



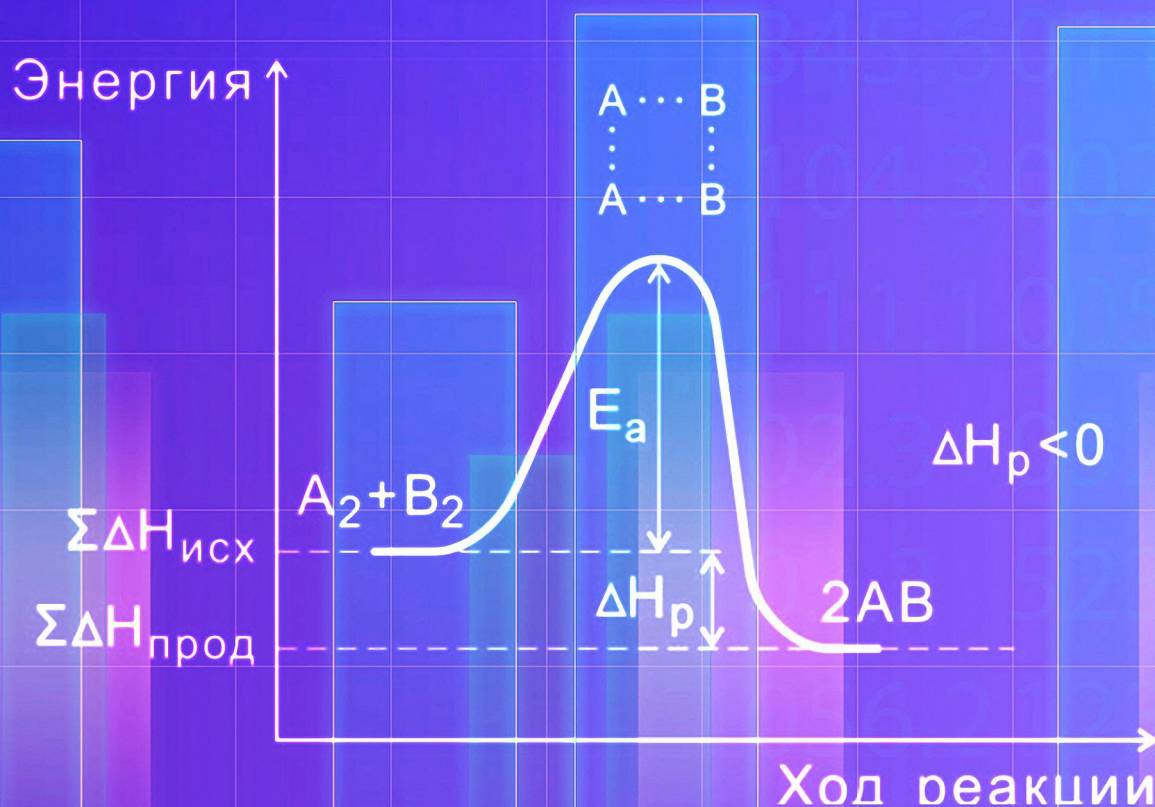
ТУЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Н.Ю. Юдина, А.С. Харьковская

В.А. Алферов

Химическая кинетика

учебно-методическое пособие



Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Тульский государственный университет»

Н.Ю. Юдина, А.С. Харьков, В.А. Алферов

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Учебно-методическое пособие

Тула
Издательство ТулГУ
2022

УДК 544.4(075.8)
ББК 24.542я73
Ю41

Авторы: Юдина Н.Ю., Харьковская А.С., Алферов В.А.

Ю41 Химическая кинетика: учебно-методическое пособие. Тула: Изд-во ТулГУ, 2022, 214 с.: ил.

ISBN 978-5-7679-5010-2

Рассматривается основной раздел физической химии – химическая кинетика. Кратко излагаются теоретические сведения о химической кинетике гомогенных и гетерогенных реакций, ферментативной кинетике. Кроме теоретических сведений пособие содержит методические указания к лабораторным работам по указанной тематике. В приложении содержатся необходимые для расчетов справочные величины.

Предназначено для бакалавров, обучающихся по направлениям подготовки 04.03.01 Химия и 19.03.01 Биотехнология (формы обучения – очная, заочная).

УДК 544.4(075.8)
ББК 24.542я73

ISBN 978-5-7679-5010-2

© Юдина Н.Ю., Харьковская А.С.,
Алферов В.А., 2022
© Издательство ТулГУ, 2022

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

| | |
|----------|--|
| r | – скорость химической реакции |
| C | – молярная концентрация |
| C_0 | – начальная концентрация вещества |
| C_x | – концентрация прореагировавшего вещества |
| $[A]$ | – равновесная концентрация вещества А |
| τ | – время |
| k | – константа скорости |
| K_p | – константа равновесия |
| n | – порядок реакции |
| n_A | – частный порядок реакции по компоненту А |
| T | – температура |
| γ | – температурный коэффициент скорости реакции |
| E_a | – энергия активации |
| R | – универсальная газовая постоянная |

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|-----------|
| <i>Формальная кинетика</i> | <i>8</i> |
| <i>Кинетика реакций целого порядка</i> | <i>15</i> |
| Реакции нулевого порядка | 15 |
| Реакции первого порядка | 17 |
| Реакции второго порядка | 20 |
| Реакции третьего порядка | 23 |
| Реакции n-ого порядка | 24 |
| <i>Методы определения порядка реакции и Константы скорости</i> | <i>25</i> |
| Влияние температуры на скорость химических реакций | 30 |
| <i>Теории химической кинетики</i> | <i>35</i> |
| Теория активных столкновений | 35 |
| Теория активированного комплекса | 37 |
| <i>Лабораторная работа №1. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА.</i> | |
| <i>ЙОДИРОВАНИЕ АЦЕТОНА В КИСЛОЙ СРЕДЕ</i> | <i>43</i> |
| Теоретические сведения | 43 |
| Экспериментальная часть | 46 |
| <i>Лабораторная работа № 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРЯДКОВ</i> | |
| <i>РЕАКЦИИ ПО РЕАГЕНТАМ</i> | <i>52</i> |
| Теоретические сведения | 52 |
| Экспериментальная часть | 54 |

| | |
|---|------------------|
| <i>Лабораторная работа №3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВАЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ ГИДРОЛИЗА ТРЕТ-БУТИЛХЛОРИДА В ВОДНО-АЦЕТОНОВОЙ СМЕСИ</i> | <i>57</i> |
| Теоретические сведения | 57 |
| Экспериментальная часть | 60 |
| <i>Лабораторная работа №4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРЯДКА И КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА.....</i> | <i>64</i> |
| Теоретические сведения | 64 |
| Экспериментальная часть | 69 |
| <i>Лабораторная работа №5. ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ МОЧЕВИНЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ</i> | <i>75</i> |
| Теоретические сведения | 75 |
| Экспериментальная часть | 86 |
| <i>Лабораторная работа №6. ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ГОМОГЕННОЙ РЕАКЦИИ В РАСТВОРЕ</i> | <i>93</i> |
| Теоретические сведения | 93 |
| Экспериментальная часть | 94 |
| <i>Внедрение научных разработок в лабораторный практикум. лабораторные работы повышенной сложности</i> | <i>98</i> |
| <i>Лабораторная работа 7. ИЗУЧЕНИЕ ФЕРМЕНТАТИВНОЙ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ ГЛЮКОЗЫ</i> | <i>98</i> |
| Теоретические сведения | 98 |

