

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ**  
**НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**Физический факультет**  
**Кафедра химической и биологической физики**

**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА**  
(Учебно-методический комплекс)

Новосибирск

2012

Учебно-методический комплекс включает набор задач с решениями по всем разделам курса «**Химическая кинетика**», которые используются автором на семинарских занятиях и в качестве заданий для самостоятельной работы студентов кафедры химической и биологической физики физического факультета НГУ, а также в контрольных работах и семестровых заданиях, использующихся для контроля и оценки работы студентов в течение семестра. Учебно-методический комплекс подготовлен в соответствии с требованиями образовательного стандарта третьего поколения в рамках реализации Программы развития НИУ-НГУ на 2009–2018 г. г.

Автор  
докт. хим. наук, профессор А. В. Бакланов

Учебно-методический комплекс подготовлен в рамках реализации Программы  
развития НИУ-НГУ на 2009–2018 г. г.

## Содержание

<b>Программа курса «Химическая Кинетика»</b> .....	4
<b>Вспомогательные материалы для обучения и контроля</b> .....	6
<i>Задачи с решениями</i> .....	6
<i>I. Предмет и основные понятия химической кинетики</i> .....	6
<i>II. Формальная кинетика</i> .....	13
<i>III. Механизм элементарного химического превращения</i> .....	19
<i>IV. Мономолекулярные реакции</i> .....	21
<i>V. Теория переходного состояния (метод активированного комплекса)</i> .....	24
<i>VI. Кинетика реакций в жидкости</i> .....	29
<i>VII. Цепные реакции</i> .....	33
<i>VIII. Фотохимические реакции</i> .....	39
<b>Примеры семестровых заданий</b> .....	42
<b>ЗАДАНИЕ № 1</b> .....	42
<b>ЗАДАНИЕ № 2</b> .....	43
<b>Примеры задач из контрольных работ</b> .....	45

## Программа курса «Химическая Кинетика».

### I. Предмет и основные понятия химической кинетики. (Лекция 1)

Определение скорости химической реакции. Константа скорости химической реакции. Порядок реакции. Закон действующих масс и его обоснование в рамках статистической модели. Оценка сверху для константы скорости элементарных реакций первого, второго и третьего порядков в рамках статистической модели. Причины доминирования в природе реакций первого, второго и третьего порядка. Температурная зависимость константы скорости. Закон Аррениуса. Предэкспонент и энергия активации константы скорости. Связь константы скорости бимолекулярной реакции с дифференциальным сечением реакции.

### II. Формальная кинетика. (Лекции 2-4)

Формальная кинетика простых реакций. Реакции первого, второго и третьего порядков. Метод линейных анаморфоз. Кинетика установления равновесия в обратимой реакции  $A \rightleftharpoons B$ . Условия пренебрежения обратной реакцией.

Формальная кинетика сложных реакций. Запись кинетических уравнений для сложной реакции. Решение системы кинетических уравнений методом детерминантов. Приближение квазистационарных концентраций. Условия применения и анализ точности приближения квазистационарных концентраций. Лимитирующая стадия сложного химического процесса.

Открытые системы. Реактор идеального перемешивания. Реактор идеального вытеснения. Использование этих реакторов для экспериментального изучения кинетики химических реакций.

Связь констант скорости прямой и обратной реакций через константу равновесия. Вычисление статсумм и константы равновесия. Принцип детального равновесия и его применение для вычисления констант скорости элементарных процессов.

### III. Механизм элементарного химического превращения. (Лекция 5)

Поверхность потенциальной энергии. Активационный барьер и прицельный параметр. Сечение реакции и его зависимость от кинетической энергии относительного движения реагентов. Расчет константы скорости бимолекулярной реакции. Стерический фактор. Оценка в рамках теории столкновений константы скорости тримолекулярной реакции как последовательности бимолекулярных реакций.

### IV. Мономолекулярные реакции. (Лекция 6)

Типы мономолекулярных реакций. Квантовый и классический варианты теории Касселя. Зависимость константы скорости мономолекулярной реакции от колебательной энергии и числа колебательных степеней свободы молекулы. Зависимость константы скорости мономолекулярного распада от давления. Схема Линдемана. Переходное давление и его оценка для реакции диссоциации двухатомных молекул. Зависимость положения области перехода от сложности молекулы. Зависимость «константы скорости в пределе высоких давлений» от температуры. Зависимость от давления константы скорости реакции рекомбинации, обратной мономолекулярной реакции.

### V. Теория переходного состояния (метод активированного комплекса). (Лекции 7,8)

Основные предположения теории и вывод выражения для константы скорости. Расчет констант скорости мономолекулярной и бимолекулярной реакций. Сравнение с экспериментом. Нормальные значения предэкспонента константы скорости. Вариация значения предэкспонента в зависимости от строения переходного состояния. Особенности теории переходного состояния с учетом квантовых эффектов. Кинетический изотопный эффект. Термодинамическая формулировка теории переходного состояния.

Туннельный эффект в элементарных химических реакциях. Зависимость вероятности туннелирования от ширины барьера и массы туннелирующей частицы. «Расстояние

туннелирования” протона (атома водорода) и электрона. Изотопный эффект в реакциях туннелирования. Кинетика туннельных реакций. Примеры реакций туннелирования в природе.

#### **VI. Кинетика реакций в жидкости. (Лекции 9,10)**

Диффузионный и кинетический пределы константы скорости. Константа скорости диффузионно-контролируемой реакции нейтральных частиц и реакции между ионами. Частота столкновений и частота встреч реагентов в растворе. Время жизни клеточной пары. Эффект клетки. Метод активированного комплекса для жидкофазных реакций. Учет сольватации ионов в рамках теории Дебая-Хюккеля и влияние сольватации на константу скорости бимолекулярной реакции с участием ионов. Солевой эффект.

#### **VII. Цепные реакции. (Лекции 11,12)**

Неразветвленные цепные реакции. Кинетика установления квазистационарного режима протекания неразветвленной цепной реакции. Скорость цепной реакции. Средняя длина цепи. Примеры цепных реакций: реакция хлорирования водорода, разложение озона в атмосфере с участием фреонов. Кинетика гибели радикалов на поверхности. Константа скорости гибели радикалов на поверхности в диффузионном и кинетическом пределах.

Разветвленные цепные реакции. Кинетика протекания разветвленной цепной реакции. Предельные явления. Реакция окисления водорода. Первый и второй пределы воспламенения. Полуостров воспламенения. Механизмы разветвления цепей. Энергетическое разветвление цепей. Работа атомного реактора как пример цепного разветвленного процесса. Полимеразная цепная реакция и ее применение в молекулярной биологии.

#### **VIII. Фотохимические реакции. (Лекции 13,14)**

Основные и возбужденные электронные состояния молекул. Поглощение света молекулами. Закон Ламберта-Бера. Квантовый выход. Константа скорости фотовозбуждения. Принцип Франка-Кондона и его классическое обоснование. Квантово-механический анализ вероятности переходов между электронно-колебательными состояниями молекул под действием излучения. Фактор Франка-Кондона. Основные фотофизические и фотохимические процессы в сложных молекулах. Влияние кинетических параметров элементарных фотоиницируемых процессов на интегральные характеристики фотохимических реакций. Многофотонные процессы. Инфракрасная лазерная фотохимия. Лазерное разделение изотопов. Прогресс во временном разрешении кинетических измерений: от секундомера к аттосекундным лазерным импульсам. Фемтохимия. Измерение внутримолекулярной динамики молекул с фемтосекундным временным разрешением. Когерентный контроль химической динамики: схемы контроля химической динамики и примеры контроля.

#### **IX. Химическая индукция и катализ. (Лекция 15)**

Химическая индукция. Фактор индукции. Примеры химической индукции. Катализ. Снижение энергии активации как основной фактор каталитического ускорения реакций. Гомогенный катализ. Химические механизмы гомогенного катализа. Ферментативный катализ. Гетерогенный катализ. Адсорбция и десорбция. Особенности кинетики гетерогенных каталитических реакций. Использование идеи химического катализа для ускорения реакции слияния ядер.

## Вспомогательные материалы для обучения и контроля.

Наряду с лекциями процесс обучения включает в себя решение задач, что позволяет приобрести практические навыки использования полученных знаний в области химической физики и биофизики, а также используется для контроля понимания студентами материала курса. Предлагаемые для решения задачи увязаны с материалом лекций. При этом часто в течение лекции студентам даются небольшие задания, в которых требуется, используя прослушанный до этого материал, выполнить количественные оценки, результаты которых затем используются в лекции. Во время семинарских занятий также уделяется внимание самостоятельному решению задач студентами. При этом решению задачи предшествует коллективное обсуждение условий задачи и возможных путей решения. Важным элементом работы на семинаре является индивидуальное общение преподавателя со студентами, при котором у преподавателя есть возможность увидеть пробелы в понимании темы данным студентом и помочь ему в преодолении трудностей. При возникновении трудностей у большей части студентов, задача разбирается у доски с одним из решивших ее студентов. Отличительной особенностью задач, решаемых на семинарах, является необходимость выполнения количественных оценок кинетических параметров, что позволяет студентам лучше ориентироваться в изучаемом материале, а также важно для их последующей практики в научной лаборатории. Также студентам даются задачи для самостоятельного решения дома. Трудоемкие задачи, требующие значительных вычислений, даются студентам в двух заданиях, которые студенты решают дома в течение семестра и затем сдают преподавателю. Для проверки текущих знаний используются три небольшие контрольные. Результаты контрольных работ и задач из 2-х больших заданий оцениваются баллами, которые влияют на количество заданий, которые студент должен выполнить затем при сдаче экзамена. Это стимулирует студентов самостоятельно работать в течение семестра. Далее приведены сгруппированные по разделам программы задачи с решениями, которые используются или подобны тем, что используются в контрольных работах, семестровых заданиях, решаются студентами на семинарах и самостоятельно дома, а также приведены примеры контрольных работ и семестровых заданий.

### Задачи с решениями.

Задачи сгруппированы по разделам программы курса и приведены с двойной нумерацией, соответствующей номеру раздела программы, и порядковому номеру задачи внутри раздела. В некоторых задачах рассматриваются более чем один способ решения.

#### 1. Предмет и основные понятия химической кинетики.

##### Задача 1.1.

Атом хлора, образующийся в атмосфере Земли из молекул хлорсодержащих фреонов, реагирует с метаном и озоном в соответствии с уравнениями:



Чему равно отношение скоростей этих процессов в атмосфере при  $T=300^\circ\text{K}$ , если концентрации озона и метана равны  $[\text{O}_3]=10^{11} \text{ см}^{-3}$  и  $[\text{CH}_4]=10^{13} \text{ см}^{-3}$ , соответственно, а значения аррениусовских параметров константы скорости (энергия активации  $E$  и предэкспонент  $A$ ) для этих реакций равны:

$$A_1=6,6 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{н}^{-1}; \quad E_1=2,8 \text{ ккал/моль};$$

$$A_2=2,5 \cdot 10^{-11} \text{ м}^3 \cdot \text{н}^{-1}; \quad E_2=0,52 \text{ ккал/моль}.$$

**Решение.**

Скорости реакций (1) и (2) равны  $w_1 = k_1 \cdot [Cl] \cdot [CH_4]$  и  $w_2 = k_2 [Cl] \cdot [O_3]$ . В свою очередь константа скорости определяется выражением Аррениуса  $k = A \cdot \exp(-\frac{E}{RT})$  со своими предэкспонентом  $A$  и энергией активации  $E$  для каждой из реакций. В результате для отношения скоростей реакций (1) и (2) получаем:

$$\frac{w_1}{w_2} = \frac{A_1}{A_2} \times \exp\left[\frac{(E_2 - E_1)}{RT}\right] \times \frac{[Cl][CH_4]}{[Cl][O_3]} = \frac{A_1}{A_2} \times \exp\left[\frac{(E_2 - E_1)}{RT}\right] \times \frac{[CH_4]}{[O_3]}.$$

Для расчета отношения предэкспонентов нужно найти значения предэкспонентов в одних единицах. Переведем значение

$$A_1 = 6,6 \cdot 10^9 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1} = 6,6 \cdot 10^9 \cdot (1000 \text{ м})^3 \cdot \left(\frac{1}{6 \cdot 10^{23}}\right)^{-1} \cdot \text{с}^{-1} = \frac{6,6 \cdot 10^9}{6 \cdot 10^{20}} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1} = 1,1 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}.$$

В результате получаем  $\frac{A_1}{A_2} = 0,44$ . Отношение экспонент равно

$$\exp\left[\frac{(E_2 - E_1)}{RT}\right] = \exp\left[\frac{-2280 \text{ Дж/моль}}{RT}\right] = \exp[-3,83] = 0,022.$$

Отношение концентраций  $\frac{[CH_4]}{[O_3]} = 100$ . В результате получаем для отношения скоростей

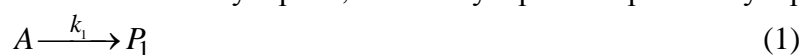
$$\frac{w_1}{w_2} = 100 \times 0,44 \times 0,022 = 0,96.$$

**Ответ.**

$$\frac{w_1}{w_2} = 0,96$$

**Задача I.2.**

В газе при атмосферном давлении вещества  $A$  ( $P_A = 1$  атм) при температуре  $T = 300$  К одновременно протекают мономолекулярная, бимолекулярная и тримолекулярная реакции:



Рассчитайте отношение скоростей этих реакций, приняв значение скорости процесса (1) за единицу, используя для констант скорости  $k_1$ ,  $k_2$  и  $k_3$  значения, соответствующие оценке сверху для констант скорости реакций первого, второго и третьего порядка, полученной в рамках статистической модели, рассмотренной в Лекции 1:  $k_1 = 10^{12} \text{ с}^{-1}$ ,  $k_2 = 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$  и  $k_3 = 10^{-32} \text{ см}^6 \cdot \text{с}^{-1}$ . Дайте качественное объяснение полученного соотношения с точки зрения этой статистической модели.

**Решение.**

Концентрация молекул  $A$  ( $[A]$ ) может быть рассчитана с использованием уравнения состояния идеального газа:

$$[A] = \frac{P_A}{R \cdot T}.$$

Используя условия задачи и  $R=1,9856 \frac{\text{эВ}}{\text{л} \cdot \text{моль} \cdot \text{с}}$ , находим значение концентрации  $[A]=2,4 \cdot 10^{19} \text{ л/см}^3$ . Для скоростей реакций (1)-(3) справедливы выражения  $w_1=k_1 \cdot [A]$ ,  $w_2=k_2 \cdot [A]^2$  и  $w_3=k_3 \cdot [A]^3$ . Принимая значение скорости  $w_1$  за единицу, для соотношения скоростей получаем выражение  $w_1: w_2: w_3=1:(\frac{k_2 \cdot [A]}{k_1}):(\frac{k_3 \cdot [A]^2}{k_1})=1:(2,4 \cdot 10^{-3}): (5,8 \cdot 10^{-6})$ . Интерпретация

полученного результата в рамках статистической модели, рассмотренной в *Лекции 1*, состоит в том, что уменьшение скорости реакции с ростом ее порядка  $n$  обусловлено уменьшением вероятности образования «реакционного комплекса», соответствующего одновременному нахождению  $n$  молекул в объеме порядка размера молекулы.

### Ответ:

Соотношение скоростей реакций первого, второго и третьего порядка равно  $w_1:w_2:w_3=1:(2,4 \cdot 10^{-3}): (5,8 \cdot 10^{-6})$ .

**Комментарий.** Уменьшение скорости реакции обусловлено уменьшением вероятности образования «реакционного комплекса» из  $n$  молекул с ростом ее порядка  $n$ . Это обстоятельство является причиной того, что в обычной практике, в газовой фазе и в разбавленных растворах, доминируют реакции 1-го, 2-го и 3-го порядка.

### Задача I.3.

В реакции хлора с окисью азота в газовой фазе при  $300^\circ\text{K}$  скорость накопления хлористого нитрозила следующим образом зависит от давления реагентов:

$P_{NO}$ / Торр	80	150	240	240	240
$P_{Cl_2}$ / Торр	150	150	150	50	300
$\frac{d[NOCl]}{dt} \times 10^{-15} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$	2.3	8.1	21	6.9	42

Определить суммарный порядок реакции и порядок по реагентам. Написать стехиометрическое уравнение реакции, предполагая, что реакция протекает в одну стадию. Определить константу скорости реакции. (6 баллов)

### Решение.

Зависимость наблюдаемой скорости накопления нитрозила представим степенной зависимостью от концентраций реагентов:

$$\frac{d[NOCl]}{dt} \propto P_{NO}^{\nu_1} \cdot P_{Cl_2}^{\nu_2},$$

где  $\nu_1$  и  $\nu_2$  - порядок реакции по реагентам  $NO$  и  $Cl_2$ . Для определения  $\nu_1$  построим графически зависимость  $\frac{d[NOCl]}{dt}$  от давления  $NO$  по трем первым точкам, в которых давление  $Cl_2$  была постоянным. Линейная зависимость в логарифмических координатах  $\ln(\frac{d[NOCl]}{dt}) - \ln(P_{NO})$ , построенная методом наименьших квадратов, соответствует

выражению  $\ln(\frac{d[NOCl]}{dt} \times 10^{-15}) = a + b \cdot \ln([NO])$ , где  $b=2,01 \pm 0,01$ . Учитывая, что для элементарной реакции (реакции, протекающей в одну стадию) порядок реакции по реагентам должен быть целым числом, получаем  $\nu_1=2$ . Строим аналогичную зависимость в



координатах  $\ln\left(\frac{d[NOCl]}{dt}\right) - \ln(P_{Cl_2})$  по трем последним точкам, в которых не меняется давление  $NO$ . Получаем прямую линию, соответствующую выражению  $\ln\left(\frac{d[NOCl]}{dt} \times 10^{15}\right) = a + b \cdot \ln(P_{Cl_2})$ , где  $b = 1,01 \pm 0,01$ , то есть получаем  $\nu_2 = 1$ . Суммарный порядок реакции равен  $\nu = \nu_1 + \nu_2 = 3$ . Таким образом, для этой реакции справедливо стехиометрическое уравнение

$$2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl.$$

Для этой реакции скорость увеличения концентрации  $NOCl$  связана с концентрациями исходных реагентов следующим выражением

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{d[NOCl]}{dt} = k \cdot [NO]^2 \cdot [Cl_2], \quad (1)$$

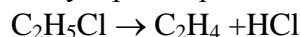
где  $k$ -константа скорости, которую необходимо найти. Для этого рассчитываем значения концентрации  $NO$  и  $Cl_2$  для первой точки с использованием уравнения состояния идеального газа и получаем  $[NO] = 2,6 \cdot 10^{18} \text{ 1/см}^3$  и  $[Cl_2] = 4,8 \cdot 10^{18} \text{ 1/см}^3$ . Подставляя эти значения концентраций и значение скорости накопления  $NOCl$  для первой точки в выражение (1), получаем  $k = \frac{1}{2} \cdot \frac{d[NOCl]}{dt} \cdot \frac{1}{[NO]^2 \cdot [Cl_2]} = 3,5 \cdot 10^{-41} \text{ см}^6 \cdot \text{с}^{-1}$ .

