = 1.9\cdot 10^{-28} \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}, K_C = 5.4\cdot 10^3.$$

6-11.  $0.030 \text{ мин}^{-1}$ ,  $0.015 \text{ мин}^{-1}$ .

6-12.  $0.024 \text{ мин}^{-1}$ ,  $0.011 \text{ мин}^{-1}$ ,  $0.052 \text{ мин}^{-1}$ .

6-13. 2.

6-14. 41.13%.

6-15.  $60.4 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ .

6-16.  $57.3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ .

6-18.  $6.9\cdot 10^{-4} \text{ мин}$ ,  $([B]_{\text{точное}} - [B]_{\text{стационарное}}) / [B]_{\text{стационарное}} \approx 10^{-3}$ .

6-19.  $2.5\cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ ,  $2.5\cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ .

6-20.  $\frac{[B]}{[A]} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} k_{-2}}$ .

6-21.  $\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [A][M]}{k_{-1}[M] + k_2}$ .

6-22.  $\frac{d[D]}{dt} = K_1^{1/2} K_2 k_3 [A_2]^{3/2} [B]$ .

6-23.  $\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_{-1}[A] + k_2}$ .

6-24.  $-\frac{d[\text{NO}_2\text{Cl}]}{dt} = 2k_1[\text{NO}_2\text{Cl}]$ .

6-25. Второй механизм.

$$6-26. \text{ а) } \frac{d[\text{HI}]}{dt} = \frac{2k_1k_3[\text{I}_2][\text{H}_2]}{k_2 + k_3[\text{H}_2]}, \text{ б) } \frac{d[\text{HI}]}{dt} = \frac{2k_1k_3[\text{I}_2][\text{H}_2]}{k_2}.$$

$$6-27. -\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = \frac{2k_1k_2[\text{N}_2\text{O}_5]}{k_{-1} + 2k_2}.$$

$$6-28. \frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} = \left(\frac{k_1k_2k_3}{k_4[\text{M}]}\right)^{1/2} [\text{CH}_4]^{3/2}.$$

$$6-29. \frac{d[\text{C}]}{dt} = 2k_2 \left(\frac{k_1[\text{A}]}{k_4}\right)^{1/2} [\text{B}].$$

$$6-30. \frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} = k_2 \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{Br}]^{3/2} + k_1[\text{CH}_3\text{Br}].$$

$$6-31. \frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = k_2 \left(\frac{k_1}{2k_4}\right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}.$$

$$6-32. \frac{d[\text{HNO}_3]}{dt} = -\frac{2k_1[\text{HNO}_3]}{1 + \frac{k_2[\text{NO}_2]}{k_3[\text{HNO}_3]}}.$$

если  $[\text{NO}_2] \approx 0$ , то  $\frac{d[\text{HNO}_3]}{dt} = -2k_1[\text{HNO}_3]$ .

$$6-33. \frac{d[\text{COCl}_2]}{dt} = \frac{k_1^{1/2}k_3k_5[\text{Cl}_2]^{3/2}[\text{CO}]}{k_2^{1/2}(k_4 + k_5[\text{Cl}_2])}.$$

$$6-34. \frac{d[\text{COCl}_2]}{dt} = \frac{k_1^{1/2}k_3k_5[\text{Cl}_2]^{3/2}[\text{CO}]}{k_2^{1/2}k_4}.$$

$$6-36. \frac{d[\text{C}]}{dt} = \frac{k_5(k_1[\text{A}]^2 + k_3[\text{A}][\text{B}])}{k_2[\text{A}] + k_4[\text{B}] + k_5}.$$

### § 7

7-2. 278 нм.

7-3. 471 кДж·моль<sup>-1</sup>, да.

7-4. 63 ккал·моль<sup>-1</sup>.

7-6. 704, 533 и 472.

7-7. 1000 кг.

7-8. 55.65.

$$7-9. \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{2k_1[\text{H}_2]}{1 + \frac{k_3[\text{HBr}]}{k_2[\text{Br}_2]}} \sqrt{\frac{\text{const} \cdot I_0}{k_4[\text{M}]}}.$$

$$7-10. \frac{d[\text{C}_2\text{Cl}_6]}{dt} = k_3 \left( \frac{k_1}{k_4} \right)^{1/2} [\text{Cl}_2]^{3/2} + k_1[\text{Cl}_2].$$

$$7-11. \frac{d[\text{COCl}_2]}{dt} = \left( \frac{k_1 k_2 I_a [\text{CO}]}{k_3} \right)^{1/2} [\text{Cl}_2].$$

$$7-13. \text{ а) } I_{\text{фос}} = \frac{k_{\text{фос}} I_0}{k_{\text{фос}} + k_{\text{туш}}[\text{Q}]}, \text{ б) } 10^{-7} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}.$$