| | |
|--|------------|
| Определение кинетических параметров ферментативных реакций из экспериментальных данных | 105 |
| Экспериментальная часть | 109 |
| <i>Лабораторная работа №8. ФЕРМЕНТАТИВНАЯ КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ГЛЮКОЗЫ В ПРИСУТСТВИИ ИНГИБИТОРА</i> | <i>118</i> |
| Теоретические сведения | 118 |
| Экспериментальная часть | 130 |
| <i>Лабораторная работа №9. ВЫЯВЛЕНИЕ ЛИМИТИРУЮЩИХ СТАДИЙ БИОЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ СУБСТРАТА ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ ФЕРМЕНТАМИ (КЛЕТКАМИ)</i> | <i>138</i> |
| Теоретические сведения | 138 |
| Экспериментальная часть | 146 |
| <i>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ</i> | <i>150</i> |
| <i>ПРИЛОЖЕНИЕ</i> | <i>152</i> |
| Приложение 1. Единицы измерения физических величин ... | 152 |
| Приложение 2. Физические постоянные | 154 |
| Приложение 3. Предельные подвижности ионов | 155 |
| Приложение 4. Коэффициенты активности | 156 |
| Приложение 5. Кинетические параметры реакций | 157 |
| Приложение 6. Энергия активации реакций разложения в отсутствии или присутствии катализатора | 159 |
| Приложение 7. Константы диссоциации | 160 |
| Приложение 8. Градуировочные зависимости для определения концентрации йода | 165 |

**Приложение 9. Варианты линеаризации зависимости скорости
реакции от концентрации субстрата 169**

**Приложение 10. Стандартные температуры фазовых переходов
и их теплоты испарения 171**

**Стандартные температуры фазовых переходов и их теплоты
плавления 172**

**Приложение 11. Термодинамические свойства простых
веществ, соединений и ионов в водных растворах 173**

**Приложение 12. Средняя теплоемкость простых веществ и
соединений 208**

ФОРМАЛЬНАЯ КИНЕТИКА

Вероятность($\Delta G < 0$) и направление протекания химической реакции при заданных условиях оценивается с точки зрения термодинамики. Однако термодинамика ничего не может сказать о том, за какое время осуществима данная реакция. Например, смесь газообразных водорода и кислорода термодинамически неустойчива и должна самопроизвольно превращаться в воду, однако без внешнего воздействия и в отсутствие катализатора водород с кислородом практически не будут реагировать даже в течение долгих лет. Время в химию вводит *химическая кинетика*.

Химическая кинетика – раздел физической химии, изучающий скорости и механизмы химических реакций.

Основные задачи химической кинетики:

1) изучение скорости реакции и выявление ее зависимости от условий эксперимента – температуры, концентраций веществ и давления (*прямая задача*);

2) установление механизма химической реакции по экспериментальным данным и определение характеристик элементарных процессов, её составляющих (*обратная задача*);

3) установление связи между строением вещества и его реакционной способностью; неэмперический расчет характеристик элементарных процессов.

Главная задача химической кинетики, как и химической термодинамики, - **построение модели химического процесса** на основе экспериментальных данных.

Основные различия между химической термодинамикой и кинетикой:



1. В химической термодинамике нет времени, она предсказывает только конечный результат процесса. Химическая кинетика изучает только изменяющиеся (динамические) системы.

2. Равновесные свойства определяются состоянием как исходных веществ, так и продуктов реакции, т.е. для термодинамики важны левая и правая части химического уравнения. Скорость реакции определяется только состоянием исходных веществ, т.е. для кинетики важна только левая часть уравнения реакции.

3. Термодинамические свойства определяются термодинамической активностью веществ, кинетические свойства – их концентрацией.

Одностадийные реакции, протекающие без образования интермедиатов (промежуточных веществ), называют *элементарными*. Реакции, включающие две или более элементарных стадий, считаются *сложными*. По стехеометрическому уравнению реакции нельзя определить является она элементарной или сложной. Для этого требуется тщательный кинетический анализ.

Механизм реакции – это совокупность элементарных реакций, которые реализуют стехеометрическое превращение реагентов в продукты. Многие реакции включают всего 2-3 элементарные стадии, хотя существуют реакции, состоящие из нескольких десятков стадий.

Существует более строгое определение элементарной реакции, основанное на рассмотрении энергетической кривой химической реакции. Химическая реакция начинается с разрыва химических связей в молекулах реагентов, что требует затраты энергии, поэтому между реагентами продуктами всегда существует энергетический барьер (или несколько барьеров). Конфигурацию ядер вблизи барьера называют *переходным состоянием* (синонимы - *переходный комплекс*, *активированный комплекс*) (рисунок 1).



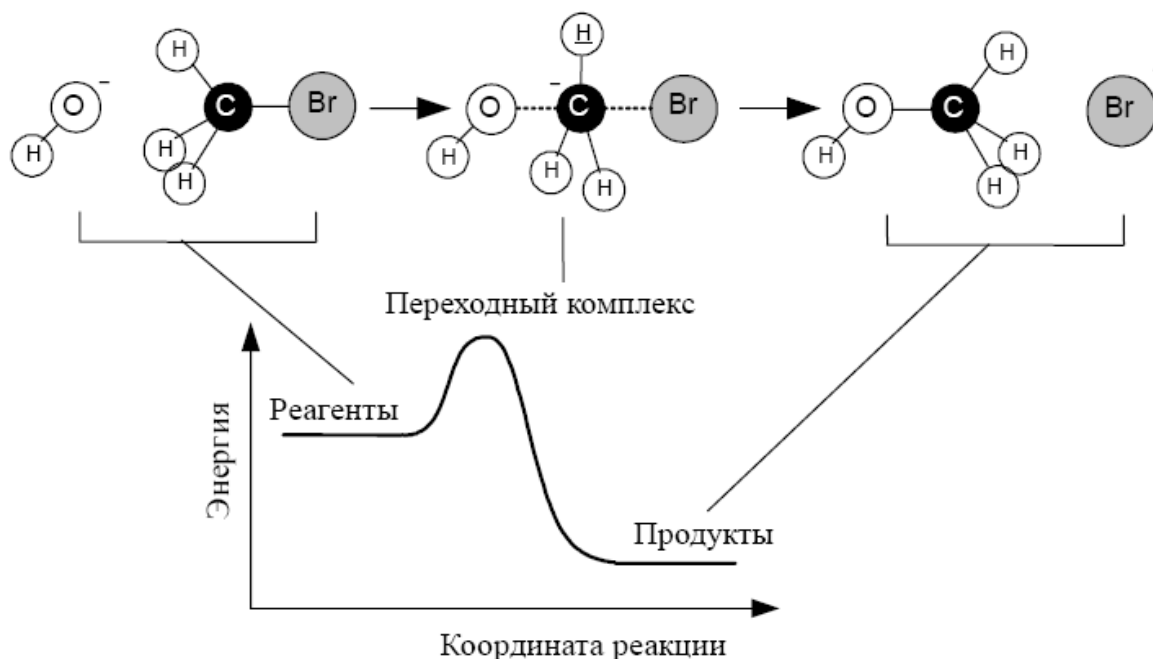
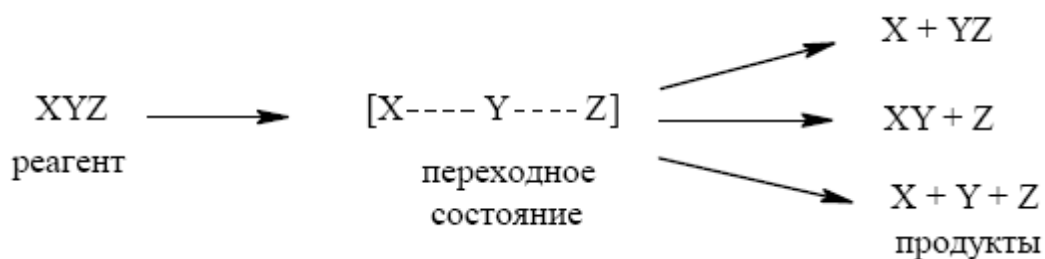