**Ответ.**

Суммарный порядок реакции  $\nu = 3$ , а порядки по реагентам  $NO$  и  $Cl_2$  равны  $\nu_1 = 2$  и  $\nu_2 = 1$ , соответственно. Константа скорости равна  $k = 3,5 \cdot 10^{-41} \text{ см}^6 \cdot \text{с}^{-1}$ .

#### Задача I.4.

Константа скорости мономолекулярного распада хлористого этила



зависит от температуры следующим образом:

$t/^\circ C$	470	500	520	550	580
$k/\text{с}^{-1}$	$6.8 \cdot 10^{-4}$	0.0026	0.0081	0.026	0.111

Определить энергию активации и предэкспоненциальный множитель константы скорости этой реакции.

**Решение.**

Температурная зависимость константы скорости выражается уравнением Аррениуса

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right).$$

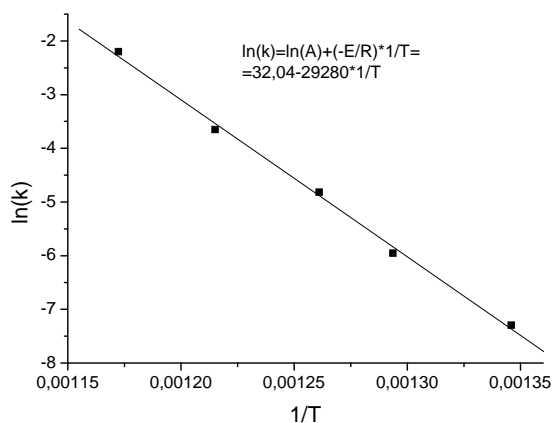
Логарифмируем это выражение:

$$\ln k = \ln A - \left(\frac{E}{R}\right) \cdot \frac{1}{T}.$$

Переведем значения температуры в шкалу Кельвина. Данные приведены ниже:

$T/K$	743	773	793	823	853
$k/\text{с}^{-1}$	$6.8 \cdot 10^{-4}$	0.0026	0.0081	0.026	0.111

Наносим эти данные на график в Аррениусовских координатах  $\ln k - 1/T$  и строим линейную зависимость  $\ln k = A + B \cdot 1/T$  методом наименьших квадратов. Используя



полученное значение тангенса угла наклона, находим энергию активации реакции  $E = (29280 \pm 891) \times R = 58,2 \pm 1,8$  ккал/моль  $= 243,3 \pm 7,4$  кДж/моль. Предэкспонент находим из величины отсечения  $\ln A = 32,04 \pm 1,12$ , что дает  $A = 8,2 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ .

### Ответ.

Энергия активации равна  $E = 58,2$  ккал/моль  $= 243,3$  кДж/моль;

Предэкспонент равен  $A = 8,2 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ .

### Задача I.5.

Изучая зависимость скорости реакций в водных растворах от температуры, Вант-Гофф предложил эмпирическое правило: «при обычных температурах» с ростом температуры на  $10^\circ\text{C}$  скорость реакции возрастает в  $2 \div 4$  раза.

Какому диапазону значений энергии активации соответствует такой температурный коэффициент? В качестве начальной температуры взять  $T = 300 \text{ K}$ .

### Решение.

Зависимость константы скорости от температуры определяется выражением Аррениуса  $k = A \cdot \exp(-\frac{E}{RT})$ , где  $A$  - предэкспонент,  $E$  - энергия активации и  $R = 1,9856 \frac{\text{кДж}}{\text{моль} \cdot \text{K}}$

- универсальная газовая постоянная. Отношение значений константы скорости при двух значениях температуры  $T_1 = 300 \text{ K}$  и  $T_2 = 310 \text{ K}$  равно

$k_2/k_1 = \exp(-\frac{E}{R}(1/T_2 - 1/T_1)) = \exp(\frac{E}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2})$ . Логарифмируя это выражение, получаем

$\ln(k_2/k_1) = \frac{E}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} = \frac{E \cdot \Delta T}{R \cdot T_1 \cdot T_2}$ . Для энергии активации получаем выражение

$E = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \ln(k_2/k_1)}{\Delta T}$ . Росту константы скорости в 2 раза соответствует значение энергии активации  $E = 12,8$  ккал/моль, а росту в 4 раза соответствует  $E = 25,6$  ккал/моль.

### Ответ:

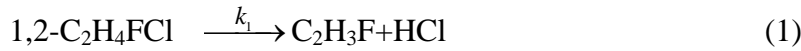
диапазон значений энергии активации составляет  $E = 12,8 \div 25,6$  ккал/моль.

### Задача I.6.

Рассчитать аррениусовскую энергию активации  $E_a$  для мономолекулярного распада 1-фтор-2-хлорэтана (1,2- $C_2H_4FCI$ )



при температуре  $T=900$  К, если известно, что молекула 1,2- $C_2H_4FCI$  распадается по двум каналам:



с известной температурной зависимостью для констант скорости распада по этим каналам

$$k_1=10^{13.8} \times \exp\left(-\frac{63120 \text{ Дж/моль}}{RT}\right) \text{ с}^{-1} \text{ и } k_2=10^{13.4} \times \exp\left(-\frac{61140 \text{ Дж/моль}}{RT}\right) \text{ с}^{-1}.$$

### Решение.

Константа скорости процесса (0) равна сумме констант скорости процессов (1) и (2):  $k=k_1+k_2$ . Аррениусовская зависимость константы скорости от температуры определяется выражением

$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ . Аррениусовская энергия активации  $E_a$  находится с использованием

выражения:

$$E_a=RT^2 \cdot \frac{d \ln k}{dT} = RT^2 \cdot \frac{d \ln(k_1+k_2)}{dT} = RT^2 \cdot \frac{1}{k_1+k_2} \cdot \left(\frac{dk_1}{dT} + \frac{dk_2}{dT}\right) =$$

$$RT^2 \cdot \frac{1}{k_1+k_2} \cdot \left(k_1 \cdot \frac{E_{a1}}{RT^2} + k_2 \cdot \frac{E_{a2}}{RT^2}\right) = \frac{k_1 \cdot E_{a1} + k_2 \cdot E_{a2}}{k_1+k_2}. \text{ При температуре } T=900 \text{ К константы}$$

скоростей равны  $k_1=0.030 \text{ с}^{-1}$  и  $k_2=0.036 \text{ с}^{-1}$ . В результате получаем  $E_a=62040 \text{ Дж/моль}$ .

### Ответ:

$$E_a=62040 \text{ Дж/моль}.$$

## Задача I.7

Процесс гибели вируса в организме человека часто можно рассматривать как реакцию первого порядка. Допустим, эта реакция имеет энергию активации, равную 100 ккал/моль. Насколько должна увеличиться температура тела по отношению к нормальной  $t=36,6^\circ\text{C}$ , чтобы скорость гибели вируса в организме возросла в 2 раза ?

### Решение.

Зависимость константы скорости от температуры определяется выражением Аррениуса

$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$ , где  $A$ -предэкспонент,  $E$ -энергия активации и  $R=1,9856 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$  -

универсальная газовая постоянная. Скорость реакции  $w$  пропорциональна константе

скорости. Поэтому мы можем записать  $w \sim k \sim \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$ . Отношение значений скорости

реакции при двух разных значениях температуры  $T_2$  и  $T_1$  равно  $w_2/w_1 = \exp\left(-\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right)$ .

Значение температуры  $T_2$  находим с помощью выражения  $\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} - \frac{R}{E} \ln(w_2/w_1)$ .

Подставляя значения  $T_1=309,75 \text{ К}$  и  $\ln(w_2/w_1)=\ln 2=0,693$  получаем  $T_2=311,1 \text{ К}$ , что соответствует  $t=38,0^\circ\text{C}$ .

**Ответ:**

температура тела должна возрасти на 1,4°C.

### Задача I.8.

Для реакции  $O + H_2 \rightarrow OH + H$  зависимость константы скорости от температуры описывается выражением:

$$k = 5 \cdot 10^{-12} \left(\frac{T}{300}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \text{ см}^3 \text{ с}^{-1} \quad (1)$$

где  $E_0 = 7.5$  ккал/моль – истинная энергия активации. Рассчитайте значения наблюдаемых (аррениусовских) энергии активации ( $E_a$ ) и предэкспонента ( $A$ ) константы скорости при температуре  $T = 500$  °К.

**Решение.**

Запишем представленную температурную зависимость константы скорости в виде

$$k = C \cdot T^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \quad (2)$$

Аррениусовская зависимость константы скорости от температуры определяется выражением

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

Значение аррениусовских параметров находится при построении зависимости константы скорости от температуры в так называемых аррениусовских координатах  $\ln k - 1/T$ . Тангенс угла наклона этой зависимости, умноженный на  $(-R)$ , и определяет величину энергии активации  $E_a$ , а величина отсечения на оси ординат ( $\ln A$ ) определяет величину предэкспонента. Аналогичная этому процедура может быть выполнена и аналитически. Так, аррениусовская энергия активации при  $T = 500$  °К равна

$$E_a = RT^2 \cdot \frac{d \ln k}{dT} = RT^2 \cdot \left(3/2 \cdot \frac{1}{T} + \frac{E_0}{RT^2}\right) = E_0 + 3/2 \cdot RT = 9,0 \text{ ккал/моль.}$$

Предэкспонент  $A$  вычисляем, используя равенство правых частей выражений (2) и (3) и полученное выше выражение для  $E_a$ :

$$C \cdot T^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) = A \cdot \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \cdot e^{-3/2},$$

$$A = e^{3/2} \cdot C \cdot T^{3/2} = e^{3/2} \cdot 5 \cdot 10^{-12} \left(\frac{T}{300}\right)^{3/2} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1} = 4,8 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}.$$

**Ответ:**

$E_a = 9,0$  ккал/моль и  $A = 4,8 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ .

**II. Формальная кинетика.****Задача II.1.**

Для датировки материалов органического происхождения используется радиоуглеродный метод, основанный на измерении содержания радиоактивного изотопа углерода  $^{14}\text{C}$  по отношению к основному стабильному изотопу  $^{12}\text{C}$ . В процессе жизнедеятельности живых организмов и растений происходит обмен углеродом с окружающей средой, в которой генерируется радиоактивный изотоп  $^{14}\text{C}$ . В результате устанавливается соотношение изотопов углерода тоже, что и в атмосфере:  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}=10^{-12}$ . После гибели организма или растения обмен со средой прекращается и далее содержание  $^{14}\text{C}$  в нем уменьшается вследствие радиоактивного распада этого изотопа со временем полураспада  $\tau_{1/2}=5730\pm 40$  лет. Путем измерения отношения  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  можно определить период времени, прошедший после прекращения обмена углеродом и соответственно осуществить датировку органических материалов. В настоящее время возможности датировки таким методом ограничены периодом в примерно 60000 лет. Какое содержание изотопа  $^{14}\text{C}$  соответствует такому периоду? С какой точностью может быть осуществлена такая датировка, если учесть экспериментальную ошибку определения значения периода полураспада  $\tau_{1/2}$ , указанную выше?

**Решение.**

Содержание изотопа  $^{14}\text{C}$  уменьшается во времени экспоненциально:

$$^{14}\text{C}/^{12}\text{C}=(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_0 \times \exp(-k \cdot t), \quad (1)$$

где константа скорости  $k$  связана с периодом полураспада соотношением  $k = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}}$ .

Подставляя в выражение (1) это соотношение, начальное значение  $(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_0=10^{-12}$  и значение времени  $t=60000$  лет, получаем для содержания изотопа  $^{14}\text{C}$  значение  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}=7 \cdot 10^{-16}$ .

Ошибка датировки, связанная с неопределенностью периода полураспада,

при этом составляет  $\delta t = \frac{t}{\tau_{1/2}} \times \delta(\tau_{1/2}) \approx 400$  лет.

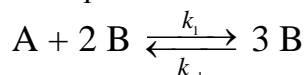
**Ответ.**

Содержание изотопа  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}=7 \cdot 10^{-16}$ .

Ошибка датировки  $\delta t \approx 400$  лет.

**Задача II.2.**

1. Запишите кинетические уравнения для концентраций веществ А и В, участвующих в следующих реакциях:



2. Запишите уравнение материального баланса для этой обратимой реакции, если известны начальные условия:

В момент  $t=0$   $[\text{A}]=[\text{A}]_0$  и  $[\text{B}]=[\text{B}]_0$ .

3. Чему равны суммарный порядок прямой ( $\nu_1$ ) и обратной ( $\nu_{-1}$ ) реакций, если известно, что указанные реакции-элементарные?

**Решение.**

Вещество А расходуется в прямой реакции и образуется в результате обратной реакции:

$$\frac{d[A]}{dt} = \left(\frac{d[A]}{dt}\right)_1 + \left(\frac{d[A]}{dt}\right)_{-1}.$$

Исходя из формального определения скорости реакции и закона действующих масс можем записать

$$\left(\frac{d[A]}{dt}\right)_1 = -w_1 = -k_1 \cdot [A] \cdot [B]^2,$$

$$\left(\frac{d[A]}{dt}\right)_{-1} = w_{-1} = k_{-1} \cdot [B]^3.$$

В результате получаем кинетическое уравнение для концентрации [A]:

$$\left(\frac{d[A]}{dt}\right) = -w_1 + w_{-1} = -k_1 \cdot [A] \cdot [B]^2 + k_{-1} \cdot [B]^3.$$

Вещество B в каждой из двух реакции и расходуется и образуется, что отражается в соответствующих уравнениях:

$$\frac{d[B]}{dt} = \left(\frac{d[B]}{dt}\right)_1 + \left(\frac{d[B]}{dt}\right)_{-1},$$

$$\left(\frac{d[B]}{dt}\right)_1 = -2w_1 + 3w_1 = w_1 = k_1 \cdot [A] \cdot [B]^2,$$

$$\left(\frac{d[B]}{dt}\right)_{-1} = -3w_{-1} + 2w_{-1} = -w_{-1} = -k_{-1} \cdot [B]^3.$$

В результате получаем кинетическое уравнение для концентрации [B]:

$$\left(\frac{d[B]}{dt}\right) = w_1 - w_{-1} = k_1 \cdot [A] \cdot [B]^2 - k_{-1} \cdot [B]^3.$$

2. Для записи уравнения материального баланса отметим, что в данной реакции

$-\Delta[A] = \Delta[B]$ , что соответствует  $-( [A] - [A]_0 ) = [B] - [B]_0$ , или

$$[A]_0 + [B]_0 = [A] + [B].$$

Естественно, тоже самое можно получить, обратив внимание, что

$$\left(\frac{d[A]}{dt}\right) + \left(\frac{d[B]}{dt}\right) = \frac{d([A] + [B])}{dt} = -w_1 + w_{-1} + w_1 - w_{-1} = 0, \text{ и соответственно}$$

$$[A]_0 + [B]_0 = [A] + [B].$$

3. Суммарный порядок прямой реакции есть сумма показателей степени при концентрациях в выражении закона действующих масс для скорости реакции.

Для прямой реакции  $w_1 = k_1 \cdot [A] \cdot [B]^2$ , поэтому суммарный порядок реакции  $\nu_1 = 3$ .

Для обратной реакции  $w_{-1} = k_{-1} \cdot [B]^3$ , поэтому суммарный порядок реакции  $\nu_{-1} = 3$ .

**Ответ:**

$$1. \quad \frac{d[A]}{dt} = -k_1[A][B]^2 + k_{-1}[B]^3$$

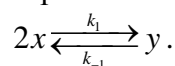
$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A][B]^2 - k_{-1}[B]^3$$

$$2. \quad [A]_0 + [B]_0 = [A] + [B]$$

$$3. \quad \nu_1 = 3 \text{ и } \nu_{-1} = 3.$$

### Задача П.3.

В системе протекают прямая и обратная реакции по схеме



При этом система находится в равновесии с концентрациями веществ  $x_e$  и  $y_e$ . В некоторый момент времени  $t_0$  систему вывели из равновесия, но при этом отклонения концентраций от равновесных значений не значительны, так что  $|(\Delta x)_0| \ll x_e$  и  $|(\Delta y)_0| \ll y_e$ . Найдите кинетику релаксации системы к равновесию и характерное время этой релаксации.