### § 9

$$9-1. 1.52 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

$$9-2. 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}.$$

$$9-3. 1.4 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}.$$

$$9-4. 2.61 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}.$$

$$9-5. 6.5 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}, \text{ в } 40 \text{ раз}.$$

$$9-6. 1.20 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}, 4.67 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}.$$

$$9-7. 20.04 \text{ мм}^3 \cdot \text{мин}^{-1}, 0.01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}.$$

$$9-8. 6.87 \cdot 10^{-7} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}, 1.37 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}.$$

$$9-9. K_M = 2.96 \cdot 10^{-4} \text{ М}, \omega_{\text{max}} = 5.93 \cdot 10^{-7} \text{ М} \cdot \text{с}^{-1}, k_2 = 57.3 \text{ с}^{-1}.$$

$$9-10. K_M = 0.04 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}, \omega_{\text{max}} = 1.67 \cdot 10^{-3} \text{ ед. опт. плотн.} \cdot \text{с}^{-1}.$$

$$9-11. K_M = 1.85 \cdot 10^{-2} \text{ М}, \omega_{\text{max}} = 9.21 \cdot 10^{-6} \text{ М} \cdot \text{с}^{-1}, k_2 = 6.53 \text{ с}^{-1}.$$

$$9-12. K_M = 0.862 \text{ М}, \omega_{\text{max}} = 4.16 \cdot 10^{-6} \text{ М} \cdot \text{с}^{-1}, k_2 = 0.109 \text{ с}^{-1}.$$

$$9-13. \text{ Неконкурентное ингибирование, } K_M = 2.4 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1},$$

$$\omega_{\text{max}} = 0.53 \text{ мг} \cdot \text{мин}^{-1}, \omega_{\text{max, эф}} = 0.21 \text{ мг} \cdot \text{мин}^{-1},$$

$$K_I = 2.6 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}.$$

$$9-14. \text{ Конкурентное ингибирование, } \omega_{\text{max}} = 500 \text{ мкг} \cdot \text{ч}^{-1},$$

$$K_M = 4.8 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}, K_{M, \text{эф}} = 9.0 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1},$$

$$K_I = 6.9 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}.$$

$$9-15. \text{ Для всех стадий } 19.37 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

$$9-16. \omega_0 = \frac{\omega_{\text{max}}[\text{S}]_0}{K_M + [\text{E}]_0}.$$

$$9-17. \omega_{\max, \text{эф}} = \frac{k_2 k_3 [E]_0}{k_2 + k_{-2} + k_3}, \quad K_{M, \text{эф}} = \frac{k_{-1} k_{-2} + k_{-1} k_3 + k_2 k_3}{k_1 (k_2 + k_{-2} + k_3)}.$$

$$9-18. \omega_0 = \frac{\omega_{\max, \text{эф}} [S]_0}{K_{M, \text{эф}} + [S]_0}, \quad \text{где } \omega_{\max, \text{эф}} = \frac{k_2 [E]_0}{1 + \frac{[S]_0}{K_S}} = \frac{\omega_{\max}}{1 + \frac{[S]_0}{K_S}},$$

$$K_{M, \text{эф}} = \frac{K_M}{1 + \frac{[S]_0}{K_S}}.$$

$$9-19. \omega_0 = \frac{\omega_{\max, \text{эф}} [S]_0}{K_{M, \text{эф}} + [S]_0}, \quad \text{где } \omega_{\max, \text{эф}} = \frac{k_2 [E]_0}{1 + \frac{[P]_0}{K_P}} = \frac{\omega_{\max}}{1 + \frac{[P]_0}{K_P}},$$

$$K_{M, \text{эф}} = \frac{K_M}{1 + \frac{[P]_0}{K_P}}.$$

$$9-20. \omega_0 = \frac{k[E]_0 \frac{[S_1]_0 [S_2]_0}{K_1 K_2}}{1 + \frac{[S_1]_0}{K_1} + \frac{[S_1]_0 [S_2]_0}{K_1 K_2}}.$$

### § 10

10-1. а)  $6.48 \cdot 10^{-16} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ ; б)  $1.27 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$  и  $3.94 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$ ;  
в)  $1.78 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$  и  $1.18 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$ ; г)  $1.15 \cdot 10^{35} \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$  и  $5.42 \cdot 10^{33} \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ ;  
д)  $7.17 \cdot 10^{34} \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$  и  $1.92 \cdot 10^{35} \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ .

10-2.  $5.9 \cdot 10^{-8} \text{ м}$ .

10-3.  $8.97 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$ ,  $1.1 \cdot 10^{35} \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $5 \cdot 10^{-8} \text{ м}$ .

10-4.  $1.1 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $6.96 \cdot 10^{-5} \text{ м}$ .

10-5.  $5.5 \cdot 10^{28} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ .

10-6.  $2.3 \cdot 10^{-17} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $8.5 \cdot 10^{29} \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $1.1 \cdot 10^{-5} \text{ м}$ .

10-7. 1.095.

10-9.  $25.2 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

10-10.  $1.25 \cdot 10^{11} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

10-11. 0.16.

10-12.  $1.64 \cdot 10^{-4} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ , 1.6.

10-13.  $E_A = 81885 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ,  $E_{\text{TAC}} = 80675 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

- 10-14.**  $2.52 \cdot 10^{-10}$  м.  
**10-15.**  $156 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ,  $8.8 \cdot 10^{-10}$ .  
**10-16.**  $7.84 \text{ \AA}$ .  
**10-17.**  $80.8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ .  
**10-18.** 0.18.  
**10-19.**  $1.33 \cdot 10^{-3}$ .  
**10-20.**  $4.2 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .  
**10-21.**  $184.7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ .  
**10-22.**  $1.69 \cdot 10^{-9}$ ,  $7.4 \text{ \AA}$ .  
**10-23.**  $4.31 \cdot 10^{-10} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .  
**10-24.**  $408 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $4.09 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ .  
**10-25.**  $3.87 \cdot 10^{-10}$  м,  $1.25 \cdot 10^{-7}$  м.  
**10-26.**  $5 \cdot 10^{-8}$ .  
**10-28.**  $261 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ .  
**10-29.** Расчёт даёт  $4.8 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$ .  
**10-31.** 7.8 мин.  
**10-32.**  $1.44 \cdot 10^{-11} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ , 102.5 атм.

### § 11

- 11-1.**  $1.75 \cdot 10^7 \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .  
**11-2.**  $9.3 \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .  
**11-3.**  $1.25 \cdot 10^{-10} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .  
**11-4.**  $232 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ .  
**11-5.**  $5.1 \cdot 10^2 \text{ с}^{-1}$ .  
**11-6.** ТАК:  $6.25 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$ ; ТАС:  $4.9 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$ .  
**11-8.** а) 1; б)  $\frac{q_v}{q_r}$ ; в)  $\left(\frac{q_v}{q_r}\right)^2$ ; г)  $\left(\frac{q_v}{q_r}\right)^2$ ; д)  $\left(\frac{q_v}{q_r}\right)^4$ ; е)  $\left(\frac{q_v}{q_r}\right)^5$ , где  $q_v$  и  $q_r$  – соответственно колебательная и вращательная суммы по состояниям для одной степени свободы.  
**11-9.**  $10^{-1} \div 10^{-2}$  (нелинейный активированный комплекс),  
 $10^{-2} \div 10^{-4}$  (линейный активированный комплекс).  
**11-10.**  $10^{-4} \div 10^{-8}$  (линейный активированный комплекс),  
 $10^{-3} \div 10^{-6}$  (нелинейный активированный комплекс).  
**11-13.**  $10^{-1} \div 10^{-2}$ .  
**11-14.** 1.2.  
**11-15.**  $\approx 10$ .  
**11-16.**  $72.14 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ,  $1.48 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ .

- 11-17.  $18 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ .
- 11-18.  $-11 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ ,  $214 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ .
- 11-19.  $-17.7 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ ,  $196.6 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ .
- 11-20.  $E_A = 109.4 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  $\Delta S^\ddagger = -49 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ ,  
 $\Delta H^\ddagger = 106.1 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ .
- 11-21.  $\Delta S^\ddagger = 10.4 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ ,  $\Delta H^\ddagger = 257.4 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  
 $\Delta G^\ddagger = 249 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ .
- 11-22.  $\Delta S^\ddagger = 48.1 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ ,  $\Delta H^\ddagger = 204.2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  
 $\Delta G^\ddagger = 175.4 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ .
- 11-23.  $\Delta S^\ddagger = -31.3 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ ,  $\Delta H^\ddagger = 325 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  
 $\Delta G^\ddagger = 362.5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ .
- 11-24.  $E_A = 216.5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  $\Delta S^\ddagger = -41.4 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ ,  
 $\Delta H^\ddagger = 210 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  $\Delta G^\ddagger = 243.2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ .
- 11-25.  $\Delta H^\ddagger = 105 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  $\Delta S^\ddagger = -45 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ ,  
 $\Delta G^\ddagger = 123 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ .
- 11-26.  $E_A = 195 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  $\Delta S^\ddagger = -96.8 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ ,  
 $\Delta H^\ddagger = 181.7 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  $\Delta G^\ddagger = 350 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ .
- 11-27.  $E_A = 84.8 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  $\Delta S^\ddagger = -42.6 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ ,  
 $\Delta H^\ddagger = 78 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  $\Delta G^\ddagger = 112.3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ .
- 11-28.  $E_A = 39.1 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  $\Delta S^\ddagger = 58.9 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ ,  
 $\Delta H^\ddagger = 35.1 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  $\Delta G^\ddagger = 7.3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ .
- 11-29.  $\Delta S^\ddagger = -10.9 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ ,  $\Delta H^\ddagger = 214 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  
 $\Delta G^\ddagger = 219 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ .
- 11-30.  $k = 2.3 \cdot 10^{-10} \text{ с}^{-1}$ ,  $\Delta S^\ddagger = -17.7 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ ,  
 $\Delta H^\ddagger = 196.6 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  $\Delta G^\ddagger = 205 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ .
- 11-31.  $\Delta G^\ddagger = 274.6 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  $\Delta H^\ddagger = 328.5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  
 $\Delta S^\ddagger = 54.5 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ .
- 11-32.  $k = 4.03 \cdot 10^{-8} \text{ с}^{-1}$ ,  $\Delta S^\ddagger = -0.964 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ ,  
 $\Delta H^\ddagger = 34.3 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  $\Delta G^\ddagger = 34.6 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ .
- 11-33.  $E_A = 128 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  $\Delta S^\ddagger = -33.1 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ ,  
 $\Delta H^\ddagger = 124 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  $\Delta G^\ddagger = 139.7 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ .



- 11-34.  $E_A = 213.1 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  $\Delta S_p^\ddagger = -142 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ ,  
 $\Delta H^\ddagger = 169 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ .
- 11-35.  $E_A = 113.1 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  $\Delta S_p^\ddagger = -92.5 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ ,  
 $\Delta H^\ddagger = 104.4 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ .
- 11-36.  $k = 1.65 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ ,  $\Delta H^\ddagger = 60.4 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  
 $\Delta S_p^\ddagger = -123.4 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ ,  $\Delta G_p^\ddagger = 97.5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ .
- 11-37.  $k = 9.4 \cdot 10^4 \text{ м}^3\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ ,  $\Delta H^\ddagger = 18 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  
 $\Delta S_p^\ddagger = -78.1 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ ,  $\Delta G_p^\ddagger = 41.4 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ .
- 11-38.  $k = 2.27 \cdot 10^8 \text{ м}^3\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ ,  $\Delta S_p^\ddagger = -50.6 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ ,  
 $\Delta H^\ddagger = 3.3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  $\Delta G_p^\ddagger = 23.6 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ .
- 11-39.  $k = 4.4 \cdot 10^5 \text{ м}^3\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ ,  $\Delta H^\ddagger = 12.7 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  
 $\Delta S_p^\ddagger = -89.2 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ ,  $\Delta G_p^\ddagger = 57.3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ .
- 11-40.  $k = 1.22 \cdot 10^4 \text{ м}^3\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ ,  $\Delta H^\ddagger = 10 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  
 $\Delta S_p^\ddagger = -83.4 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ ,  $\Delta G_p^\ddagger = 35 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ .
- 11-41.  $k = 1.14 \cdot 10^5 \text{ м}^3\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ ,  $\Delta H^\ddagger = 1.5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  
 $\Delta S_p^\ddagger = -120.7 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ ,  $\Delta G_p^\ddagger = 55.8 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ .
- 11-42.  $E_A = 42 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  $\Delta H^\ddagger = 37.4 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  
 $\Delta S_p^\ddagger = -146.9 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ ,  $\Delta G_p^\ddagger = 77.5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ .
- 11-43.  $-30.9 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ .
- 11-44.  $-184.4 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}$ .
- 11-45.  $-182.2 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}$ .
- 11-46.  $2.13 \cdot 10^5 \text{ с}$ .
- 11-47.  $25 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ .
- 11-48. а)  $\approx 0$ , б)  $-57.4 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ ; в)  $-88.3 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ .
- 11-49.  $-0.2 \text{ кал}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ .
- 11-50.  $-30.1 \text{ кал}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ .
- 11-51.  $\Delta H^\ddagger = 29.06 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  $\Delta S_p^\ddagger = 0.95 \text{ кал}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ ,  
 $\Delta S_C^\ddagger = 7.7 \text{ кал}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ .
- 11-52.  $\Delta S_C^\ddagger = -142.2 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ ,  $\Delta H^\ddagger = 250.8 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  $3.7 \cdot 10^{-8}$ .