Рисунок 1. Энергетическая кривая реакции щелочного гидролиза метилбромид.

Элементарная реакция – единичный акт образования или разрыва химической связи, протекающий через образование переходного комплекса. Ей соответствует единственный максимум на энергетической кривой. Сложные реакции имеют несколько максимумов.

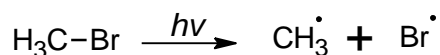
Число частиц, участвующих в элементарной реакции, называют *молекулярностью* реакции. Элементарные реакции бывают только трех типов.

1. *Мономолекулярные* реакции – элементарные реакции распада и изомеризации, в которых участвует только одна молекула:

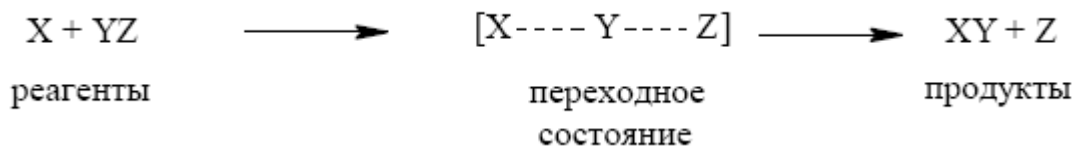


Разрыв связей в исходной молекуле происходит под действием света или при нагревании, например:



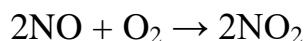


2. В *бимолекулярных* реакциях происходит столкновение двух частиц при этом одни связи разрываются, а другие образуются, например:



Бимолекулярные реакции – самый распространенный тип элементарных реакций.

3. В *тримолекулярных* реакциях одновременно сталкиваются три молекулы, например:



Скорость химической реакции (r от англ. *rate* – скорость) определяют как число элементарных актов, происходящих в единицу времени в единице реакционного пространства (объема или поверхности).

Для реакций, протекающих в газовой фазе или в растворе:

$$r = \frac{1}{V} \frac{dN}{dt}$$

Для реакций на поверхности:

$$r = \frac{1}{S} \frac{dN}{dt}$$

Аналогичным образом можно определить скорость реакции по любому из участников реакции. Скорость по веществу равна изменению числа молекул (или числа молей n) этого вещества в единицу времени в единице объема:

$$r = \pm \frac{1}{V} \frac{dn}{dt}$$



Знак плюс используют, если скорость определяют по продукту, а минус – по исходному веществу.

Если реакция протекает при постоянном объеме, то скорость химической реакции определяется изменением молярной концентрации ($c=n/V$) реагирующих веществ в единицу времени:

$$r = \pm \frac{dC}{dt}$$

Во многих учебных изданиях, молярную концентрацию обозначают также квадратными скобками $C_A \equiv [A]$.

Если в реакции участвует несколько веществ, то скорость можно выражать через концентрацию любого из них, так как концентрации остальных веществ связаны с ней стехиометрическими соотношениями.

Закон действующих масс

Скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ, их концентрации, наличия катализаторов, среды, в которой протекает реакция, и условий ее протекания: температуры, давления (особенно для газов), облучения (фотохимические реакции) и т.п.

Зависимость скорости реакции от концентрации описывается основным постулатом химической кинетики – *законом действующих масс*: ***Скорость химической реакции в каждый момент времени пропорциональна произведению текущих концентраций каждого из реагентов в некоторых степенях:***

$$r = k C_{A_1}^{x_1} \dots C_{A_n}^{x_n}$$
$$r = k [A_1]^{x_1} \dots [A_n]^{x_n}$$

Коэффициент пропорциональности k называют *константой скорости реакции*, зависящей только от температуры и природы вещества.

x_1, \dots, x_n – некоторые числа, которые называют *порядком реакции по веществам* A_1, \dots, A_n соответственно, а их сумму *общим порядком реакции*.



Для элементарной реакции порядок по веществу равен стехеометрическому коэффициенту, а общий порядок молекулярности.

Формулы, выражающие зависимость скорости реакции от концентрации, называют *кинетическими уравнениями*. Это – точные уравнения, так как для элементарных реакций закон действующих масс выполняется строго. Решая численно или аналитически системы таких уравнений, находят теоретические кинетические кривые – это необходимо для решения обратной кинетической задачи.

Закон действующих масс (так в то время называли концентрации) сформулировали в 60-х годах XIX века на основании экспериментальных исследований норвежские ученые – математик К. Гульдберг и химик П. Вааге. Раздел кинетики, в котором скорости реакций определяют на основании закона действующих масс, называют *формальной кинетикой*.

Закон действующих масс может иметь следующий вид:

| Реакции | Закон действующих масс |
|----------------|---|
| Первый порядок | $r = kC_A$ |
| Второй порядок | $r = kC_A C_B$ или $r = kC_A^2$ |
| Третий порядок | $r = kC_A C_B C_D$ или $r = kC_A^2 C_B$ или $r = kC_A C_B^2$ или $r = kC_A^3$ |

У сложных реакций четко можно определить только скорость реакции по веществу. Для этого используют *принцип независимости химических реакций*:

Если в системе протекает несколько реакций, то каждая из них подчиняется основному постулату химической кинетики независимо от других реакций.



При этом константа скорости каждой реакции не зависит от наличия остальных реакций, но текущая концентрация вещества рассчитывается с учетом всех реакций.

Тем не менее кинетические уравнения для сложных реакций часто записывают в виде степенной функции, как и для элементарных реакций:

$$r_{\text{сложн}} = k_{\text{эксп}} C_{A_1}^{x_1} \dots C_{A_n}^{x_n}$$

Порядок сложной реакции по веществу, в общем случае, никак не связан с коэффициентами a и b в уравнении реакции, а представляет собой чисто эмпирический параметр. Сумму показателей степеней $x + y$ называют *общим порядком реакции*. Порядок реакции может быть целым или дробным. Размерность константы скорости зависит от порядка реакции.



КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ ЦЕЛОГО ПОРЯДКА

Реакции нулевого порядка

Скорость реакций 0-ого порядка не зависит от концентрации.

Кинетическое уравнение для реакций нулевого порядка имеет следующий вид:

$$r = k_0$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_0[A]$$

$$[A] = [A]_0 - k_0 t$$

k_0 – константа скорости 0-ого порядка,

$[A]$ – текущая концентрация исходного вещества А,

$[A]_0$ – начальная концентрация.

Большинство известных реакций нулевого порядка представляют собой гетерогенные процессы, например разложение оксида азота (I) на платиновой проволоке: $2\text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$.

Гомогенные реакции могут иметь нулевой псевдопорядок (концентрация одного из веществ поддерживается постоянной) при избытке одного из реагентов, например реакция окисления этанола в печени под действием фермента алкогольдегидрогеназы:



При избытке спирта и при постоянной концентрации NAD^+ эта реакция имеет нулевой порядок. Кинетические кривые для реагента и продукта приведены на рисунке 2.

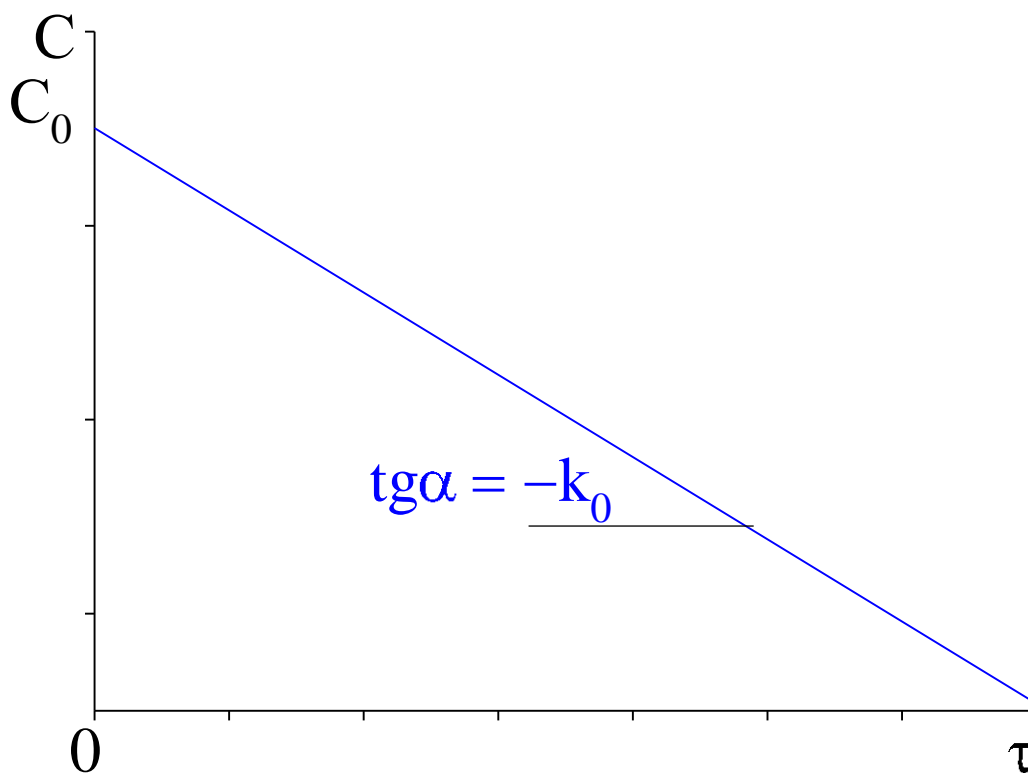


Рисунок 2. Кинетическая кривая для реакции нулевого порядка (нахождение констагнты скорости 0-ого порядка)

Константа скорости для реакции 0-ого порядка равна абсолютному значению тангенса угла наклона кинетической кривой (зависимости концентрации от времени).



Реакции первого порядка

В реакциях первого порядка скорость прямопропорциональна концентрации:

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = k_1 C$$

C – концентрация исходного вещества,

k_1 – константа скорости 1-ого порядка.

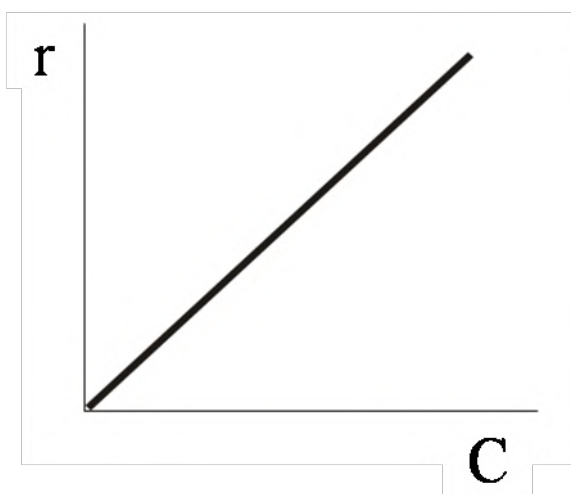


Рисунок 3. Зависимость скорости реакции от концентрации для реакций 1-ого порядка.

После интегрирования дифференциального уравнения методом разделения переменных и с учетом, что в момент времени $t=0$ концентрация C равна начальной концентрации C_0 (константа интегрирования равна $\ln C_0$) получаем следующее уравнение:

$$\ln C = k_1 t + \ln C_0$$

Выражение для константы скорости 1-ого порядка:

$$k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C}$$



При использовании концентрации прореагировавшего вещества C_x к моменту определения текущей концентрации C уравнение принимает следующий вид:

$$k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C_0 - C_x}$$

Концентрация реагента экспоненциально падает со временем, а продукта - растет (рисунок 4).

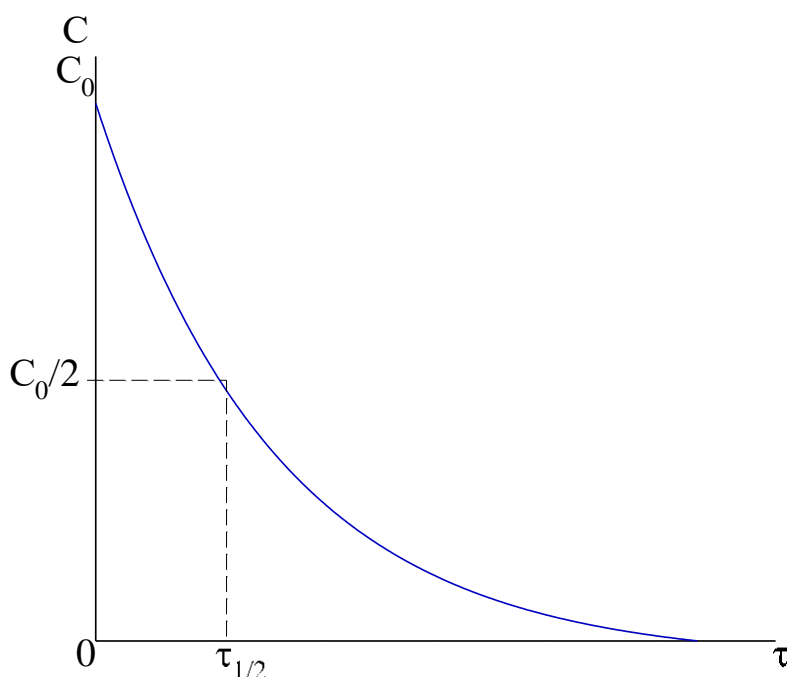


Рисунок 4. Кинетическая кривая для реакции первого порядка

Время, за которое расходуется половина вещества A , называется периодом полупревращения $\tau_{1/2}$. Он определяется уравнением $x(\tau_{1/2}) = [A]_0/2$ и равен

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

Период полупревращения для реакций первого порядка не зависит от начальной концентрации, он постоянен в течение всей реакции - это уникальное свойство, которое выделяет реакции первого порядка среди всех остальных.