### Решение

Запишем кинетическое уравнение для вещества  $x$ :

$$\frac{dx}{dt} = -2 \cdot k_1 \cdot x^2 + 2 \cdot k_{-1} \cdot y,$$

и сделаем подстановку  $x = x_e + \Delta x$  и  $y = y_e + \Delta y$

$$\frac{d(\Delta x)}{dt} = -2 \cdot k_1 \cdot (x_e + \Delta x)^2 + 2 \cdot k_{-1} \cdot (y_e + \Delta y).$$

Используем уравнение материального баланса

$$-\frac{1}{2} \Delta x = \Delta y$$

$$\begin{aligned} \frac{d(\Delta x)}{dt} &\approx -2k_1 \cdot x_e^2 - 4k_1 \cdot x_e \cdot \Delta x + 2k_{-1} \cdot y_e - k_{-1} \cdot \Delta x = \\ &= (2k_{-1} \cdot y_e - 2k_1 \cdot x_e^2) - (4k_1 \cdot x_e + k_{-1}) \cdot \Delta x = -(4k_1 \cdot x_e + k_{-1}) \cdot \Delta x, \end{aligned}$$

поскольку  $k_{-1} \cdot y_e = k_1 \cdot x_e^2$  (в равновесии скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции). При этом мы пренебрегли слагаемым, квадратичным по малой величине  $\Delta x$ .

Решение этого уравнения дает

$$\Delta x = (\Delta x)_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}},$$

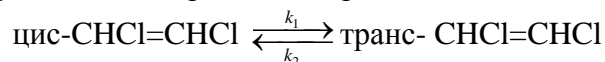
где  $1/\tau = 4k_1 \cdot x_e + k_{-1}$ .

### Ответ:

$$\Delta x = (\Delta x)_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}, \text{ время релаксации } \tau = \frac{1}{4k_1 \cdot x_e + k_{-1}}.$$

### Задача П.4.

В реактор, находящийся при температуре 900<sup>0</sup>К, напускают цис-дихлорэтилен, который может изомеризоваться в транс-дихлорэтилен:



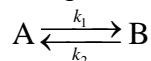
Найдите время, через которое концентрация транс-дихлорэтилена будет отличаться от ее равновесного значения на 1%. Аррениусовские энергии активации ( $E$ ) и предэкспоненты ( $A$ ) констант скоростей для прямой и обратной реакций равны:

$$E_1 = 56000 \text{ кал/моль}; \quad \log_{10} A_1 (\text{с}^{-1}) = 12.8$$

$$E_2 = 55300 \text{ кал/моль}; \quad \log_{10} A_2 (\text{с}^{-1}) = 12.7$$

### Решение.

Рассматриваемая реакция может быть представлена кинетической схемой:



Требуется найти зависимость концентрации  $[B]$  от времени при начальных условиях:  $t=0$   $[A]=[A]_0$  и  $[B]=0$ .

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \quad (1)$$

Из условия материального баланса  $[A]_0 = [A] + [B]$  получаем  $[A] = [A]_0 - [B]$ . Подставляем это выражение в (1).

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A]_0 - (k_1 + k_2)[B] = -(k_1 + k_2)\{[B] - k_1[A]_0 / (k_1 + k_2)\} = -(k_1 + k_2)\{[B] - [B]_{\text{равн}}\}$$

где  $[B]_{\text{равн}} = k_1[A]_0 / (k_1 + k_2)$  есть равновесное значение концентрации  $[B]$ .

В результате интегрирования получаем:

$$[B] - [B]_{\text{равн}} = [B]_{\text{равн}} \cdot \exp(-(k_1 + k_2)t) \text{ или}$$

$$[B] = [B]_{\text{равн}} \cdot \{1 - \exp(-(k_1 + k_2)t)\}$$

Отличие  $[B]$  от  $[B]_{\text{равн}}$  на 1% соответствует моменту времени, определяемому равенством  $\exp(-(k_1 + k_2)t) = 0.01$ . Отсюда искомое  $t = -\ln(0.01) / (k_1 + k_2)$ . При  $T = 900^\circ\text{K}$  значение  $k$  находится из аррениусовского выражения для константы скорости:

$$k = A \cdot \exp(-E/RT).$$

Получаем  $k_1 = 10^{12.8 - 56000/(4.6 \cdot 900)} \approx 0.2 \text{ c}^{-1}$  и  $k_2 = 10^{12.7 - 55300/(4.6 \cdot 900)} \approx 0.22 \text{ c}^{-1}$

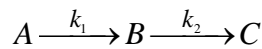
Таким образом искомое время равно  $t \approx 11 \text{ с}$ .

### Ответ.

Концентрация транс-дихлорэтилена достигнет значения, отличающегося от равновесного на 1%, через 11 секунд.

### Задача II.5.

Для последовательности реакций



необходимо найти кинетические кривые (зависимость от времени) для концентраций веществ  $A$ ,  $B$  и  $C$ . В начальный момент времени  $t=0$  концентрации равны  $[A]=[A]_0$ ,  $[B]=[C]=0$ .

### Решение.

Для решения задачи необходимо найти решение системы дифференциальных уравнений:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1 \cdot [A], \quad (1)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 \cdot [A] - k_2 \cdot [B], \quad (2)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2 \cdot [B]. \quad (3)$$

Решая уравнение (1) с начальным условием  $[A]=[A]_0$  при  $t=0$ , получаем

$$[A] = [A]_0 \cdot \exp(-k_1 \cdot t).$$

Подставляя это решение в уравнение (2), получаем неоднородное дифференциальное уравнение

$$\frac{d[B]}{dt} + k_2 \cdot [B] = k_1 \cdot [A]_0 \cdot \exp(-k_1 \cdot t). \quad (4)$$

Находим решение этого уравнения методом вариации произвольной постоянной. Для этого сначала находим решение однородного уравнения

$$\frac{d[B]}{dt} + k_2 \cdot [B] = 0,$$

которое есть  $[B] = C_1 \cdot \exp(-k_2 \cdot t)$ . Решение в виде  $[B] = C_1(t) \cdot \exp(-k_2 \cdot t)$  подставляем в уравнение (4):



$$\frac{dC_1(t)}{dt} \cdot \exp(-k_2 \cdot t) - k_2 \cdot C_1(t) \cdot \exp(-k_2 \cdot t) + k_2 \cdot C_1(t) \cdot \exp(-k_2 \cdot t) = k_1 \cdot [A]_0 \cdot \exp(-k_1 \cdot t),$$

которое далее решаем относительно  $C_1(t)$ .

$$\frac{dC_1(t)}{dt} \cdot \exp(-k_2 \cdot t) = k_1 \cdot [A]_0 \cdot \exp\{(k_2 - k_1) \cdot t\},$$

$$C_1(t) = \frac{k_1 \cdot [A]_0}{k_2 - k_1} \cdot \exp\{(k_2 - k_1) \cdot t\} + C_2.$$

Значение постоянной  $C_2$  находим, используя начальное условие  $[B]=0$ , т. е. и  $C_1=0$  при  $t=0$ :

$$C_2 = -\frac{k_1 \cdot [A]_0}{k_2 - k_1}.$$

В результате получаем

$$C_1(t) = \frac{k_1 \cdot [A]_0}{k_2 - k_1} \cdot \{\exp\{(k_2 - k_1) \cdot t\} - 1\}, \text{ и}$$

$$[B] = \frac{k_1 \cdot [A]_0}{k_2 - k_1} \cdot (\exp(-k_1 \cdot t) - \exp(-k_2 \cdot t)).$$

Для нахождения  $[C]$  используем уравнение материального баланса  $[A]+[B]+[C]=[A]_0$  и найденные выше решения для  $[A]$  и  $[B]$ :

$$\begin{aligned} [C] &= [A]_0 - [A]_0 \cdot \exp(-k_1 \cdot t) - \frac{k_1 \cdot [A]_0}{k_2 - k_1} \cdot (\exp(-k_1 \cdot t) - \exp(-k_2 \cdot t)) = \\ &= [A]_0 \cdot (1 - \exp(-k_1 \cdot t) - \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot \exp(-k_1 \cdot t) + \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot \exp(-k_2 \cdot t)) = \\ &= [A]_0 \cdot (1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} \cdot \exp(-k_1 \cdot t) + \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot \exp(-k_2 \cdot t)). \end{aligned}$$

**Ответ:**

$$[A] = [A]_0 \cdot \exp(-k_1 \cdot t);$$

$$[B] = \frac{k_1 \cdot [A]_0}{k_2 - k_1} \cdot (\exp(-k_1 \cdot t) - \exp(-k_2 \cdot t));$$

$$[C] = [A]_0 \cdot (1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} \cdot \exp(-k_1 \cdot t) + \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot \exp(-k_2 \cdot t))$$

### Задача II.6.

В струевой цилиндрический реактор с сечением площадью  $S=5 \text{ см}^2$  и скоростью откачки  $Q=1 \text{ л/с}$  поступает аргон, содержащий кислород (0,002 %), из объема с аргоном при давлении  $P_{\text{Ar}}=1 \text{ атм}$  и  $T=300 \text{ К}$  со скоростью вытекания  $q=10 \text{ см}^3/\text{с}$ . В реактор также вводятся в качестве малой добавки атомы иода в электронно-возбужденном состоянии, генерируемые с помощью ВЧ-разряда в смеси  $\text{I}_2+\text{Ar}$ . В реакторе происходит столкновительная передача возбуждения с атомами иода на кислород в процессе



с константой скорости  $k_1=2,7 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ . Возбужденные молекулы кислорода  $\text{O}_2^*$  теряют энергию в процессе релаксации



с константой скорости  $k_2=1 \cdot 10^{-20} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ .

Найдите, на каком расстоянии от места ввода возбужденных атомов иода достигается максимальная концентрация возбужденных молекул кислорода  $\text{O}_2^*$ .

**Решение.**

При протекании в реакторе идеального вытеснения процессов без изменения числа молекул зависимость концентраций реагентов и продуктов может быть найдена в результате решения задачи о временной зависимости их концентраций в замкнутой системе с последующим преобразованием в зависимость от расстояния  $x$  в струевой системе с помощью выражения  $t = \frac{x}{v}$ , где  $v$  – скорость движения газовой струи. С учетом неравенств  $[I^*] \ll [O_2]$  и  $[O_2^*] \ll [Ar]$  уравнения (1) и (2) можно переписать следующим образом



где  $k_{1\dot{y}\delta\delta} = k_1 \cdot [O_2]$  и  $k_{2\dot{y}\delta\delta} = k_2 \cdot [Ar]$  – константы скорости процессов псевдо-первого порядка (1') и (2'). Для последовательности реакций первого порядка в замкнутой системе  $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$  решение системы кинетических уравнений дает для концентрации промежуточного вещества выражение

$$[B] = \frac{k_1 \cdot [A]_0}{k_2 - k_1} \cdot (\exp(-k_1 \cdot t) - \exp(-k_2 \cdot t)).$$

Продифференцировав это выражение по времени и приравняв  $\frac{d[B]}{dt} = 0$ , находим время, соответствующее максимуму концентрации  $[B]$ , равное

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

Таким образом время достижения максимума концентрации  $[O_2^*]$  в замкнутой системе равно

$$t_{\max} = \frac{\ln(k_{1\dot{y}\delta\delta} / k_{2\dot{y}\delta\delta})}{k_{1\dot{y}\delta\delta} - k_{2\dot{y}\delta\delta}}.$$

Чтобы вычислить значения констант скорости  $k_{\dot{y}\delta\delta}$ , необходимо знать концентрации  $[O_2]$  и  $[Ar]$ . Концентрацию атомов аргона в исходной смеси находим с помощью уравнения состояния идеального газа и она равна  $[Ar]_0 = 2,44 \cdot 10^{19} \text{ 1/см}^3$ . Концентрация аргона в струе  $[Ar]$  определяется из соотношения  $Q \cdot [Ar] = q \cdot [Ar]_0$ , что дает  $[Ar] = 2,44 \cdot 10^{17} \text{ 1/см}^3$ . При этом концентрация кислорода в струе равна  $[O_2] \approx 4,9 \cdot 10^{12} \text{ 1/см}^3$ . Это дает  $k_{1\dot{y}\delta\delta} = k_1 \cdot [O_2] \approx 132 \text{ с}^{-1}$  и  $k_{2\dot{y}\delta\delta} = k_2 \cdot [Ar] \approx 0,0024 \text{ с}^{-1}$  и  $t_{\max} \approx 0,083 \text{ с}$ . Скорость движения струи равна  $v = \frac{Q}{S} = 200 \text{ см/с}$ . В

результате получаем  $x = v \cdot t_{\max} = 16,5 \text{ см}$ . Максимальная концентрация возбужденных молекул кислорода достигается на расстоянии 16,5 см от места ввода возбужденных атомов иода.

**Ответ.**

Максимальная концентрация возбужденных молекул кислорода  $[O_2^*]$  в струе достигается на расстоянии 16,5 см от места ввода возбужденных атомов иода.

**III. Механизм элементарного химического превращения.****Задача III.1.**

Реакция иона аргона с молекулой водорода



не имеет энергетического барьера. Сечение реакции  $\sigma$  зависит от энергии  $E_t$  относительного поступательного движения реагентов следующим образом:

$$\sigma(E_t) = A \cdot E_t^{-1/2},$$

причем при  $E_t = 1$  эв  $= 23,1$  ккал/моль сечение реакции равно  $\sigma = 10^{-15}$  см<sup>2</sup>.

Найдите температурную зависимость константы скорости реакции (1) и ее значение при  $T = 300$  К. Распределение по скоростям относительного движения реагентов описывается максвелловской функцией распределения.

**Решение.**

При максвелловском распределении реагентов по скоростям относительного движения константа скорости бимолекулярной реакции может быть вычислена с использованием выражения

$$k = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} \cdot \int_{E_0}^{\infty} \sigma(E_t) \cdot \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) \cdot \frac{E_t}{kT} \cdot \frac{dE_t}{kT},$$

где  $\bar{u} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}}$  есть средняя скорость относительного движения реагентов. Подставляем в это

выражение зависимость сечения  $\sigma$  реакции от  $E_t$  из условия задачи и, учитывая  $E_0 = 0$ , получаем:

$$\begin{aligned} k &= A \times \bar{u} \times \int_0^{\infty} E_t^{-1/2} \cdot \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) \cdot \frac{E_t}{kT} \cdot \frac{dE_t}{kT} = \\ &= A \times \bar{u} \times \frac{1}{\sqrt{kT}} \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) \cdot \sqrt{\frac{E_t}{kT}} \cdot \frac{dE_t}{kT} = \\ &= A \times \bar{u} \times \frac{1}{\sqrt{kT}} \int_0^{\infty} \exp(-x^2) \cdot x \cdot dx^2 = \\ &= A \times \bar{u} \times \frac{1}{\sqrt{kT}} \times \frac{\sqrt{\pi}}{2} = A \times \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} \times \frac{1}{\sqrt{kT}} \times \frac{\sqrt{\pi}}{2} = \sqrt{\frac{2}{\mu}} \cdot A \end{aligned}$$

Полученный результат показывает, что константа скорости процесса (1) не зависит от температуры.

Приведенная масса для реагентов с массами  $m_{\text{Ar}} = 40$  а.е.м. и  $m_{\text{H}} = 1$  а.е.м. равна  $\mu = 0,98$  а.е.м.  $= 1,63 \cdot 10^{-24}$  г. Величину  $A$  вычисляем из данных условия для сечения реакции при фиксированной  $E_t = 1$  эв  $= 23,1$  ккал/моль  $= 1,6 \cdot 10^{-12}$  эрг·молекула<sup>-1</sup>:

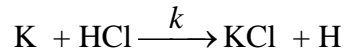
$$A = \sigma \cdot E_t^{1/2} = 1,26 \cdot 10^{-21} \text{ см}^2 \cdot \text{эрг}^{-1/2}.$$

**Ответ.**

Константа скорости  $k_1$  не зависит от температуры и равняется  $k_1 = 1,4 \cdot 10^{-9}$  см<sup>3</sup>·с<sup>-1</sup>.

**Задача III.2.**

Для реакции атома калия К с молекулой хлористого водорода HCl



найдена зависимость сечения реакции  $\sigma$  от энергии относительного поступательного движения реагентов  $E_t$  следующим образом:

$$\sigma(E_t) = \begin{cases} 0 & \text{при } E_t < E_0 = 1,7 \text{ ккал/моль} \\ \sigma_0 \cdot (1 - E_t/E_0) & \text{при } E_t > E_0, \text{ где } \sigma_0 = 2,3 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2. \end{cases}$$

Рассчитайте константу скорости  $k$  этой реакции при  $T=300$  К. Распределение по скоростям относительного движения реагентов описывается максвелловской функцией распределения. Массу атома хлора положить равной массе изотопа  $\text{Cl}^{35}$ .