11-54. 65.15 э. е.

$$11-55. \ln K_C = -23.6 + \frac{7916}{T}.$$

$$11-56. \text{ а) } k = \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right), \text{ б) } k = \text{const} \cdot T \cdot \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right); 10^{-1} \div 10^{-2}.$$

$$11-57. \ln k = \text{const} - \ln T - \frac{E_0}{RT}, E_A = E_0 - RT.$$

$$11-58. \text{ При низких температурах } \ln k = \text{const} + \ln T - \frac{E_0}{RT} \text{ и}$$

$$E_A = E_0 + RT; \text{ при высоких температурах } \ln k = \text{const} - \frac{E_0}{RT} \text{ и}$$

$$E_A = E_0.$$

$$11-59. \text{ При низких температурах } \ln k = \text{const} + \ln T - \frac{E_0}{RT} \text{ и}$$

$$E_A = E_0 + RT; \text{ при высоких температурах } \ln k = \text{const} - \frac{E_0}{RT} \text{ и}$$

$$E_A = E_0.$$

$$11-60. \text{ При низких температурах } \ln k = \text{const} - 3.5 \ln T - \frac{E_0}{RT} \text{ и}$$

$$E_A = E_0 - 3.5RT; \text{ при высоких температурах}$$

$$\ln k = \text{const} + 4.5 \ln T - \frac{E_0}{RT} \text{ и } E_A = E_0 + 4.5RT.$$

$$11-61. \text{ При низких температурах } \ln k = \text{const} - 2 \ln T - \frac{E_0}{RT} \text{ и}$$

$$E_A = E_0 - 2RT; \text{ при высоких температурах}$$

$$\ln k = \text{const} + 3 \ln T - \frac{E_0}{RT} \text{ и } E_A = E_0 + 3RT.$$

$$11-62. \text{ При низких температурах } \ln k = \text{const} - 1.5 \ln T - \frac{E_0}{RT} \text{ и}$$

$$E_A = E_0 - 1.5RT; \text{ при высоких температурах}$$

$$\ln k = \text{const} + 2.5 \ln T - \frac{E_0}{RT} \text{ и } E_A = E_0 + 2.5RT.$$

$$11-63. 370 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

$$11-64. 13.4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

- 11-65.  $4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ .  
 11-66.  $28 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ .  
 11-67. Нелинейную.  
 11-68. Линейную.  
 11-69. Нелинейную.  
 11-70. Нелинейную.  
 11-71. Линейную.  
 11-72.  $4.25 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ .  
 11-73.  $14.4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ .  
 11-74.  $7.1 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ .  
 11-75. а)  $20.5 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ , б)  $20 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ .  
 11-76.  $43 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ,  $E_0 = E_A - 3RT$ .  
 11-77.  $A + B_3 \rightarrow AB + B_2$ ; если  $B_3$  – линейная, то  $E_0 = E_A$ , если  $B_3$  –  
 нелинейная, то  $E_0 = E_A - 0.5RT$ .  
 11-78.  $500 \text{ с}$ .  
 11-79.  $E_0 = E_A + 2RT$ .  
 11-80.  $40.9 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ .  
 11-81.  $41 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .  
 11-82.  $\exp\left(\frac{\Delta S^{\circ \neq}}{R}\right) = 6.4 \cdot 10^{-3}$ ,  $P = 1.4 \cdot 10^{-3}$ .  
 11-84. 9.

## § 12

- 12-4.  $\Delta U = -39 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ,  $\Delta H = -42 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ,  
 $\Delta S = -59 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ ,  $K = 1.6 \cdot 10^4$ .  
 12-5.  $\Delta U = -34 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ,  $\Delta H = -37 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ,  $K = 0.796$ .  
 12-6.  $\Delta G_C^{\circ} = -25.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ,  $\Delta G_p^{\circ} = -31.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ .  
 12-7.  $100 \text{ м}^2 \cdot \text{Г}^{-1}$ .  
 12-8.  $9 \text{ м}^2 \cdot \text{Г}^{-1}$ .  
 12-9.  $350 \text{ м}^2 \cdot \text{Г}^{-1}$ .  
 12-10.  $195 \text{ м}^2 \cdot \text{Г}^{-1}$ .

## § 13

- 13-2. Нет.  
 13-4.  $0 < r_2 < 2r_1$ .