К реакциям первого порядка относятся реакции изомеризации, термического разложения веществ, реакции радиоактивного распада и многие бимолекулярные реакции при условии, что концентрация одного из реагирующих веществ поддерживается постоянной. Например:

Разложение оксида азота (V) в газовой фазе $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{NO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$

Гидрирование этилена на никелевом катализаторе: $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$

Для нахождения константы скорости для реакции первого порядка представляют кинетические данные в полулогарифмических координатах: $\ln C$ от t , где C – концентрация реагента (рисунок 5).

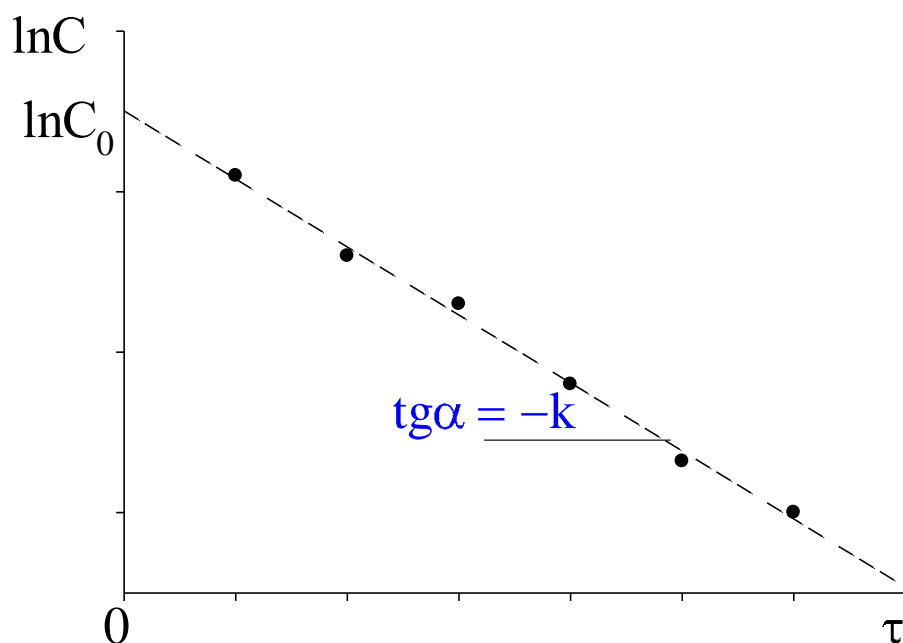


Рисунок 5. Нахождение константы скорости для реакции 1-ого порядка

Отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, позволяет определить начальную концентрацию (она известна не всегда, так как наблюдения могут вестись не с самого начала реакции), а тангенс угла наклона – константу скорости.



Реакции второго порядка

Для реакций второго порядка скорость прямо пропорциональна произведению концентраций $r = kC_A C_B$, либо или $r = kC_A^2$. К реакциям второго порядка принадлежит большинство бимолекулярных реакций и некоторые тримолекулярные.

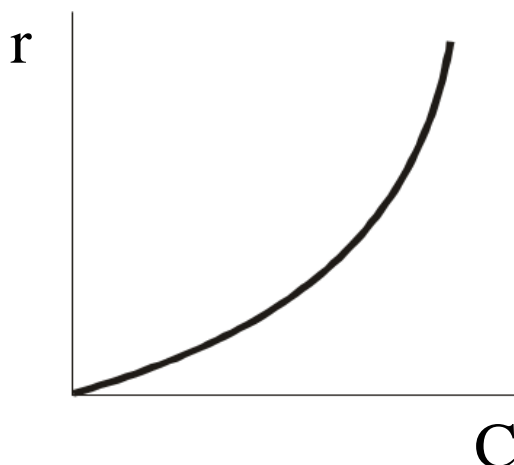


Рисунок 6. Зависимость скорости реакции от концентрации для реакций 2-ого порядка.

Уравнение скорости реакций второго порядка в дифференциальной форме имеет вид:

$$r = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = k_2 C_A C_B$$

При решении этого уравнения различают два случая:

1. Одинаковые начальные концентрации веществ А и В ($C_{0(A)} = C_{0(B)}$)

Тогда кинетическое уравнение имеет вид:

$$\frac{dC_x}{dt} = k_2 (C_{o(A)} - C_x)^2$$

C_x – концентрация прореагировавшего вещества

Решение этого уравнения имеет следующий вид:



$$k_2 = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{(C_{o(A)} - C_x)} - \frac{1}{C_{o(A)}} \right) = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{o(A)}} \right)$$

2. Если исходные вещества А и В взяты с различными начальными концентрациями ($C_{0(A)} \neq C_{0(B)}$), то с учетом стехиометрии реакции концентрации веществ А и В в момент времени τ будут определяться следующими уравнениями:

$$C_A = C_{0(A)} - C_x$$

$$C_B = C_{0(B)} - C_x$$

где C_x – концентрация прореагировавшего вещества.

С учетом начальных концентраций уравнение скорости примет следующий вид:

$$r = -\frac{dC_A}{dt} = k_2 (C_{o(A)} - C_x)(C_{o(B)} - C_x)$$

Интегрирование этого уравнения приводит к следующему выражению константы скорости:

$$k_2 = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{C_{0(A)} - C_{0(B)}} \right) \ln \frac{C_{0(A)} (C_{0(B)} - C_x)}{C_{0(B)} (C_{0(A)} - C_x)}$$

Этот случай реализуется в реакции газофазного образования йодоводорода $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$.