### Решение.

При максвелловском распределении реагентов по скоростям относительного движения константа скорости бимолекулярной реакции может быть вычислена с использованием выражения

$$k = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} \cdot \int_{E_0}^{\infty} \sigma(E_t) \cdot \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) \cdot \frac{E_t}{kT} \cdot \frac{dE_t}{kT},$$

где  $\bar{u} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}}$  есть средняя скорость относительного движения реагентов. Подставляем в это

выражение зависимость сечения  $\sigma$  реакции от  $E_t$  из условия задачи и получаем:

$$\begin{aligned} k &= \sigma_0 \times \bar{u} \times \int_{E_0}^{\infty} (1 - E_0/E_t) \cdot \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) \cdot \frac{E_t}{kT} \cdot \frac{dE_t}{kT} = \\ &= \sigma_0 \cdot \bar{u} \cdot \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) \int_0^{\infty} \left(\frac{E_t - E_0}{kT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{(E_t - E_0)}{kT}\right) \cdot d\left(\frac{E_t - E_0}{kT}\right) = \\ &= \sigma_0 \cdot \bar{u} \cdot \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) \int_0^{\infty} x \cdot \exp(-x) \cdot dx = \sigma_0 \cdot \bar{u} \cdot \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right). \end{aligned}$$

Приведенная масса для реагентов с массами  $m_K=39$  а.е.м. и  $m_{\text{HCl}}=36$  а.е.м. равна  $\mu=18,7$  а.е.м.  $=3,12 \cdot 10^{-23}$  г. Вычисляем среднюю тепловую скорость относительного движения

реагентов  $\bar{u} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} = 5,8 \cdot 10^4 \tilde{m} / \tilde{n}$ . После подстановки  $\sigma_0$  и  $E_0$  из условия получаем

$$k = \sigma_0 \cdot \bar{u} \cdot \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) = 7,7 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}.$$

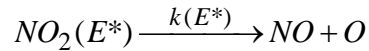
### Ответ.

$$k = 7,7 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}.$$

#### IV. Мономолекулярные реакции.

##### Задача IV.1.

Используя квантовый и классический варианты теории Касселя оценить константу скорости мономолекулярного распада молекул двуокиси азота, имеющих фиксированную колебательную энергию  $E^*$ .



Величина активационного барьера этой реакции составляет  $E_0 \approx 72$  ккал/моль  $\approx 25000$  см<sup>-1</sup>. Молекула NO<sub>2</sub>-нелинейная. Волновые числа колебаний молекулы положить одинаковыми и равными  $\bar{\nu}_i = \bar{\nu} = 1000$  см<sup>-1</sup>. Рассмотреть два варианта, при которых энергия возбуждения  $E^*$  молекулы превышает активационный барьер  $E_0$  на 1000 и 5000 см<sup>-1</sup>. Фактор вырождения пути реакции равен  $L^\# = 2$ .

##### Решение:

1. В классическом варианте теории Касселя константа скорости вычисляется по формуле:

$$k(E^*) = L^\# \times \nu \times \left(1 - \frac{E_0}{E^*}\right)^{s-1}. \quad (1)$$

Число осцилляторов (колебательных степеней свободы) в нелинейной молекуле NO<sub>2</sub> равно  $s=3$ . Частота колебаний равна  $\nu = c \times \bar{\nu}$ , где  $c$ -скорость света. В результате получаем  $\nu = 3 \cdot 10^{10}$  см/с  $\times 1000$  см<sup>-1</sup>  $= 3 \cdot 10^{13}$  с<sup>-1</sup>. Это позволяет рассчитать значения константы скорости распада по формуле (1). Результаты приведены в таблице.

2. В квантовом варианте теории Касселя константа скорости вычисляется по формуле:

$$k(n) = L^\# \times \nu \times \frac{(n - m + s - 1)! n!}{(n - m)! (n + s - 1)!}, \quad (2)$$

где  $m = \frac{E_0}{h\nu} = 25$  и  $n = \frac{E^*}{h\nu}$ , а  $s$ -число колебательных степеней свободы в распадающейся молекуле, равное 3 для молекулы NO<sub>2</sub>. Для  $E^* - E_0 = 1000$  и 5000 см<sup>-1</sup> величина  $n$  равна 26 и 30, соответственно. Результаты расчета приведены в таблице.

Таблица. Результаты расчета  $k(E^*)$ .

$E^* - E_0, \text{ см}^{-1}$	Классическая модель Касселя	$n = \frac{E^*}{h\nu}$	Квантовая модель Касселя
1000	$9 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$	26	$5 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$
5000	$2 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$	30	$3 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$

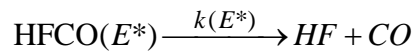
##### Ответ:

Таблица. Результаты расчета  $k(E^*)$ .

$E^* - E_0, \text{ см}^{-1}$	Классическая модель Касселя	Квантовая модель Касселя
1000	$9 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$	$5 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$
5000	$2 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$	$3 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$

##### Задача IV.2.

Используя квантовый и классический варианты теории Касселя, оценить константу скорости мономолекулярного распада молекул формилфторида HFCO, имеющих фиксированную колебательную энергию  $E^*$ .



Величина активационного барьера этой реакции составляет  $E_0 \approx 40$  ккал/моль  $\approx 14000$  см<sup>-1</sup>. Молекула HFCO-нелинейная. Волновые числа колебаний молекулы положить одинаковыми и равными  $\bar{\nu}_i = \bar{\nu} = 1000$  см<sup>-1</sup>. Рассмотреть два варианта, при которых энергия возбуждения  $E^*$  молекулы превышает активационный барьер  $E_0$  на 1000 и 5000 см<sup>-1</sup>. Фактор вырождения пути реакции равен  $L^\# = 1$ .

### Решение:

1. В классическом варианте теории Касселя константа скорости вычисляется по формуле:

$$k(E^*) = L^\# \times \nu \times \left(1 - \frac{E_0}{E^*}\right)^{s-1}. \quad (1)$$

Число осцилляторов (колебательных степеней свободы) в нелинейной молекуле HFCO равно  $s=6$ . Частота колебаний равна  $\nu = c \times \bar{\nu}$ , где  $c$ -скорость света. В результате получаем  $\nu = 3 \cdot 10^{10}$  см/с  $\times 1000$  см<sup>-1</sup>  $= 3 \cdot 10^{13}$  с<sup>-1</sup>. Это позволяет рассчитать значения константы скорости распада по формуле (1). Результаты приведены в таблице.

2. В квантовом варианте теории Касселя константа скорости вычисляется по формуле:

$$k(n) = L^\# \times \nu \times \frac{(n - m + s - 1)! n!}{(n - m)! (n + s - 1)!}, \quad (2)$$

где  $m = \frac{E_0}{h\nu} = 14$  и  $n = \frac{E^*}{h\nu}$ , а  $s$ -число колебательных степеней свободы в распадающейся молекуле, равное 6 для молекулы HFCO. Для  $E^*$ -  $E_0 = 1000$  и  $5000$  см<sup>-1</sup> величина  $n$  равна 15 и 19, соответственно. Результаты расчета приведены в таблице.

Таблица. Результаты расчета  $k(E^*)$ .

$E^* - E_0, \text{ см}^{-1}$	Классическая модель Касселя	$n = \frac{E^*}{h\nu}$	Квантовая модель Касселя
1000	$4 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$	15	$1 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$
5000	$4 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$	19	$2 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$

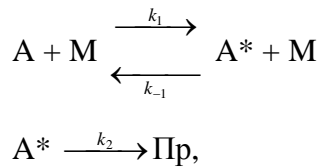
### Ответ.

Таблица. Результаты расчета  $k(E^*)$ .

$E^* - E_0, \text{ см}^{-1}$	Классическая модель Касселя	Квантовая модель Касселя
1000	$4 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$	$1 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$
5000	$4 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$	$2 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$

### Задача IV.3.

Элементарные процессы, протекающие при мономолекулярном распаде двухатомных молекул А, могут быть представлены схемой Линдемана



включающей процессы столкновительной активации (деактивации) с участием буферного газа  $M$  и собственно распада молекул  $A$ , возбужденных выше активационного барьера. В рамках этой модели, для распада молекулярного иода ( $A=I_2$ ) в буферном газе аргоне ( $M=Ar$ ) требуется найти, насколько отличается значение константы скорости ( $k_{uni}$ ) термического распада ( $T=500$  К) молекулярного иода  $I_2 \xrightarrow{k_{uni}} 2I$  при давлении буферного газа аргона  $P_{Ar}=1$  атм от ее значения в пределе высокого давления ( $k_\infty$ ). Предполагается, что дезактивирующие столкновения являются "сильными" и характеризуются газокинетическим фактором двойных соударений  $k_{-1} \approx Z_0 = 3 \cdot 10^{10} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ . Предполагается, что молекула  $I_2$  при возбуждении выше барьера диссоциации распадается с частотой колебаний, равной  $6 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$ .

### Решение:

Скорость мономолекулярного распада в рамках схемы Линдемана описывается выражением

$$w = \frac{d[Ip]}{dt} = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot [M]}{(k_{-1} \cdot [M] + k_2)} \cdot [A] = k_{uni} \cdot [A], \quad (1)$$

где  $k_{uni} = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot [M]}{(k_{-1} \cdot [M] + k_2)}$ . В пределе высокого давления ( $[M] \rightarrow \infty$ ) константа скорости  $k_{uni}$  равна

$k_\infty = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1}}$ . Отношение константы скорости  $k_{uni}$  при произвольном давлении (концентрации

буферного газа  $[M]$ ) к значению  $k_\infty$  равно

$$\frac{k_{uni}}{k_\infty} = \frac{k_{-1} \cdot [M]}{k_{-1} \cdot [M] + k_2} = \frac{k_{-1} \cdot [M] / k_2}{k_{-1} \cdot [M] / k_2 + 1}, \quad (2)$$

и определяется отношением  $x = k_{-1} \cdot [M] / k_2$ . Согласно условию  $k_{-1} = Z_0 = 3 \cdot 10^{10} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$  и  $k_2 = 6 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$ . С использованием уравнения состояния идеального газа находим концентрацию молекул буферного газа аргона при давлении 1 атм и  $T=500$  К  $[M] = [Ar] = 1.45 \cdot 10^{19} \text{ 1/см}^3$ . Находим значение  $x = k_{-1} \cdot [M] / k_2 = 7.25 \cdot 10^{-4}$  и подставляем его в

выражение (2). В результате получаем  $\frac{k_{uni}}{k_\infty} = \frac{x}{x+1} \approx 7,2 \cdot 10^{-4}$ .

### Ответ.

$$\frac{k_{uni}}{k_\infty} \approx 7,2 \cdot 10^{-4}.$$

## V. Теория переходного состояния (метод активированного комплекса).

### Задача V.1.

Для реакции



рассчитано сечение поверхности потенциальной энергии вдоль координаты реакции. Найдены классическая величина активационного барьера  $\varepsilon_0^\ddagger = 7.4$  ккал/моль и следующие характеристики переходного состояния: комплекс  $(\text{O}-\text{H}-\text{Cl})^\ddagger$  - линейный с расстояниями  $r^\ddagger(\text{O}-\text{H}) = 1.14 \text{ \AA}$  и  $r^\ddagger(\text{H}-\text{Cl}) = 1.44 \text{ \AA}$ , и частотами колебаний  $\bar{\nu}_1^\ddagger = 484 \text{ см}^{-1}$ ,  $\bar{\nu}_2^\ddagger = \bar{\nu}_3^\ddagger = 514 \text{ см}^{-1}$ .

Нужно рассчитать константу скорости этой реакции по теории переходного состояния ( $k_{\text{O}^\ddagger\text{H}}$ ) при температуре  $T = 300 \text{ К}$ . Параметры молекулы HCl:  $r(\text{H}-\text{Cl}) = 1.44 \text{ \AA}$ ,  $\bar{\nu}_{\text{HCl}} = 2990 \text{ см}^{-1}$ . Массу атома хлора положить равной  $m_{\text{Cl}} = 35$  а.е.м..

Кратность вырождения основного электронного состояния для активированного комплекса  $g_{\text{э.е.}}^\ddagger$  принять равной кратности вырождения для основного электронного состояния реагентов.

Определить температурную зависимость предэкспонента константы скорости в пренебрежении вкладом колебательных статсумм. Какую температурную зависимость предсказывает теория переходного состояния для треугольного активированного комплекса.

### Решение.

В рамках теории переходного состояния (ТПС) для константы скорости реакции (1) справедливо выражение

$$k_{\text{O}^\ddagger\text{H}} = \frac{kT}{h} \cdot \frac{Z^\ddagger / V}{Z_{\text{O}} / V \cdot Z_{\text{HCl}} / V} \cdot \exp\left(-\frac{E_0^\ddagger}{kT}\right),$$

где  $Z^\ddagger$ ,  $Z_{\text{O}}$  и  $Z_{\text{HCl}}$  – это полные статсуммы переходного состояния, атома кислорода и молекулы HCl, соответственно.

Величина активационного барьера равна

$$E_0^\ddagger = \varepsilon_0^\ddagger + 1/2 \cdot \left( \sum_i h\nu_i^\ddagger - \sum_j h\nu_j \right),$$

где  $\nu_i^\ddagger$  и  $\nu_j$  – частоты колебаний переходного состояния и исходных молекул, соответственно.

Частота колебаний связана с волновым числом выражением  $\nu = \tilde{n} \cdot \bar{\nu}$ , где  $c$  – скорость света. После подстановки приведенных в условии значений параметров получаем

$$1/2 \cdot \left( \sum_i h\nu_i^\ddagger - \sum_j h\nu_j \right) = 1/2 \cdot \left( \sum_i h \cdot \tilde{n} \cdot \bar{\nu}_i^\ddagger - h \cdot \tilde{n} \cdot \bar{\nu}_{\text{HCl}} \right) = -2,1 \text{ ккал/моль}.$$

В результате величина барьера равна  $E_0^\ddagger = 5,3$  ккал/моль.  $\frac{kT}{h} = 6,3 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$ . Полная статсумма

любой из молекул рассчитывается как произведение поступательной, вращательной, колебательной и электронной статсумм

$$Z / V = Z_{\text{т.п.}} / V \cdot Z_{\text{в.р.}} \cdot Z_{\text{к.л.}} \cdot Z_{\text{э.е.}}$$

Поступательная статсумма для частицы с массой  $m$  вычисляется по формуле

$$Z_{\text{т.п.}} / V = \left( \frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2}.$$

Для отношения поступательных статсумм получаем

$$\frac{Z_{\text{т.п.}}^\ddagger / V}{Z_{\text{O, т.п.}} / V \cdot Z_{\text{HCl, т.п.}} / V} = \frac{h^3}{(2\pi\mu_{\text{O, HCl}} kT)^{3/2}} = 2,8 \cdot 10^{-26} \tilde{n}^3.$$



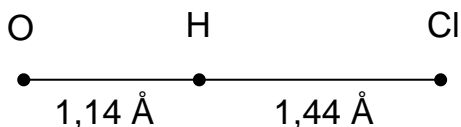
Вращательная статсумма для частицы с моментом инерции  $I$  равна

$$Z_{\text{вращ}} = \frac{8\pi^2 I kT}{h^2}.$$

Для молекулы HCl момент инерции равен  $I_{\text{HCl}} = \mu_{\text{HCl}} \cdot r_{\text{HCl}}^2 = 2,6 \cdot 10^{-40} \text{ а} \cdot \tilde{\text{н}}^2$ , и соответственно, вращательная статсумма равна

$$Z_{\text{HCl, вращ}} = \frac{8\pi^2 I_{\text{HCl}} kT}{h^2} = 19,4.$$

Ниже схематически показана структура переходного состояния.



Его момент инерции равен  $I^\ddagger = \sum_i m_i \cdot (r_i^\ddagger)^2$ , где  $r_i^\ddagger$  - расстояние  $i$ -го атома с массой  $m_i$  от центра масс переходного состояния. Массы атомов берем равными  $m_{\text{O}}=16$  а.е.м.,  $m_{\text{H}}=1$  а.е.м. и  $m_{\text{Cl}}=35$  а.е.м.. Получаем  $I^\ddagger = 73,5$  а.е.м.·Å<sup>2</sup> =  $1,2 \cdot 10^{-38}$  г·см<sup>2</sup>. Вращательная статсумма для переходного состояния, являющегося линейной структурой, равна

$$Z_{\text{вращ}}^\ddagger = \frac{8\pi^2 I^\ddagger kT}{h^2} = 895.$$

Отношение вращательных статсумм равно

$$\frac{Z_{\text{вращ}}^\ddagger}{Z_{\text{HCl, вращ}}} = 46,1.$$

Колебательная статсумма молекулы HCl равна

$$Z_{\text{HCl, \text{эл. в.}}} = \frac{1}{1 - \exp(-\frac{h\nu_{\text{HCl}}}{kT})} = \frac{1}{1 - \exp(-\frac{h \cdot c \cdot \bar{\nu}_{\text{HCl}}}{kT})} \approx 1.$$

Колебательная статсумма переходного состояния равна

$$Z_{\text{эл. в.}}^\ddagger = \prod_j \left( \frac{1}{1 - \exp(-\frac{h\nu_j^\ddagger}{kT})} \right) = \prod_j \left( \frac{1}{1 - \exp(-\frac{h \cdot c \cdot \bar{\nu}_j^\ddagger}{kT})} \right) \approx 1,31,$$

а отношение колебательных статсумм

$$\frac{Z_{\text{эл. в.}}^\ddagger}{Z_{\text{HCl, \text{эл. в.}}}} \approx 1,31.$$

Отношение электронных статсумм можно положить равным отношению кратностей вырождения основных электронных состояний переходного состояния и реагентов, которое по условию равно 1:

$$\frac{Z_{\text{эл.}}^\ddagger}{Z_{\text{O, \text{эл.}}} \cdot Z_{\text{HCl, \text{эл.}}}} \approx \frac{g_{\text{эл.}}^\ddagger}{g_{\text{O, \text{эл.}}} \cdot g_{\text{HCl, \text{эл.}}}} \approx 1.$$

Подставляя все полученные значения отношений статсумм, получаем

$$\frac{Z^\ddagger / V}{Z_{\text{O}} / V \cdot Z_{\text{HCl}} / V} = 1,7 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3.$$

Значение же константы скорости равно

$$k_{\text{эл. в.}} = \frac{kT}{h} \cdot \frac{Z^\ddagger / V}{Z_{\text{O}} / V \cdot Z_{\text{HCl}} / V} \cdot \exp(-\frac{E_0^\ddagger}{kT}) \approx 1,5 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}.$$

Температурную зависимость предэкспонента константы скорости можно представить в виде  $k_0 \sim T^n$ .