Период полупревращения веществ А и В одинаков и равен

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k_2 [A]_0}$$

В отличие от реакции первого порядка, период полупревращения зависит от начальной концентрации $[A]_0$: он не остается постоянным в течении реакции, а увеличивается по мере ее протекания (рисунок 7)



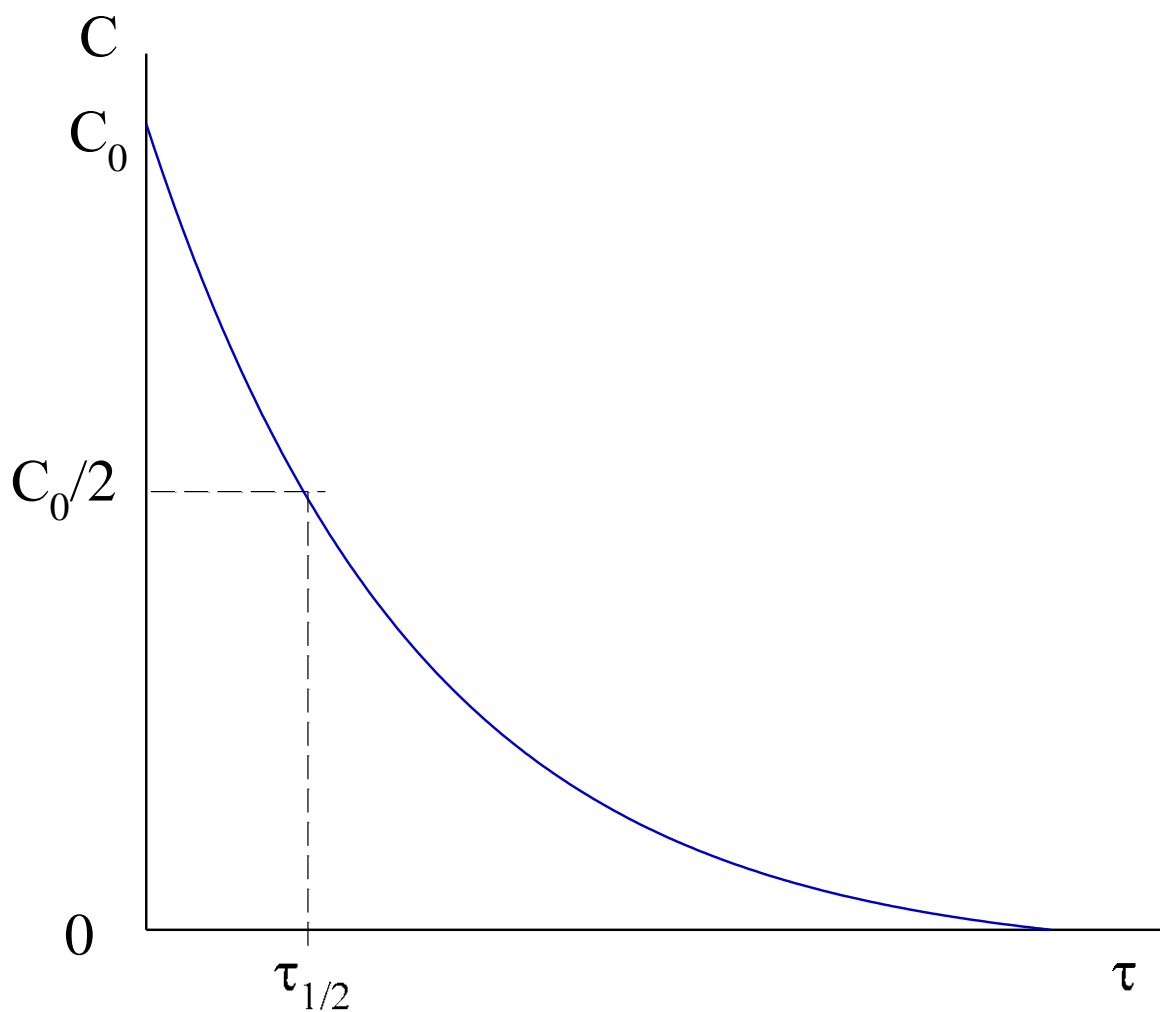


Рисунок 7. Кинетическая кривые для реакции 2-ого порядка

Для нахождения константы скорости используют уравнение

$$k_2 = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{o(A)}} \right)$$

Кинетические данные представляют в координатах $1/C$ от τ , где C – концентрация реагента.



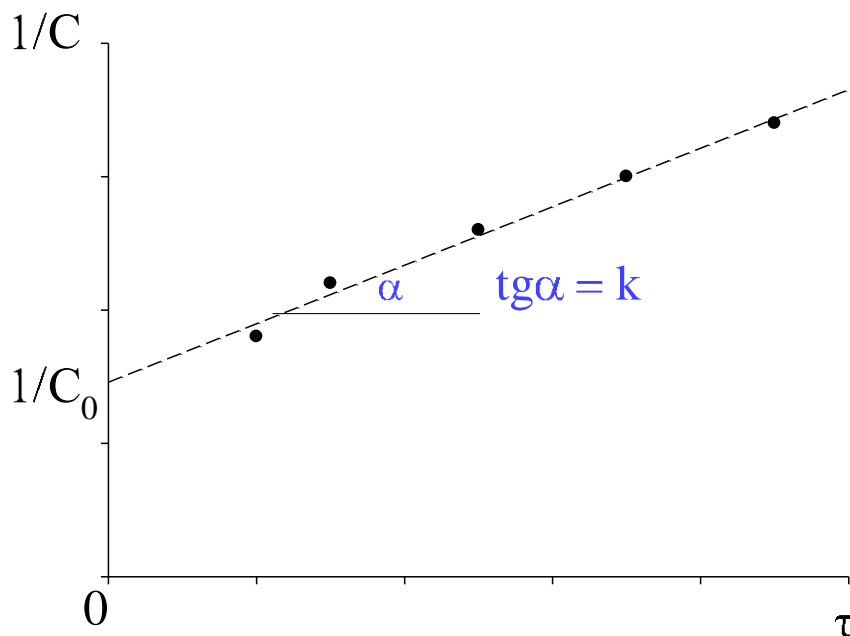


Рисунок 8. Нахождение константы скорости для реакций 2-ого порядка

Отрезок, отсекаемый прямой линией на оси ординат, равен $1/C_0$, а тангенс угла наклона равен константе скорости.

Реакции третьего порядка

Реакции третьего порядка достаточно редки. К ним относятся реакции окисления-восстановления и реакции рекомбинации. Если скорость реакции зависит от концентрации только одного вещества, либо исходные концентрации реагирующих веществ одинаковы: $C_{0(A)} = C_{0(B)} = C_{0(D)} = C$ для реакции $A+B+D$ получаем дифференциальное уравнение скорости:

$$-\frac{dC}{d\tau} = k_3 C^3$$

и после интегрирования для константы скорости третьего порядка (k_3) имеем

$$k_3 = \frac{1}{2\tau} \left(\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} \right)$$



Размерность k_3 определяется величиной, обратной времени и квадрату концентрации.

Для нахождения константы скорости кинетические данные представляют в координатах $1/C^2$ от τ , где C – концентрация реагента (рисунок 9).