В показатель степени  $n$  вклад 1 дает множитель  $\frac{kT}{h}$ , вклад  $-3/2$  дает множитель

$$\frac{Z_{i\ddot{i}\ddot{n}\ddot{o}}^{\ddot{i}}/V}{Z_{O,i\ddot{i}\ddot{n}\ddot{o}}/V \cdot Z_{HCl,i\ddot{i}\ddot{n}\ddot{o}}/V}, \text{ множитель } \frac{Z_{\ddot{a}\ddot{d}\ddot{a}\ddot{u}}^{\ddot{i}}}{Z_{HCl,\ddot{a}\ddot{d}\ddot{a}\ddot{u}}}$$

не дает вклада, вкладом колебательных

$$k_{0,\text{лин.}} \sim T^{-1/2}.$$

В случае треугольного переходного состояния вращательная статсумма переходного состояния давала бы дополнительно вклад  $+1/2$  в показатель степени  $n$ , что привело бы к зависимости

$$k_{0,\text{треуг.}} \sim T^0.$$

**Ответ.**  $k_{\ddot{a}\ddot{d}\ddot{a}\ddot{u}} \approx 1,5 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ ;  $k_{0,\text{лин.}} \sim T^{-1/2}$ ;  $k_{0,\text{треуг.}} \sim T^0$ .

### Задача V.2.

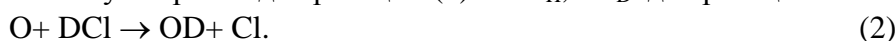
В рамках теории переходного состояния требуется рассчитать изменение константы скорости реакции



при изотопическом замещении атома водорода (H на D) в молекуле HCl при температуре  $T=300 \text{ К}$ . Методами квантовой химии для этой реакции найдены величина классического активационного барьера  $\varepsilon_0^{\ddot{i}} = 7.4 \text{ ккал/моль}$  и следующие характеристики переходного состояния: комплекс  $(\text{O}-\text{H}-\text{Cl})^{\ddot{i}}$  - линейный с расстояниями  $r^{\ddot{i}}(\text{O}-\text{H}) = 1.14 \text{ \AA}$  и  $r^{\ddot{i}}(\text{H}-\text{Cl}) = 1.44 \text{ \AA}$ , и частотами колебаний  $\bar{\nu}_1^{\ddot{i}} = 484 \text{ см}^{-1}$ ,  $\bar{\nu}_2^{\ddot{i}} = \bar{\nu}_3^{\ddot{i}} = 514 \text{ см}^{-1}$ . Колебательные волновые числа комплекса  $(\text{O}-\text{D}-\text{Cl})^{\ddot{i}}$  равны  $\bar{\nu}_1^{\ddot{i}} = 483 \text{ см}^{-1}$ ,  $\bar{\nu}_2^{\ddot{i}} = \bar{\nu}_3^{\ddot{i}} = 368 \text{ см}^{-1}$ . Параметры молекулы HCl:  $r(\text{H}-\text{Cl}) = 1.44 \text{ \AA}$ ,  $\bar{\nu}_{HCl} = 2990 \text{ см}^{-1}$ , а для молекулы DCl  $\bar{\nu}_{DCl} = 2145 \text{ см}^{-1}$ . Массу атома хлора положить равной  $m_{Cl} = 35 \text{ а.е.м.}$ .

#### Решение.

Обозначим константу скорости для реакции (1) как  $k_H$ , и  $k_D$  для реакции



В рамках теории переходного состояния (ТПС) отношение констант скорости реакций (1) и (2) равно

$$\frac{k_H}{k_D} = \frac{Z_{i\ddot{i}\ddot{n}\ddot{o},i}^{\ddot{i}}}{Z_{i\ddot{i}\ddot{n}\ddot{o},D}^{\ddot{i}}} \cdot \frac{Z_{DCl,i\ddot{i}\ddot{n}\ddot{o}}}{Z_{HCl,i\ddot{i}\ddot{n}\ddot{o}}} \cdot \frac{Z_{\ddot{a}\ddot{d}\ddot{a}\ddot{u},i}^{\ddot{i}}}{Z_{\ddot{a}\ddot{d}\ddot{a}\ddot{u},D}^{\ddot{i}}} \cdot \frac{Z_{DCl,\ddot{a}\ddot{d}\ddot{a}\ddot{u}}}{Z_{HCl,\ddot{a}\ddot{d}\ddot{a}\ddot{u}}} \cdot \frac{Z_{\ddot{e}\ddot{i}\ddot{e},i}^{\ddot{i}}}{Z_{\ddot{e}\ddot{i}\ddot{e},D}^{\ddot{i}}} \cdot \frac{Z_{DCl,\ddot{e}\ddot{i}\ddot{e}}}{Z_{HCl,\ddot{e}\ddot{i}\ddot{e}}} \cdot \exp\left(\frac{E_{0D}^{\ddot{i}} - E_{0H}^{\ddot{i}}}{kT}\right), \quad (3)$$

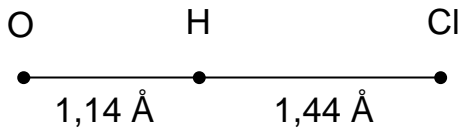
где статсуммы переходного состояния, содержащего изотопы H и D, отличаются, например  $Z_{i\ddot{i}\ddot{n}\ddot{o},i}^{\ddot{i}}$  и  $Z_{i\ddot{i}\ddot{n}\ddot{o},D}^{\ddot{i}}$ . Последовательно рассчитываем отношения статсумм из выражения (3).

Масса переходного состояния составляет  $m_H^{\ddot{i}} = 52 \text{ а.е.м.}$  и  $m_D^{\ddot{i}} = 53 \text{ а.е.м.}$  В результате получаем отношение статсумм переходного состояния

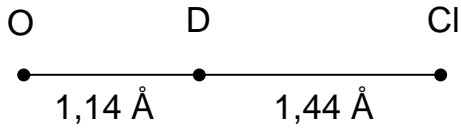
$$\frac{Z_{i\ddot{i}\ddot{n}\ddot{o},i}^{\ddot{i}}}{Z_{i\ddot{i}\ddot{n}\ddot{o},D}^{\ddot{i}}} = \left(\frac{m_H^{\ddot{i}}}{m_D^{\ddot{i}}}\right)^{3/2} = 0,97.$$

$$\frac{Z_{DCl,i\ddot{i}\ddot{n}\ddot{o}}}{Z_{HCl,i\ddot{i}\ddot{n}\ddot{o}}} = \left(\frac{m_{DCl}}{m_{HCl}}\right)^{3/2} = 1,04.$$

Момент инерции для переходного состояния



равен  $I^\ddagger = \sum_i m_i \cdot (r_i^\ddagger)^2$ , где  $r_i^\ddagger$  -расстояние  $i$ -го атома с массой  $m_i$  от центра масс переходного состояния. Массы атомов берем равными  $m_O=16$  а.е.м.,  $m_H=1$  а.е.м. и  $m_{Cl}=16$  а.е.м.. Получаем  $I_H^\ddagger = 73,5$  а.е.м. $\cdot\text{Å}^2 = 1,2 \cdot 10^{-38}$  г $\cdot\text{см}^2$ . Для переходного состояния



аналогично вычисляем  $I_D^\ddagger = 73,9$  а.е.м. $\cdot\text{Å}^2 = 1,21 \cdot 10^{-38}$  г $\cdot\text{см}^2$ . Это дает

$$\frac{Z_{\ddagger, \text{O-H-Cl}}^\ddagger}{Z_{\ddagger, \text{O-D-Cl}}^\ddagger} = \frac{I_H^\ddagger}{I_D^\ddagger} = 0,992$$

Для двухатомной молекулы HCl момент инерции равен  $I_{HCl} = \mu_{HCl} \cdot r_{HCl}^2$ , а для DCl -  $I_{DCl} = \mu_{DCl} \cdot r_{DCl}^2$ . Равновесное межатомное расстояние в молекуле при изотопном замещении не меняется:  $r_{HCl} = r_{DCl}$ , а приведенные массы равны  $\mu_{HCl} = 0,97$  а.е.м. и  $\mu_{DCl} = 1,89$  а.е.м.. В результате для отношения вращательных статсумм DCl и HCl получаем

$$\frac{Z_{DCl, \text{rot}}}{Z_{HCl, \text{rot}}} = \frac{\mu_{DCl}}{\mu_{HCl}} = 1,95.$$

Колебательная статсумма для переходного состояния равна

$$Z_{\ddagger, \text{vib}}^\ddagger = \prod_j \left( \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu_j^\ddagger}{kT}\right)} \right) = \prod_j \left( \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{h \cdot c \cdot \bar{\nu}_j^\ddagger}{kT}\right)} \right).$$

Подставляя значения волновых чисел из условия задачи, получаем  $Z_{\ddagger, \text{vib}}^\ddagger, H = 1,31$  и  $Z_{\ddagger, \text{vib}}^\ddagger, D = 1,63$  и их отношение

$$\frac{Z_{\ddagger, \text{vib}}^\ddagger, H}{Z_{\ddagger, \text{vib}}^\ddagger, D} = 0,80.$$

Колебательные статсуммы HCl и DCl пренебрежимо мало отличаются от 1, поэтому

$$\frac{Z_{DCl, \text{vib}}}{Z_{HCl, \text{vib}}} = 1$$

Величина активационного барьера равна

$$E_0^\ddagger = \varepsilon_0^\ddagger + 1/2 \cdot \left( \sum_i h\nu_i^\ddagger - \sum_j h\nu_j \right).$$

Поскольку классический барьер  $\varepsilon_0^\ddagger$  не меняется при изотопном замещении, то изменение энергии активации при замене H на D равно

$$E_{0D}^\ddagger - E_{0H}^\ddagger = 1/2 \cdot \left( \sum_i h\nu_i^\ddagger - \sum_j h\nu_j \right)_D - 1/2 \cdot \left( \sum_i h\nu_i^\ddagger - \sum_j h\nu_j \right)_H,$$

где  $\nu_i^\ddagger$  и  $\nu_j$  - частоты колебаний переходного состояния и исходных молекул, соответственно.

Частота колебаний связана с волновым числом выражением  $\nu = \tilde{\nu} \cdot \bar{\nu}$ , где  $c$  - скорость света. После подстановки приведенных в условии значений параметров получаем

$$1/2 \cdot \left( \sum_i h\nu_i^\ddagger - \sum_j h\nu_j \right)_H = 1/2 \cdot \left( \sum_i h \cdot \tilde{\nu} \cdot \bar{\nu}_i^\ddagger - h \cdot \tilde{\nu} \cdot \bar{\nu}_{HCl} \right) = -2,1 \text{ ккал/моль},$$

$$1/2 \cdot (\sum_i h\nu_i^\ddagger - \sum_j h\nu_j)_D = 1/2 \cdot (\sum_i h \cdot \tilde{n} \cdot \bar{\nu}_i^\ddagger - h \cdot \tilde{n} \cdot \bar{\nu}_{DCl}) = -1,3 \text{ ккал/моль},$$

$$E_{0D}^\ddagger - E_{0H}^\ddagger = 0,8 \text{ ккал/моль}.$$

В результате подстановки всех рассчитанных величин в выражение (3) получаем

$$\frac{k_H}{k_D} = 6,0.$$

**Ответ.**

$$\frac{k_H}{k_D} = 6,0.$$

**VI. Диффузионно-контролируемые реакции. Кинетика реакций в жидкости.****Задача VI.1.**

Одним из каналов гибели радикалов гидроксила ОН в атмосфере является их адсорбция на поверхности аэрозольных частиц. Рассчитайте, сколько радикалов адсорбируется за 1 час на поверхности одной аэрозольной частицы радиусом 1 микрон в предположении, что адсорбция лимитируется диффузией. Концентрация радикалов  $[OH]=10^6 \text{ см}^{-3}$ , а их коэффициент диффузии равен  $D=0.2 \text{ см}^2/\text{с}$ .

**Решение.**

Константа скорости для диффузионно-контролируемой адсорбции равна:

$$k=4\pi(R_{OH}+R_{aэр})(D_{OH}+D_{aэр})$$

где  $R_{OH}$  и  $R_{aэр}$  - радиусы радикала ОН и аэрозольной частицы, соответственно, а  $D_{OH}$  и  $D_{aэр}$  - их коэффициенты диффузии. Поскольку  $R_{OH} \ll R_{aэр}$ , а  $D_{OH} \gg D_{aэр}$  (так как  $D \propto R^{-1}$ ), то выражение для константы скорости преобразуется:

$$k \approx 4\pi R_{aэр} D_{OH}$$

Подставляя численные значения  $R_{aэр}$  и  $D_{OH}$  получаем  $k \approx 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ .

Скорость адсорбции радикалов на поверхности одной частицы равна

$$w = k \cdot [OH] = 250 \text{ радикалов/с.}$$

Количество радикалов, адсорбированных за 1 час, равно  $w \times 3600 \text{ с} = 9 \cdot 10^5$  радикалов.

**Ответ.**

За 1 час на одной аэрозольной частице адсорбируется  $9 \cdot 10^5$  радикалов.

**Задача VI.2.**

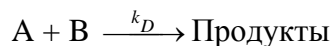
Рассчитать константу скорости реакции, лимитируемой диффузией, если взаимодействуют две частицы одинакового радиуса  $R_1=R_2=2 \text{ \AA}$ :

- а) частицы нейтральные;
- б) частицы заряжены  $z_1=z_2=1$ ;
- в) частицы заряжены  $z_1=-z_2=1$ .

Реакция протекает в водном растворе при  $T=300 \text{ К}$  ( $\eta=10^{-2} \text{ Пз}$ ,  $\varepsilon=81$ ). Реакционный радиус положить равным сумме радиусов частиц.

**Решение.**

Константа скорости диффузионно-контролируемой реакции



при произвольной величине зарядов реагентов может быть рассчитана с использованием выражения :

$$k_D = 4\pi D_{AB} \cdot \frac{z_A \cdot z_B \cdot r_C}{[\exp(\frac{z_A \cdot z_B \cdot r_C}{R_{AB}}) - 1]}, \quad (1)$$

где  $r_c = \frac{e^2}{\varepsilon \cdot kT}$  - радиус Онзагера. Коэффициент относительной диффузии равен  $D_{AB}=D_A+D_B$ , а коэффициенты диффузии  $D_A$  и  $D_B$  рассчитываем с использованием формулы Стокса-Эйнштейна:

$$D = \frac{kT}{6\pi R\eta},$$

что дает  $D_A=D_B=1,1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ , а  $D_{AB}=2,2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ . Реакционный радиус равен  $R_{AB}=R_1+R_2=4 \text{ \AA}=4 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ . Для нейтральных реагентов рассчитываем  $k_D$  с использованием выражения

$$k_D = 4\pi D_{AB} \cdot R_{AB},$$

и получаем  $k_D=1,1 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ . Радиус Онзагера для воды в качестве растворителя равен  $r_c \approx 7 \text{ \AA}$ . Для частиц с одинаковым зарядом  $z_A \cdot z_B=1$  получаем с использованием выражения (1)  $k_D \approx 4 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ . Для частиц с зарядом разного знака  $z_A \cdot z_B=-1$  получаем  $k_D \approx 2,3 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ .

**Ответ.**

- а)  $z_A \cdot z_B=0$ ,  $k_D \approx 1,1 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ ;  
 б)  $z_A \cdot z_B=1$ ,  $k_D \approx 4 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ ;  
 в)  $z_A \cdot z_B=-1$ ,  $k_D \approx 2,3 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ .

### Задача VI.3.

В результате действия фотолизующего импульса в водном растворе появляется органическая кислота  $AH$  в концентрации  $[AH]_0=10^{-3}$  моль/л. В растворе происходит обратимая диссоциация кислоты на ионы



Найдите равновесное значение рН. Оцените время установления кислотного равновесия (1), если считать, что образование кислоты  $AH$  в результате фотолиза происходит мгновенно. Константа равновесия (1) равна  $K_a=10^{-5}$  моль/л ( $pK_a=5$ ). Также известно, что обратная реакция с константой скорости  $k_{-1}$  является диффузионно-контролируемой (коэффициенты диффузии  $D(H^+)=9,3 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$  и  $D(A^-)=1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ , реакционный радиус  $R_{AH}=3 \text{ \AA}$ ).

**Решение.**

Запишем кинетическое уравнение для продукта диссоциации  $[H^+]$ :

$$\frac{d[H^+]}{dt} = k_1 \cdot [AH] - k_{-1} \cdot [A^-] \cdot [H^+].$$

С учетом равенства концентраций  $[A^-]=[H^+]$  и уравнения материального баланса  $[AH]_0 = [AH] + [H^+]$  это уравнение перепишем как

$$\frac{d[H^+]}{dt} = k_1 \cdot [AH]_0 - k_1 \cdot [H^+] - k_{-1} \cdot [H^+]^2 \quad (2)$$

Найдем равновесное значение концентрации  $[H^+]$ . Равновесию соответствует условие

$$\frac{d[H^+]}{dt} = k_1 \cdot [AH]_0 - k_1 \cdot [H^+] - k_{-1} \cdot [H^+]^2 = k_1 \cdot [AH]_0 - k_1 \cdot x - k_{-1} \cdot x^2 = 0.$$

Корни квадратного уравнения  $k_1 \cdot [AH]_0 - k_1 \cdot x - k_{-1} \cdot x^2 = 0$  равны

$$x_{1,2} = -\frac{k_1}{2k_{-1}} \pm \sqrt{\left(\frac{k_1}{2k_{-1}}\right)^2 + \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot [AH]_0} = -\frac{K_a}{2} \pm \sqrt{\frac{K_a^2}{4} + K_a \cdot [AH]_0},$$

где  $K_a = \frac{k_1}{k_{-1}}$  - константа равновесия (1). Значения параметров  $K_a$  и  $[AH]_0$  из условия позволяют пренебречь малыми слагаемыми и записать  $x_{1,2} \approx \pm \sqrt{K_a \cdot [AH]_0}$ . Положительный корень соответствует равновесному значению  $x_e = [H^+]_e \approx \pm \sqrt{K_a \cdot [AH]_0} = 10^{-4}$  моль/л (рН=4). Перепишем уравнение (2) в виде

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \cdot [AH]_0 - k_1 \cdot x - k_{-1} \cdot x^2 = -k_{-1} \cdot (x - x_1) \cdot (x - x_2) \approx -k_{-1} \cdot (x - x_e) \cdot (x + x_e),$$

$$\frac{dx}{(x - x_e) \cdot (x + x_e)} = -k_{-1} \cdot dt.$$

Перепишем последнее уравнение, представив левую часть в виде суммы простых дробей:

$$\frac{1}{2x_e} \cdot \left( \frac{dx}{(x - x_e)} - \frac{dx}{(x + x_e)} \right) = -k_{-1} \cdot dt,$$

и далее интегрируем его:

$$\left( \int_0^x \frac{dx}{(x - x_e)} - \int_0^x \frac{dx}{(x + x_e)} \right) = -2x_e \cdot k_{-1} \cdot \int_0^t dt,$$

$$\ln\left(\frac{x_e - x}{x + x_e}\right) = 2x_e \cdot k_{-1} \cdot t,$$

$$x = x_e \cdot \frac{(1 - e^{-2x_e \cdot k_{-1} \cdot t})}{(1 + e^{-2x_e \cdot k_{-1} \cdot t})}.$$

В качестве оценки времени установления равновесия (1) можно использовать время

$$\tau = \frac{1}{2x_e \cdot k_{-1}} = \frac{1}{2[H^+]_e \cdot k_{-1}},$$

за которое концентрация ионов водорода  $[H^+]$  достигает примерно  $\frac{1}{2}$  от равновесного значения  $[H^+]_e$ . Для получения численного значения  $\tau$  требуется найти значение константы скорости  $k_{-1}$ . Константа скорости диффузионно-контролируемой рекомбинации ионов равна

$$k_{-1} = k_D = 4\pi D_{AB} \cdot \frac{z_A \cdot z_B \cdot r_C}{\left[ \exp\left(\frac{z_A \cdot z_B \cdot r_C}{R_{AB}}\right) - 1 \right]}. \quad (3)$$

Коэффициент относительной диффузии равен  $D_{AB} = D(H^+) + D(A^-) \approx 1 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ , произведение зарядов ионов  $z_A \cdot z_B = -1$ , радиус Онзагера  $r_C = \frac{e^2}{\varepsilon \cdot kT} \approx 7 \text{ \AA}$ , реакционный радиус по условию  $R_{AH} = 3 \text{ \AA}$ . Подставляя эти значения в выражение (3), получаем  $k_{-1} \approx 1 \cdot 10^{10} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1} = 6 \cdot 10^{10} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Это дает значение времени  $\tau \approx 8 \cdot 10^{-8} \text{ с} = 80 \text{ нс}$ , за которое концентрация ионов водорода  $[H^+]$  достигает примерно  $\frac{1}{2}$  от равновесного значения  $[H^+]_e$ .

### Ответ.

В равновесии рН=4.

Время установления равновесия можно оценить как время  $\tau \approx 8 \cdot 10^{-8} \text{ с}$ , за которое концентрация ионов водорода  $[H^+]$  достигает примерно  $\frac{1}{2}$  от равновесного значения  $[H^+]_e$ .

**Комментарий.** Для оценки времени установления равновесия (1) наряду с приведенным выше точным решением можно использовать и более простой подход. Зная значение равновесной концентрации ионов водорода  $[H^+]_e$  и константу скорости прямой реакции  $k_1$ ,

можно найти время накопления такой концентрации за счет только прямой реакции диссоциации кислоты  $AH$  в пренебрежении обратной реакцией. В том, что такая оценка даст результат, близкий к приведенному выше результату точного решения, можно убедиться, осуществив следующие преобразования

$$\Delta t \approx \frac{[H]_e}{k_1 \cdot [AH]_0} = \frac{k_{-1}}{k_1} \cdot \frac{[H]_e}{k_1 \cdot [AH]_0} = \frac{[H]_e}{k_{-1} \cdot K_a \cdot [AH]_0} \approx \frac{[H]_e}{k_{-1} \cdot [H]_e^2} = \frac{1}{k_{-1} \cdot [H]_e}.$$

Полученная оценка соответствует времени, равному  $2\tau$ , что в точном решении соответствует периоду, за который концентрация  $[H^+]$  достигает примерно  $\frac{3}{4}$  от равновесного значения  $[H^+]_e$ , то есть такая оценка является оправданной. В данной задаче необходимая для этого константа скорости  $k_1$  может быть рассчитана по известной константе равновесия  $K_a$  и рассчитанной константе скорости обратной реакции  $k_{-1}$ .



## VII. Цепные реакции.

## Задача VII.1.

Цепная реакция хлора  $\text{Cl}_2$  с водородом  $\text{H}_2$  идет по следующему механизму:

1.  $\text{Cl}_2 + \text{M} \rightarrow 2 \text{Cl} + \text{M}$
2.  $\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}$
3.  $\text{H} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{Cl}$
4.  $\text{Cl} + \text{Cl} + \text{M} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{M}$
5.  $\text{Cl} \rightarrow (\text{Cl})_{\text{адс.}}$

где M - молекула буферного (инертного) газа.

Как вы думаете, какой из процессов гибели атомов хлора (реакция (4) или (5)) доминирует, если известно, что стационарная скорость расходования молекулярного водорода имеет первый порядок по концентрации молекулярного хлора. Ответ обоснуйте.

Атомы H и Cl являются короткоживущими частицами.

**Решение.**

а) Рассмотрим кинетику расходования молекулярного водорода в предположении, что доминирующим процессом гибели атомов Cl является реакция (4).

$$\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = k_2 [\text{Cl}] [\text{H}_2] \quad (\text{I})$$

Для концентраций атомов H и Cl используем приближение квазистационарных концентраций:

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = k_2 [\text{Cl}] [\text{H}_2] - k_3 [\text{H}] [\text{Cl}_2] \approx 0 \quad (\text{II})$$

$$\frac{d[\text{Cl}]}{dt} = 2 k_1 [\text{Cl}_2] [\text{M}] - k_2 [\text{Cl}] [\text{H}_2] + k_3 [\text{H}] [\text{Cl}_2] - 2 k_4 [\text{Cl}]^2 [\text{M}] \approx 0 \quad (\text{III})$$

Суммируя выражения (II) и (III), получаем:

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} + \frac{d[\text{Cl}]}{dt} = 2 k_1 [\text{Cl}_2] [\text{M}] - 2 k_4 [\text{Cl}]^2 [\text{M}] \approx 0 \quad (\text{IV})$$

Т. о. стационарная концентрация атомов хлора равна  $[\text{Cl}] = \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} [\text{Cl}_2]^{1/2}$

После подстановки этого выражения в формулу (I) получаем:

$$\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} [\text{Cl}_2]^{1/2} [\text{H}_2] \quad (\text{V})$$

Если бы доминирующим процессом гибели атомов хлора был процесс (4), то стационарная скорость расходования молекулярного водорода имела бы порядок 1/2 по концентрации  $\text{Cl}_2$ .

б) Допустим, что доминирующим процессом гибели атомов Cl является реакция (5).

В этом случае уравнение для скорости гибели атомов хлора будет выглядеть:

$$\frac{d[\text{Cl}]}{dt} = 2 k_1 [\text{Cl}_2] [\text{M}] - k_2 [\text{Cl}] [\text{H}_2] + k_3 [\text{H}] [\text{Cl}_2] - k_5 [\text{Cl}] \approx 0 \quad (\text{VI})$$

Суммируем выражения (II) и (VI):

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} + \frac{d[\text{Cl}]}{dt} = 2 k_1 [\text{Cl}_2] [\text{M}] - k_5 [\text{Cl}] \approx 0$$

В этом случае стационарная концентрация атомов хлора равна  $[\text{Cl}] = \frac{2k_1}{k_5} [\text{Cl}_2][\text{M}]$ .

После подстановки этого выражения в формулу (I) получаем:

$$\frac{d[H_2]}{dt} = \frac{2k_1k_2}{k_5} [Cl_2][H_2][M]$$

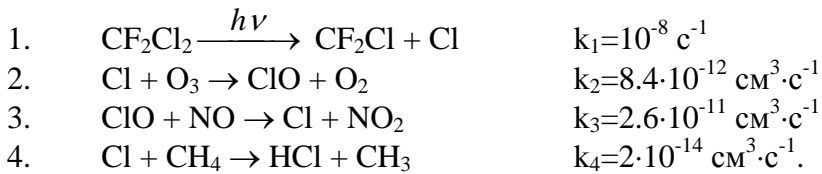
Если бы доминирующим процессом гибели атомов хлора был процесс (5), то стационарная скорость расходования молекулярного водорода имела бы порядок 1 по концентрации  $Cl_2$ .

**Ответ.**

Доминирующим процессом гибели атомов  $Cl$  является реакция (5).

### Задача VII.2.

Один из механизмов разрушения озона в стратосфере связан с присутствием фреонов. Ниже приведен механизм разложения  $O_3$ , связанный с фотодиссоциацией фреона  $CF_2Cl_2$ :



Приведенные значения констант скоростей соответствуют температуре  $T=220 \text{ K}$  стратосферы на высоте 20 км.

Рассчитайте стационарную концентрацию атомов хлора  $Cl$  и среднюю длину цепи для приведенного выше процесса. Получите выражение для скорости разложения озона на высоте 20 км и рассчитайте ее, если концентрации веществ, участвующих в приведенных выше реакциях, на этой высоте равны  $[CF_2Cl_2]=10^8 \text{ см}^{-3}$ ,  $[O_3]=3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ ,  $[NO]=3 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3}$  и  $[CH_4]=10^{13} \text{ см}^{-3}$ .

**Решение.**

В стационаре скорость реакции инициирования цепи (1) равна скорости реакции обрыва цепи (2):

$$k_1 \cdot [CF_2Cl_2] = k_4 \cdot [Cl] \cdot [CH_4].$$

Это позволяет рассчитать стационарную концентрацию атомов хлора:

$$[Cl] = \frac{k_1 \cdot [CF_2Cl_2]}{k_4 \cdot [CH_4]} = 5 \text{ см}^{-3}.$$

Средняя длина цепи равна отношению скорости продолжения цепи к скорости обрыва цепи

$$\bar{\nu} = \frac{k_2 \cdot [Cl] \cdot [O_3]}{k_4 \cdot [Cl] \cdot [CH_4]} = \frac{k_2 \cdot [O_3]}{k_4 \cdot [CH_4]} = 126.$$

Скорость разложения озона равна

$$w = -\frac{d[O_3]}{dt} = k_2 \cdot [Cl] \cdot [O_3] = 126 \text{ см}^{-3} \cdot \text{c}^{-1}.$$

**Ответ:**

Стационарная концентрация атомов хлора равна  $[Cl]=5 \text{ см}^{-3}$ ,

средняя длина цепи  $\bar{\nu}=126$ ,

и скорость разложения озона  $w=126 \text{ см}^{-3} \cdot \text{c}^{-1}$ .

### Задача VII.3.

Цепная реакция хлора с водородом протекает по схеме:

1.  $\text{Cl}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{Cl}\bullet$  инициирование
2.  $\text{Cl}\bullet + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}\bullet$
3.  $\text{H}\bullet + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{Cl}\bullet$
4.  $\text{Cl}\bullet \rightarrow (\text{Cl})_{\text{адс.}}$  обрыв цепи

Скорость реакции инициирования  $w_1 = 10^{12} \frac{1}{\tilde{n}^3 \cdot \tilde{n}}$ . Парциальные давления реагентов

равны  $P_{\text{Cl}_2} = P_{\text{O}_2} = 10$  мм. рт. ст, температура  $T = 300\text{K}$ . Энергия активации элементарных реакций (1) и (2) равна  $E_2 = 5,5$  ккал/моль и  $E_3 = 1,8$  ккал/моль. Предэкспоненциальные множители для этих реакций считать нормальными. Константа скорости гибели атомов хлора на стенке составляет  $100 \text{ c}^{-1}$ .

Требуется:

- 1)-рассчитать отношение концентраций атомов H и Cl в квазистационарном режиме протекания реакции;
  - 2)-рассчитать квазистационарную концентрацию атомов Cl и сравнить ее с концентрацией исходных молекул;
  - 3)-рассчитать начальную скорость образования HCl в квазистационарном режиме протекания реакции;
  - 4)-среднюю длину цепи  $\bar{\nu}$ ;
  - 5)-оценить долю исходных веществ, прореагировавших за время установления квазистационарного режима;
- б)-указать возможности увеличения длины цепи в этой реакции.

### Решение.

1. В квазистационарном режиме протекания цепного процесса 1-4 для короткоживущих атомов H и Cl справедливы равенства

$$\frac{d[H]}{dt} = k_2 \cdot [Cl] \cdot [H_2] - k_3 \cdot [H] \cdot [Cl_2] \approx 0, \quad (1)$$

$$\frac{d[Cl]}{dt} = 2w_1 - k_2 \cdot [Cl] \cdot [H_2] + k_3 \cdot [H] \cdot [Cl_2] - k_4 \cdot [Cl] \approx 2w_1 - k_4 \cdot [Cl] \approx 0. \quad (2)$$

Равенство (1) позволяет найти соотношение концентраций атомов H и Cl:

$$\frac{[H]}{[Cl]} = \frac{k_2 \cdot [H_2]}{k_3 \cdot [Cl_2]} = \frac{k_2}{k_3}.$$

Используя равенство значений предэкспонента константы скорости для бимолекулярных реакций (2) и (3), получаем

$$\frac{[H]}{[Cl]} = \frac{A_2 \cdot \exp\left(-\frac{5500 \text{ ккал/моль}}{RT}\right)}{A_3 \cdot \exp\left(-\frac{1800 \text{ ккал/моль}}{RT}\right)} = \frac{\exp\left(-\frac{5500 \text{ ккал/моль}}{RT}\right)}{\exp\left(-\frac{1800 \text{ ккал/моль}}{RT}\right)} = 2 \cdot 10^{-3}.$$

2. Для определения концентрации атомов Cl используем равенство (2), дающее  $[Cl] = \frac{2w_1}{k_4} = 2 \cdot 10^{10} \text{ 1/см}^3$ . Концентрацию  $[Cl_2]$  находим с использованием уравнения состояния

идеального газа:  $[Cl_2] = 3,2 \cdot 10^{17} \text{ 1/см}^3$ . Находим отношение  $\frac{[Cl]}{[Cl_2]} = 6,3 \cdot 10^{-8}$ .

3. Скорость образования HCl равна

$$\frac{d[HCl]}{dt} = k_2 \cdot [Cl] \cdot [H_2] + k_3 \cdot [H] \cdot [Cl_2].$$

С учетом выражения (1) получаем

$$\frac{d[HCl]}{dt} \approx 2 \cdot k_2 \cdot [Cl] \cdot [H_2]. \quad (3)$$

Используя нормальное значение предэкспонента константы скорости бимолекулярной реакции  $A=10^{-10}$  см<sup>3</sup>/с, получаем значение константы скорости

$$k_2 = A_2 \cdot \exp\left(-\frac{5500 \text{ эдэ} / \text{и} \text{ и} \text{ ю} \text{ ю}}{RT}\right) = 9,8 \cdot 10^{-15} \text{ м}^3 / \text{н}^3. \text{ Концентрация } [H_2]=[Cl_2]=3,2 \cdot 10^{17} \text{ 1/см}^3.$$

Подставляя в (3) значения  $k_2$ ,  $[Cl]$  и  $[H_2]$ , получаем  $\frac{d[HCl]}{dt} \approx 1,3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ .

4. Средняя длина цепи равна отношению скорости продолжения цепи к скорости обрыва:

$$\bar{\nu} = \frac{k_2 \cdot [Cl] \cdot [H_2]}{k_4 \cdot [Cl]} = \frac{k_2 \cdot [H_2]}{k_4} \approx 31.$$

5. Время установления квазистационара составляет  $\tau \approx 1/k_4 = 0,01$  с. За это время образуется HCl в концентрации, меньшей, чем величина, рассчитанная из вычисленной выше квазистационарной скорости накопления HCl:

$$\Delta[HCl] < 0,01 \cdot 1,3 \cdot 10^{14} \text{ 1/м}^3 = 1,3 \cdot 10^{12} \text{ 1/м}^3.$$

Из этой величины можно оценить уменьшение концентрации  $Cl_2$ :

$$-\Delta[Cl_2] \approx 1/2 \cdot \Delta[HCl] \approx 0,7 \cdot 10^{12} \text{ 1/м}^3,$$

$$\frac{-\Delta[Cl_2]}{[Cl_2]} \approx 2 \cdot 10^{-6}.$$

6. Параметры, изменение которых влияет на длину цепи-это  $k_2$ ,  $k_4$  и  $[H_2]$ . К увеличению длины цепи приведут увеличение концентрации водорода и увеличение полного давления что приведет к уменьшению константы скорости обрыва цепи на стенке  $k_4$ , а также увеличение температуры, приводящее к росту  $k_2$ .