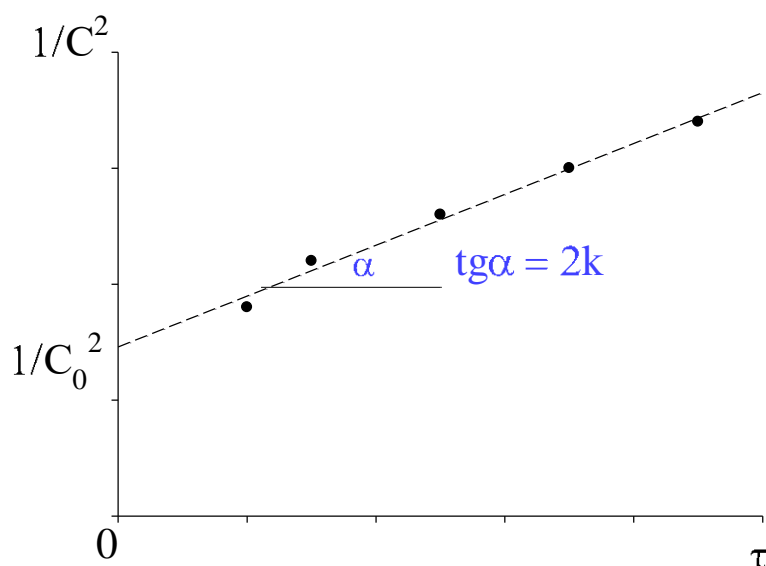


Рисунок 9. Нахождение константы скорости для реакций 3-ого порядка

Отрезок, отсекаемый прямой линией на оси ординат, равен $1/C_0^2$, а тангенс угла наклона равен удвоенной константе скорости.

Реакции n -ого порядка

Для реакции $nA \rightarrow D + \dots$ с учетом стехеометрического коэффициента, кинетическое уравнение имеет вид:

$$r = -\frac{1}{n} \frac{dC_x}{dt} = k_n (C_{o(A)} - C_x)^n$$

Тогда уравнение для константы скорости запишется в следующем виде:

$$k_n = \frac{1}{\tau} \frac{1}{n(n-1)} \left(\frac{1}{C_{o(A)} - C_x}^{n-1} - \frac{1}{C_{o(A)}}^{n-1} \right)$$



МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРЯДКА РЕАКЦИИ И КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ

Методы определения порядка подразделяют на интегральные и дифференциальные в зависимости от того, используют они интегральные или дифференциальные кинетические уравнения для обработки экспериментальных данных о зависимости концентраций реагирующих веществ от времени.

К *интегральным* методам относятся метод подстановки, метод Оствальда–Нойеса и метод полупревращения.

Метод подстановки заключается в том, что экспериментальные данные последовательно подставляют в интегральные кинетические уравнения для реакций целых порядков (от нулевого до третьего) и рассчитывают константу скорости. Если для выбранного порядка рассчитанные значения k приблизительно постоянны (с учетом разброса экспериментальных данных), то изучаемая реакция имеет данный порядок.

Подставляя в приведенные в таблице 1 уравнения значения концентрации реагента в разные моменты времени вычисляют значение константы скорости.

Если же рассчитанные значения константы скорости систематически возрастают или убывают, то расчет повторяют для другого порядка. Если ни одно из кинетических уравнений не дает удовлетворительного результата, т.е. порядок реакции не является целым, это означает, что реакция описывается более сложным кинетическим уравнением. Метод подстановки дает надежные результаты для больших значений степени превращения.



Таблица 1. Расчет константы скорости

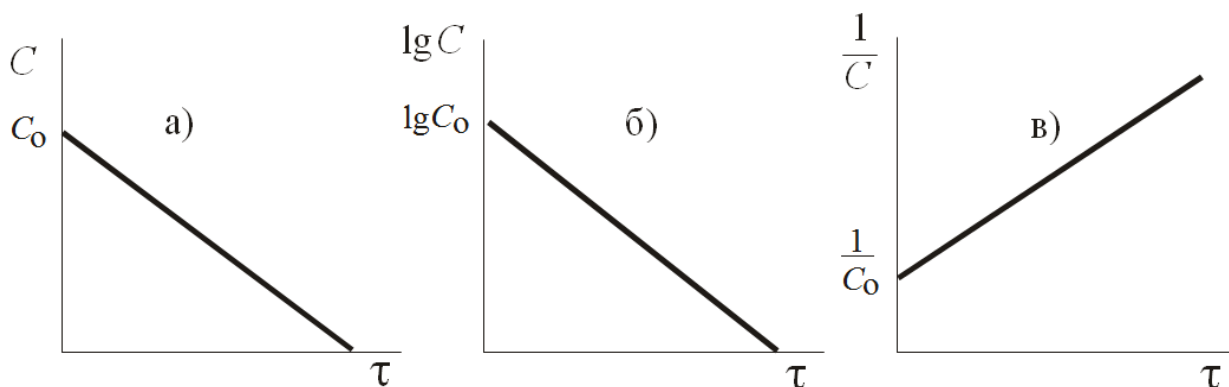
| Порядок реакции | Выражение для константы скорости | Размерность константы скорости | Пример |
|-----------------|---|---|--------------------------------------|
| 0 | $k_0 = \frac{1}{\tau} (C_0 - C)$ | [конц.] [время] ⁻¹ | моль/л·с |
| 1 | $k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C}$ | [время] ⁻¹ | с ⁻¹ |
| 2 | $k_2 = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{C_{o(A)} - C_x} \right) = \frac{1}{\tau} \frac{C_0 - C}{C_0 C}$ | [конц.] ⁻¹ [время] ⁻¹ | л/моль·с |
| 3 | $k_3 = \frac{1}{\tau} \frac{C_0^2 - C^2}{2C_0^2 C^2}$ | [конц.] ⁻² [время] ⁻¹ | л ² /моль ² ·с |

Второй разновидностью интегральных методов служит **графический метод**, основанный на подстановке экспериментальных данных в соответствующих координатах для целых порядков.

| Порядок реакции | Уравнение | Координаты |
|-----------------|--|-----------------------|
| 0 | $[A] = [A]_0 - k_0 t$ | C от t |
| 1 | $\ln[A] = \ln[A]_0 - k_1 t$ | lnC от t |
| 2 | $\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + k_2 t$ | 1/C от t |
| 3 | $\frac{1}{[A]^2} = \frac{1}{[A]_0^2} + 2k_3 t$ | 1/C ² от t |

Для реакций нулевого порядка функцией является C от времени, для реакций первого порядка (I) функцией является lnC; для реакций второго порядка (II) – 1/C (при равных начальных концентраций реагирующих веществ $C_0(A) = C_0(B)$); для реакций третьего порядка (III) – 1/C², что вытекает из кинетических уравнений (рисунок 10).





Риснок 10. Изменение функции концентрации со временем в реакциях нулевого (а), первого (б) и второго (в) порядка

Если в координатах, соответствующих одному из порядков, получается линейная зависимость функции концентрации от времени, то изучаемая реакция имеет данный порядок. По тангенсу угла наклона полученной прямой на таком графике вычисляют константу скорости реакции k .

К дифференциальным методам относится *метод Вант-Гоффа*. Данный метод основан на использовании уравнений для скорости в его дифференциальной форме.

Записав уравнение основного постулата химической кинетики в виде

$$r = kC^n$$

после логарифмирования получим:

$$\ln r = \ln k + n \ln C$$

Соответственно, из двух значений скорости реакции при двух концентрациях можно определить порядок реакции:

$$n = \frac{\ln(r_2/r_1)}{\ln(C_2/C_1)}$$

Применяют также графический вариант этого метода. Для этого строят зависимость $\ln r$ от $\ln C$ (рисунк 11).