**Ответ.**

$$1. \frac{[H]}{[Cl]} = 2 \cdot 10^{-3}.$$

$$2. [Cl] = \frac{2w_1}{k_4} = 2 \cdot 10^{10} \text{ 1/см}^3, \frac{[Cl]}{[Cl_2]} = 6,3 \cdot 10^{-8}.$$

$$3. \frac{d[HCl]}{dt} \approx 1,3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}.$$

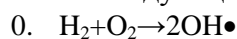
$$4. \bar{\nu} = \frac{k_2 \cdot [Cl] \cdot [H_2]}{k_4 \cdot [Cl]} = \frac{k_2 \cdot [H_2]}{k_4} \approx 31.$$

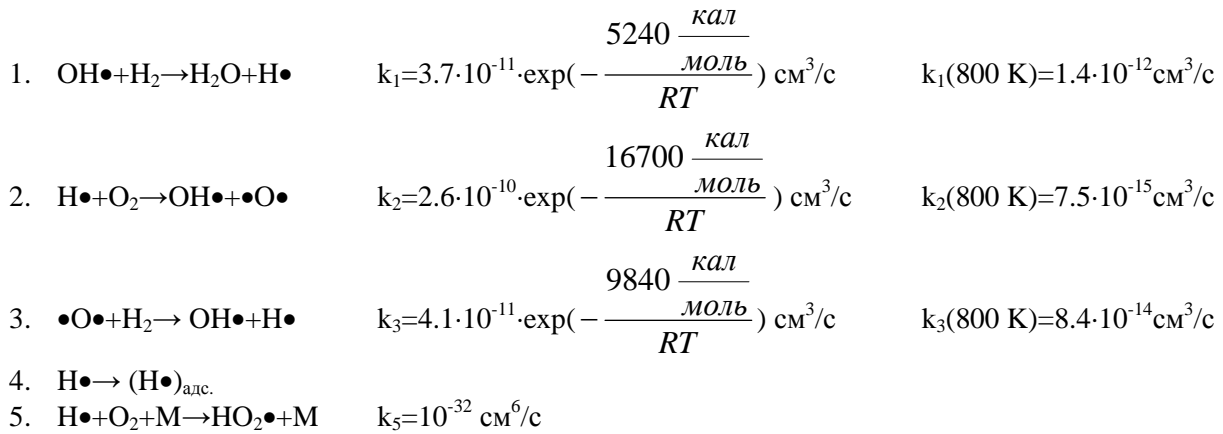
$$5. \frac{-\Delta[Cl_2]}{[Cl_2]} \approx 2 \cdot 10^{-6}$$

6. К увеличению длины цепи приведут увеличение концентрации водорода и увеличение полного давления, что приведет к уменьшению константы скорости обрыва цепи на стенке  $k_4$ , а также увеличение температуры, приводящее к росту  $k_2$ .

#### Задача VII.4.

Цепное воспламенение в смеси водорода с кислородом в основных чертах может быть описано следующим механизмом:





Требуется :

1)-найти пределы воспламенения стехиометрической смеси водорода с кислородом при  $T=800 \text{ К}$  в цилиндрическом реакторе диаметром  $d=5 \text{ см}$ , если эффективность гибели атома водорода при столкновении со стенкой сосуда равна  $\varepsilon=10^{-4}$  и для обрыва цепи на стенке реализуется кинетический предел;

2)-нарисовать качественно полуостров воспламенения и найти положение мыса полуострова воспламенения.

Слабой зависимостью  $k_4$  от температуры можно пренебречь. Значение константы скорости  $k_5$  полагать независимой от сорта третьей частицы ( $M=\text{H}_2$  или  $\text{O}_2$ ).

### Решение.

1) В соответствии с результатами, полученными в лекции X, зависимость концентрации атомов водорода от времени описывается выражением  $[H] = \frac{2\omega_0}{\varphi} \cdot (e^{\varphi t} - 1)$ , где

$\varphi = 2k_2[O_2] - k_4 - k_5[O_2][M]$ . Полная концентрация молекул  $[M] = [O_2] + [H_2]$ . Пределы воспламенения соответствуют  $\varphi = 0$ . Первый (нижний) предел реализуется при условии доминирования обрыва цепи на стенке  $k_4 \ll k_5 \cdot [O_2] \cdot [M]$ . Соответственно первому пределу соответствует равенство  $2k_2 \cdot [O_2] \approx k_4$ . В стехиометрической смеси ( $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ ) концентрация кислорода равна  $1/3$  от полной концентрации молекул  $[O_2] = 1/3[M]$ . Это приводит к соотношению  $[M] = 3/2 \cdot k_4/k_2$ . Значение константы скорости обрыва на стенке в кинетическом пределе равно  $k_4 = \frac{\varepsilon \cdot \bar{u}}{d}$ , где  $\bar{u}$  - средняя тепловая скорость атомов водорода, равная при  $800$

К  $\bar{u} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = 4,1 \cdot 10^5 \text{ см/с}$ . Это дает  $k_4 = 8 \text{ с}^{-1}$ . Используем приведенное в условии значение  $k_2$

и полученное выше значение  $k_4$  и получаем значение концентрации  $[M] = 1,6 \cdot 10^{15} \text{ 1/см}^3$ . Эта концентрация соответствует давлению  $P_1 = 0,13 \text{ Торр}$ . Второй (верхний) предел воспламенения реализуется при доминировании цепи в объеме  $k_5 \cdot [O_2] \cdot [M] \ll k_4$ . Условие предела  $\varphi = 0$  дает равенство  $2k_2 \cdot [O_2] \approx k_5 \cdot [O_2] \cdot [M]$  или  $2k_2 \approx k_5 \cdot [M]$ . В результате получаем значение концентрации молекул смеси, соответствующее второму (верхнему) пределу, равным  $[M] = 2k_2/k_5 = 1,5 \cdot 10^{18} \text{ 1/см}^3$ , что соответствует давлению  $P_2 = 124 \text{ Торр}$ .

2) На рисунке показан качественно вид полуострова воспламенения. В области мыса уже нельзя пренебрегать ни одним из процессов обрыва цепи. Поэтому рассматриваем полное уравнение  $2k_2[O_2] - k_4 - k_5[O_2][M] = 0$ . После подстановки  $[O_2] = 1/3[M]$  получаем уравнение, определяющее границу полуострова воспламенения :

$$[M]^2 - \frac{2k_2}{k_5} \cdot [M] + \frac{3k_4}{k_5} = 0.$$

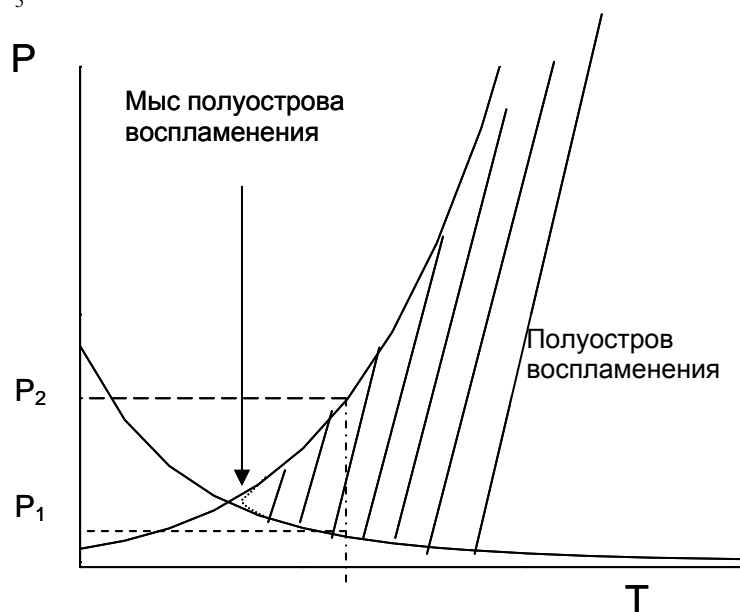
Корни квадратного уравнения определяются выражением

$$[M]_{1,2} = \frac{k_2}{k_5} \pm \sqrt{\frac{k_2^2}{k_5^2} - \frac{3k_4}{k_5}}$$

Мысу соответствует значение температуры  $T_{\text{мыс}}$ , при котором подкоренное выражение равно нулю:  $\frac{k_2^2}{k_5^2} - \frac{3k_4}{k_5}$ . Это дает равенство  $k_2^2 = 3k_4k_5$ . Подставляем приведенное в условии задачи аррениусовское выражение для константы скорости  $k_2$  и значения  $k_4$  и  $k_5$ :

$$\exp\left(-\frac{16700}{RT_{\text{мыс}}}\right) = \frac{\sqrt{3k_4k_5}}{A_2} = 1,9 \cdot 10^{-6}$$

В результате получаем  $T_{\text{мыс}} = 638 \text{ К}$ . Для концентрации молекул газовой смеси в точке мыса получаем  $[M] = \frac{k_2(T_{\text{мыс}})}{k_5} = 4,9 \cdot 10^{16} \text{ 1/см}^3$ , что соответствует давлению  $P_{\text{мыс}} = 3,3 \text{ Торр}$ .

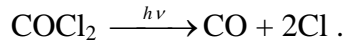


**Ответ.**

1) при температуре  $T=800 \text{ К}$  первый (нижний) и второй (верхний) пределы воспламенения равны  $P_1=0,13 \text{ Торр}$  и  $P_2=124 \text{ Торр}$ , соответственно; 2) положение мыса полуострова воспламенения определяется значениями давления  $P_{\text{мыс}}=3,3 \text{ Торр}$  и температуры  $T_{\text{мыс}}=638 \text{ К}$ .

**VIII. Фотохимические реакции.****Задача VIII.1.**

Найдите концентрацию атомов хлора в кювете с фосгеном  $\text{COCl}_2$  ( $P_{\text{COCl}_2}=1$  Торр,  $T=300^\circ\text{K}$ ), образовавшихся в зоне “засветки” после действия импульса эксимерного лазера  $\text{KrF}$  ( $\lambda=248$  нм, энергия импульса  $E_{\text{имп}}=10$  мДж, площадь сечения пучка  $S=1$  см<sup>2</sup>). Известно, что молекула  $\text{COCl}_2$  после поглощения кванта излучения (сечение поглощения  $\sigma=9\times 10^{-20}$  см<sup>2</sup>) распадается, давая 2 атома хлора:



Ослаблением интенсивности излучения по длине кюветы можно пренебречь.

**Решение.**

Для решения задачи используем два подхода.

1. Вероятность поглощения фотона в единицу времени равна константе скорости поглощения фотонов  $k = \frac{I}{h\nu} \cdot \sigma$ . Для импульса излучения интенсивность излучения зависит от времени  $I(t)$  и, соответственно  $k(t)$ . Вероятность поглощения фотона молекулой под действием этого импульса равна

$$P = \int k(t) dt = \int \frac{I(t) dt}{h\nu} \cdot \sigma = \frac{\Phi}{h\nu} \cdot \sigma, \quad (1)$$

где  $\Phi$  - плотность энергии лазерного излучения, равная отношению энергии импульса к площади сечения лазерного луча, что дает в нашем случае  $\Phi=10$  мДж/см<sup>2</sup>. Энергия кванта связана с длиной волны излучения соотношением  $h\nu = h \frac{c}{\lambda}$ . С использованием выражения (1)

получаем  $P=1,12 \cdot 10^{-3}$ . Искомая концентрация атомов хлора, образующихся после действия лазерного импульса, равна

$$[\text{Cl}] = [\text{COCl}_2] \cdot P \cdot \varphi,$$

где  $\varphi$ -квантовый выход атомов хлора, равный по условию 2. Концентрацию молекул фосгена находим с использованием уравнения состояния идеального газа

$$[\text{COCl}_2] = \frac{P_{\text{COCl}_2}}{RT} \cdot N_A = 3,2 \cdot 10^{16} \text{ 1/см}^3.$$

В итоге получаем концентрацию атомов хлора, образующихся после действия лазерного импульса, равной  $[\text{Cl}] \approx 7,2 \cdot 10^{13} \text{ 1/см}^3$ .

2. В другом подходе считаем вероятность поглощения фотона при прохождении импульса излучения через слой газа толщиной 1 см, которая составляет  $p = \frac{[\text{COCl}_2] \times 1 \tilde{n} \times S \times \sigma}{S} = [\text{COCl}_2] \times 1 \tilde{n} \times \sigma = 2,9 \cdot 10^{-3}$ . Умножая эту вероятность на число

фотонов в лазерном импульсе  $N_{\text{ph}} = \frac{E_{\text{эй.л.}}}{h\nu} = 1,24 \cdot 10^{16}$  и квантовый выход атомов хлора при

поглощении фотона  $\varphi=2$ , получаем

$$[\text{Cl}] = N_{\text{ph}} \cdot p \cdot \varphi \approx 7,2 \cdot 10^{13} \text{ 1/см}^3.$$

**Ответ:**

$$[\text{Cl}] \approx 7,2 \cdot 10^{13} \text{ 1/см}^3.$$

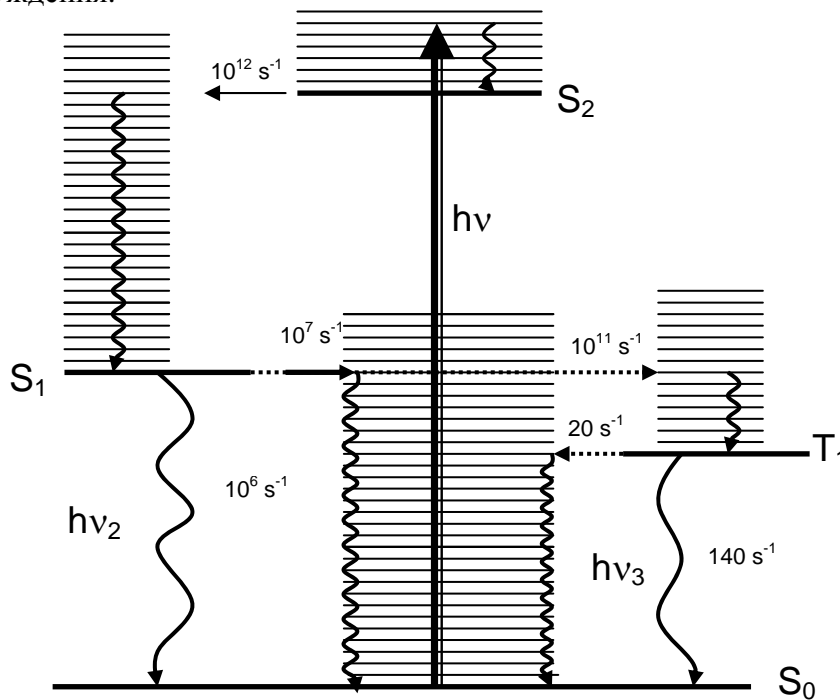
**Задача VIII.2.**

Фотовозбуждение молекул бензофенона в состояние  $S_2$  сопровождается внутренней конверсией в состояние  $S_1$  с константой скорости  $k_{IC}=10^{12} \text{ с}^{-1}$ . Далее следуют процессы внутренней конверсии из состояния  $S_1$  в состояние  $S_0$  с константой скорости  $k_S=10^7 \text{ с}^{-1}$ , и параллельно флуоресценция с характерным временем  $\tau_{fl}=1 \text{ мкс}$  и интеркомбинационный S-T переход в триплетное состояние  $T_1$  с константой скорости  $k_{S-T}=10^{11} \text{ с}^{-1}$ . Из триплетного состояния  $T_1$  идут процессы T-S конверсии ( $k_{T-S}=20 \text{ с}^{-1}$ ) и фосфоресценции ( $\tau_{ph}=7 \text{ мс}$ ).

Рассчитать отношение квазистационарных концентраций бензофенона в возбужденных состояниях  $S_1$  и  $T_1$ , а также квантовые выходы флуоресценции и фосфоресценции молекулы бензофенона.

### Решение.

Представим схему процессов, протекающих в молекуле бензофенона после фотовозбуждения.



Запишем кинетическое уравнение для концентрации возбужденных молекул в триплетном состоянии  $A_T^*$  при наличии квазистационара:

$$\frac{d[A_T^*]}{dt} = k_{S-T} \cdot [A_S^*] - (k_{T-S} + k_{ph}) \cdot [A_T^*] \approx 0.$$

Это позволяет найти отношение квазистационарных концентраций молекул в возбужденных состояниях  $S_1$  и  $T_1$ :

$$\frac{[A_T^*]}{[A_S^*]} = \frac{k_{S-T}}{(k_{T-S} + k_{ph})} = \frac{10^{11}}{20 + 140} \approx 6 \cdot 10^8.$$

Квантовый выход флуоресценции равен

$$\varphi_{fl} = \frac{k_{fl}}{k_{S-T} + k_S + k_{fl}} \approx \frac{10^6}{10^{11} + 10^7 + 10^6} \approx 10^{-5}.$$

Квантовый выход фосфоресценции равен

$$\varphi_{ph} = \frac{k_{S-T}}{k_{S-T} + k_S + k_{fl}} \times \frac{k_{ph}}{k_{ph} + k_{T-S}} \approx 1 \times \frac{140}{140 + 20} = 0.88.$$

**Ответ.**



Отношение квазистационарных концентраций молекул в возбужденных состояниях  $S_1$  и  $T_1$  равно  $\frac{[A_T^*]}{[A_S^*]} \approx 6 \cdot 10^8$ .

Квантовый выход флуоресценции равен  $\varphi_{fl} \approx 10^{-5}$ .

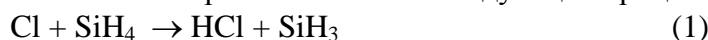
Квантовый выход фосфоресценции равен  $\varphi_{ph} \approx 0.88$ .

**Примеры семестровых заданий и контрольных работ.****ЗАДАНИЕ № 1**

1. Константа скорости реакции атома хлора с молекулой силана измерялась при  $T=300^\circ\text{K}$  в условиях псевдопервого порядка (большой избыток силана,  $[\text{SiH}_4]_0 \gg [\text{Cl}]_0$ ). Атомы хлора получались при импульсном фотолизе  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  (степень диссоциации 1 %). Кинетика исчезновения атомов хлора при различных давлениях силана приведена в таблице:

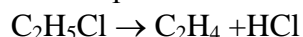
$P_{\text{SiH}_4} = 0$						
t/мкс	0	50	100	150	200	
[Cl], произв. ед.	7.7	5.4	3.6	2.8	2.0	
$P_{\text{SiH}_4} = 1.1 \text{ мТорр}$						
t/мкс	0	50	100	150	200	
[Cl], произв. ед.	7.7	3.8	1.7	0.8	0.4	
$P_{\text{SiH}_4} = 2.3 \text{ мТорр}$						
t/мкс	0	25	50	75	100	
[Cl], произв. ед.	7.7	4.0	2.1	1.0	0.53	
$P_{\text{SiH}_4} = 3.2 \text{ мТорр}$						
t/мкс	0	25	50	75	100	
[Cl], произв. ед.	7.7	3.2	1.4	0.6	0.25	
$P_{\text{SiH}_4} = 5.4 \text{ мТорр}$						
t/мкс	0	25	50	75	100	
[Cl], произв. ед.	7.7	2.4	0.7	0.24		

За исчезновение атомов хлора ответственны следующие процессы:



Определить константу скорости  $k_1$ . Использовать метод линейных анаморфоз, прямые проводить методом наименьших квадратов. (6 баллов)

2. Константа скорости мономолекулярного распада хлористого этила



зависит от температуры следующим образом:

t/°C	470	500	520	550	580
k/c <sup>-1</sup>	6.8·10 <sup>-4</sup>	0.0026	0.0081	0.026	0.111

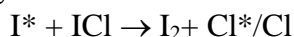
Определить энергию активации и предэкспоненциальный множитель константы скорости этой реакции. (4 балла)

3. При реакции хлора с окисью азота в газовой фазе при 300°K скорость накопления хлористого нитрозила следующим образом зависит от давления реагентов:

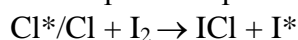
$P_{\text{NO}}$ / Торр	80	150	240	240	240
$P_{\text{Cl}_2}$ / Торр	150	150	150	50	300
$\frac{d[\text{NOCl}]}{dt} \times 10^{-15} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$	2.3	8.1	21	6.9	42

Определить суммарный порядок реакции и порядок по реагентам. Написать стехиометрическое уравнение реакции, предполагая, что реакция протекает в одну стадию. Определить константу скорости реакции. (6 баллов)

4. Известно, что в реакции электронновозбужденного атома иода  $I^*$  в состоянии ( ${}^2P_{1/2}$ ) с молекулой  $ICl$



при  $T=300$  К атомы хлора с вероятностью 60 % образуются в возбужденном состоянии  ${}^2P_{1/2}$ . Используя принцип детального равновесия, рассчитайте, во сколько раз отличается константа скорости обратной реакции



с участием возбужденного атома  $Cl({}^2P_{1/2})$  по сравнению с реакцией невозбужденного атома  $Cl({}^2P_{3/2})$ . Разность энергий этих состояний атома хлора равна:  $\Delta E = E({}^2P_{1/2}) - E({}^2P_{3/2}) = 882 \text{ см}^{-1}$ . (6 баллов)

5. В струевой цилиндрический реактор с площадью сечения  $S=5 \text{ см}^2$  и скоростью откачки  $Q=1$  л/с поступает аргон, содержащий кислород (0,002 %), из объема с аргоном при давлении  $P_{Ar}=1$  атм и  $T=300$  К со скоростью вытекания  $q=10 \text{ см}^3/\text{с}$ . В реактор также вводятся в качестве малой добавки атомы иода в электронно-возбужденном состоянии, генерируемые с помощью ВЧ-разряда в смеси  $I_2+Ar$ . В реакторе происходит столкновительная передача возбуждения с атомов иода на кислород в процессе



с константой скорости  $k_1=2,7 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ . Возбужденные молекулы кислорода  $O_2^*$  теряют энергию в процессе релаксации

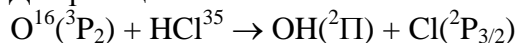


с константой скорости  $k_2=1 \cdot 10^{-20} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ .

Найдите, на каком расстоянии от места ввода возбужденных атомов иода достигается максимальная концентрация возбужденных молекул кислорода  $O_2^*$ . (10 баллов)

## ЗАДАНИЕ № 2

6. Для реакции



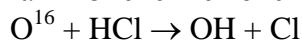
рассчитано сечение поверхности потенциальной энергии вдоль координаты реакции. Определены величина классического активационного барьера  $\epsilon_0=7.4$  ккал/моль и следующие характеристики переходного состояния: комплекс  $(O-H-Cl)^\ddagger$  - линейный с расстояниями  $r^\ddagger(O-H)=1.14$  А и  $r^\ddagger(H-Cl)=1.44$  А, и частотами колебаний  $\bar{\nu}_1^\ddagger=484 \text{ см}^{-1}$ ,  $\bar{\nu}_2^\ddagger = \bar{\nu}_3^\ddagger = 514 \text{ см}^{-1}$ .

Рассчитать константу скорости этой реакции по теории переходного состояния при температуре  $T=300$  К. Параметры молекулы  $HCl$ :  $r(H-Cl)=1.27$  А,  $\bar{\nu}=2990 \text{ см}^{-1}$ .

Кратность вырождения основного электронного состояния для активированного комплекса  $g_{эл}^\ddagger$  принять равной кратности вырождения для основного электронного состояния реагентов, равной  $g_{эл}=5$ .

Определить температурную зависимость предэкспонента константы скорости в пренебрежении вкладом колебательных статсумм. Какую температурную зависимость предсказывает теория переходного состояния для треугольного активированного комплекса? (8 баллов)

7. Рассчитать изменение константы скорости реакции



при изотопном замещении Н на D в молекуле хлористого водорода  $HCl$  при температуре  $T=300^\circ\text{К}$ . Для расчета  $k_H/k_D$  использовать теорию переходного состояния. Параметры переходного состояния  $(O-H-Cl)^\ddagger$  и молекулы  $HCl$  взять из условия задачи №6. Частоты

колебаний комплекса (O-D-Cl)<sup>‡</sup> равны  $\bar{\nu}_1^{\ddagger}=483 \text{ см}^{-1}$ ,  $\bar{\nu}_2^{\ddagger}=\bar{\nu}_3^{\ddagger}=368 \text{ см}^{-1}$ , а частота колебаний молекулы DCl равна  $\bar{\nu}=2145 \text{ см}^{-1}$ . (7 баллов)

8. Рассчитать константу скорости реакции, лимитируемой диффузией, если взаимодействуют две частицы одинакового радиуса  $r_1=r_2=2 \text{ \AA}$ :

- а) частицы нейтральные;  
 б) частицы заряжены  $z_1=z_2=1$ ;  
 в) частицы заряжены  $z_1=-z_2=1$ .

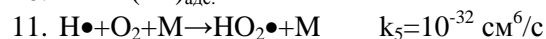
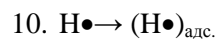
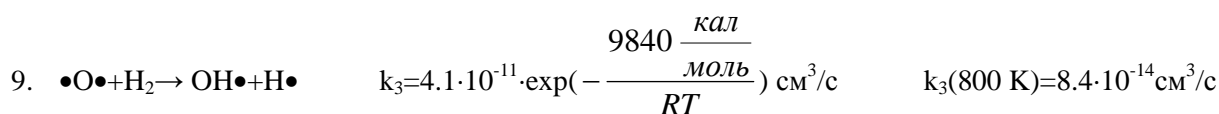
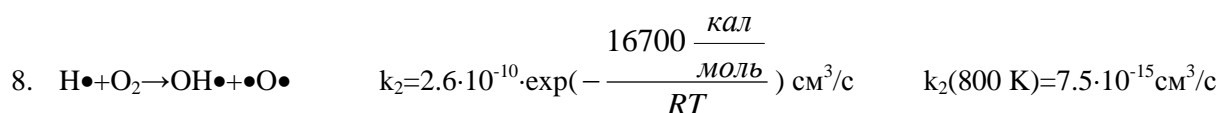
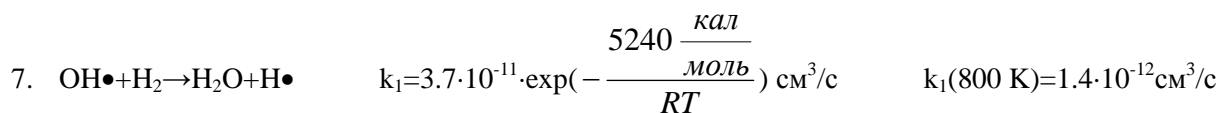
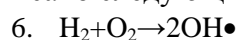
Реакция протекает в водном растворе при  $25^\circ\text{C}$  ( $\eta=10^{-2}$  Пз,  $\epsilon=81$ ). (5 баллов)

9. В газовой смеси водорода и хлора ( $[\text{H}_2]_0=[\text{Cl}_2]_0=10^{17} \text{ см}^{-3}$ ) излучением ртутной лампы ( $\lambda=330 \text{ нм}$ ) интенсивностью  $0.5 \text{ мВт/см}^2$  инициируется цепная реакция:



Рассчитать квазистационарную концентрацию атомов хлора и длину цепи реакции в начальный момент времени, полагая, что квазистационарный режим протекания реакции устанавливается мгновенно. Известно, что сечение поглощения фотона молекулой хлора на длине волны  $330 \text{ нм}$  равно  $\sigma=10^{-19} \text{ см}^2$ , а квантовый выход атомов хлора при этом равен  $\phi=2$ . Предполагается, что константа скорости  $k_4$  не зависит от типа частицы М. Изменением интенсивности по длине реактора, связанным с поглощением, можно пренебречь. (8 баллов)

10. Цепное воспламенение в смеси водорода с кислородом в основных чертах может быть описано следующим механизмом:



Требуется:

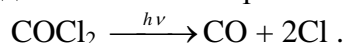
1)-найти пределы воспламенения стехиометрической смеси водорода с кислородом при  $T=800 \text{ K}$  в цилиндрическом реакторе диаметром  $d=5 \text{ см}$ , если эффективность гибели атома водорода при столкновении со стенкой сосуда равна  $\epsilon=10^{-4}$  и для обрыва цепи на стенке реализуется кинетический предел;

2)-нарисовать качественно полуостров воспламенения и найти положение мыса полуострова воспламенения.

Слабой зависимостью  $k_4$  от температуры можно пренебречь. Значение константы скорости  $k_5$  полагать независимой от сорта третьей частицы ( $\text{M}=\text{H}_2$  или  $\text{O}_2$ ). (10 баллов)

11. Найдите концентрацию атомов хлора в кювете с фосгеном  $\text{COCl}_2$  ( $P_{\text{COCl}_2}=1 \text{ Торр}$ ,  $T=300^\circ\text{K}$ ), образовавшихся в зоне “засветки” после действия импульса эксимерного лазера

KrF ( $\lambda=248$  нм, энергия импульса 10 мДж, площадь сечения пучка 1 см<sup>2</sup>). Известно, что молекула СОСl<sub>2</sub> после поглощения кванта излучения (сечение поглощения  $\sigma=9 \times 10^{-20}$  см<sup>2</sup>) распадается, давая 2 атома хлора:



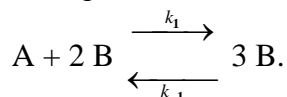
Ослаблением интенсивности излучения по длине кюветы можно пренебречь. (5 баллов)

Итого 75 баллов.

- Задание сдается в форме беседы с преподавателем в специально отведенное время (прием заданий).
- За сданные вовремя задачи из Задания и за контрольные начисляются **баллы**. Задача считается сданной **вовремя**, если она сдана не позже даты, указанной в задании. За несданные вовремя задачи баллы не начисляются!
- Неспособность студента ответить на технические вопросы по представленному решению считаются попыткой сдать списанную задачу. В этом случае баллы за задачу не начисляются.
- К полученным за задания баллам добавляются баллы, полученные на трех контрольных и отдельному небольшому заданию по теории переходного состояния (25 баллов).
- Для допуска к устному экзамену необходимо в течение семестра по результатам контрольных и заданий получить не менее 70 баллов. В случае получения меньшего числа баллов для допуска к устной части экзамена студенту необходимо правильно решить за фиксированное время две (если в течение семестра набрано менее 40 баллов) или одну (если в течение семестра набрано более 40, но менее 70 баллов) задачу, эквивалентные по сложности задачам из заданий.

### ***Примеры задач из контрольных работ.***

1. Записать кинетические уравнения для концентраций веществ А и В, участвующих в следующих реакциях:



Записать уравнение материального баланса для этой обратимой реакции, если известны начальные условия:

$$\text{в момент } t=0 \quad [\text{A}]=[\text{A}]_0 \text{ и } [\text{B}]=[\text{B}]_0.$$

Чему равны суммарный порядок прямой ( $\nu_1$ ) и обратной ( $\nu_{-1}$ ) реакций, если известно, что указанные реакции-элементарные ?

2. Молекула озона реагирует в атмосфере Земли с окислами азота в соответствии с уравнениями:

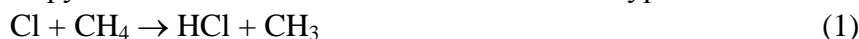


Чему равно отношение скоростей этих процессов в атмосфере при  $T=300^\circ\text{K}$ , если концентрации NO и NO<sub>2</sub> можно считать равными, а значения аррениусовских параметров константы скорости (энергия активации E и предэкспонент A) для этих реакций равны:

$$A_1 = 2 \times 10^{-12} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}; \quad E_1 = 2780 \frac{\text{кал}}{\text{моль}};$$

$$A_2 = 8.4 \times 10^7 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}; \quad E_2 = 5000 \frac{\text{кал}}{\text{моль}}.$$

3. Атом хлора, образующийся в атмосфере Земли из молекул хлорсодержащих фреонов, реагирует с метаном и озоном в соответствии с уравнениями:



Чему равно отношение скоростей этих процессов в атмосфере при  $T=300^\circ\text{K}$ , если концентрации озона и метана равны  $[\text{O}_3]=10^{11} \text{ см}^{-3}$  и  $[\text{CH}_4]=10^{13} \text{ см}^{-3}$ , соответственно, а значения аррениусовских параметров константы скорости (энергия активации  $E$  и предэкспонент  $A$ ) для этих реакций равны:

$$A_1 = 6.6 \times 10^9 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}; \quad E_1 = 2800 \frac{\text{кал}}{\text{моль}};$$

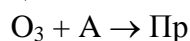
$$A_2 = 2.5 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}; \quad E_2 = 520 \frac{\text{кал}}{\text{моль}};$$

(4 балла).

4. Рассчитать концентрацию молекул двуокиси азота  $[\text{NO}_2^*]$  в первом возбужденном колебательном состоянии ( $v_1=0, v_2=0, v_3=1$ ) при  $T=500^\circ\text{K}$ . Молекула  $\text{NO}_2$ -изогнутая. Ее колебательные волновые числа равны:  $\bar{\nu}_1=1358 \text{ см}^{-1}$ ,  $\bar{\nu}_2=1666 \text{ см}^{-1}$ ,  $\bar{\nu}_3=757 \text{ см}^{-1}$ . Полная концентрация молекул двуокиси азота равна  $[\text{NO}_2]=10^{16} \text{ 1/см}^3$ . (4 балла)

5. Оценить константу скорости диссоциации  $k(E^*)$  колебательно возбужденных молекул аммиака  $\text{NH}_3(E^*) \rightarrow \text{H} + \text{NH}_2$  по классической теории Касселя. Энергия возбуждения молекул  $E^*=40000 \text{ см}^{-1}$ . Известно, что молекула аммиака  $\text{NH}_3$ -пирамидальная, а энергия разрыва связи N-H в молекуле аммиака равна  $D_0^0(N-H) \approx 37000 \text{ см}^{-1}$ . (4 балла)

6. Одним из каналов гибели молекул озона  $\text{O}_3$  в атмосфере является их диссоциативная адсорбция на частицах аэрозоля  $A$



Оцените константу скорости этого процесса, если известно, что скорость этой реакции лимитируется диффузией. Радиус молекулы озона положить равным  $r_{\text{O}_3}=2 \text{ \AA}$ , а арозольных частиц  $r_A=100 \text{ микрон}$ . Коэффициент диффузии молекул озона равен  $D_{\text{O}_3}=0.2 \text{ см}^2/\text{с}$ .

- На решение каждой из 3-х контрольных работ дается короткое время (от 10 до 20 минут) в начале занятия. За отведенное время студент может выполнить работу только при хорошем владении материалом. Выдается несколько вариантов контрольной.

Рецензент (ы) \_\_\_\_\_

Учебно-методическое пособие одобрено на заседании

(Наименование уполномоченного органа вуза (УМК, НМС, Ученый совет)

от \_\_\_\_\_ года.