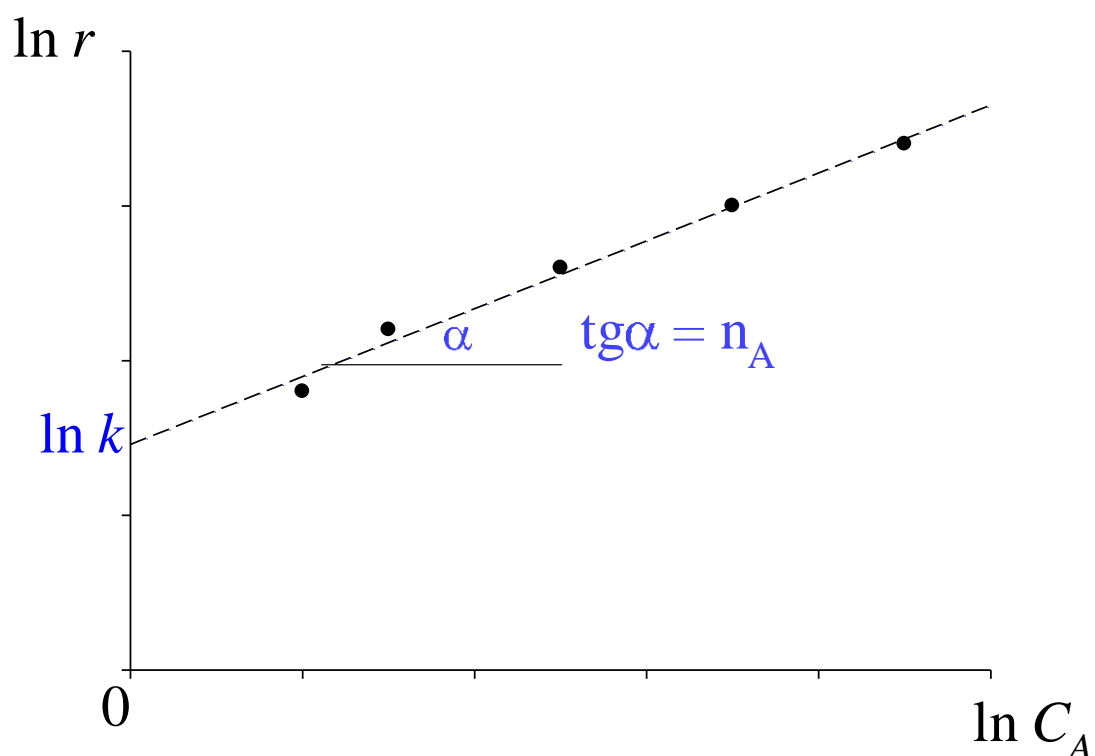


Рисунок 11. графический вариант метода Ванн-Гоффа для нахождения порядка реакции

Из тангенса угла наклона полученной прямой определяют порядок реакции n ($\operatorname{tg} \alpha = n$), а из отсекаемого отрезка – константу скорости ($\ln k$).

Скорость реакции экспериментально можно определить исходя из зависимости концентрации от времени: $C = f(\tau)$, как тангенс угла наклона касательной к кривой относительно оси времени, т.е. графическим дифференцированием экспериментальной кривой. Таким образом, определяют скорость реакции в различные моменты времени от начала реакции, используя данные одного опыта, и строят логарифмический график для нахождения порядка реакции, который в этом случае называется временным. Различные значения r и C могут быть получены из одной кинетической кривой, однако более надежные результаты (с учетом ошибок эксперимента) получают, используя значения начальных скоростей при разных начальных концентрациях реагентов. Данным



способом можно обнаружить влияние на скорость реакции промежуточных продуктов, которые искажают ход реакции и делают временной порядок отличным от концентрационного или истинного, определяемого по начальным скоростям реакции при различных исходных концентрациях вещества путем проведения нескольких опытов.

Если кинетическое уравнение реакции имеет вид

$$r = k[A]^a[B]^b$$

то для определения порядка реакции по каждому из веществ используют *метод изолирования Оствальда*, или метод понижения порядка реакции. Суть метода состоит в том, что зависимость скорости реакции от начальной концентрации одного из реагентов (например, А) изучают при большом избытке второго реагента. В таком случае концентрация реагента В в течение реакции остается практически постоянной, и уравнение приобретает вид

$$r = k^*[A]^a, \text{ где } k^* = k[B]^b$$

Порядок реакции α по веществу А находят одним из рассмотренных выше методов. Затем аналогичным образом определяют порядок реакции β по веществу В.

Можно также определять порядки реакции сразу по обоим реагентам. Для этого в уравнение

$$\ln r = \ln k + a \ln[A] + b \ln[B]$$

полученное логарифмированием уравнения $r = k[A]^a[B]^b$, подставляют значения скорости при разных значениях концентраций обоих реагентов и определяют порядки реакции a и b с помощью компьютерного регрессионного анализа.



Влияние температуры на скорость химических реакций

Скорость большинства реакций увеличивается с ростом температуры, т.к. при этом возрастает энергия сталкивающихся частиц и повышается вероятность того, что при столкновении произойдет химическое превращение. Для гетерогенных реакций температурный коэффициент скорости реакции обычно ниже, чем для гомогенных, т.к. наиболее медленной стадией, процесса является не сама химическая реакция, а процессы переноса вещества. Для количественного описания температурных эффектов в химической кинетике используют два основных соотношения – правило Вант-Гоффа и уравнение Аррениуса.

Правило Вант-Гоффа заключается в том, что при нагревании на каждые десять градусов скорость большинства химических реакций увеличивается в $2 \div 4$ раза. Математически это означает, что зависимость скорости реакции от температуры степенная:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{r_2}{r_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

где γ – температурный коэффициент скорости реакции ($\gamma = 2 \div 4$),

k_2 – константа скорости при температуре T_2 ;

k_1 – константа скорости при температуре T_1 ;

r_2 – скорость реакции при температуре T_2 ;

r_1 – скорость реакции при температуре T_1 ;

Определив γ можно приближенно рассчитать константу скорости при любой температуре (в небольшом интервале температур) по уравнению

$$k_2 = k_1 \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

Правило Вант-Гоффа является эмпирическим и довольно грубо описывает экспериментальные данные. Данное правило применимо только



в очень ограниченном интервале температур и для реакций энергия активации которых находится в пределах 80–170 кДж/моль. Оно было сформулировано Вант-Гоффом в 1884 г. на основании изучения небольшого числа таких реакций. Однако в действительности интервал значений энергии активации для всех возможных реакций гораздо шире: от 20 до 500 кДж/моль, поэтому правило Вант-Гоффа для многих реакций неприменимо.

Гораздо более точным является *уравнение Аррениуса*, описывающее температурную зависимость константы скорости:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

где k — константа скорости реакции,

A — предэкспоненциальный множитель, эмпирическая постоянная, отвечающая константе скорости при бесконечно большой температуре

R — универсальная газовая постоянная (8,314 Дж·моль⁻¹·К⁻¹),

T — абсолютная температура (К),

E_a — энергия активации.

Это уравнение содержит два параметра, характеризующих химическую реакцию:

A — предэкспоненциальный множитель, который не зависит от температуры, а определяется только типом реакции, и его можно интерпретировать, как долю молекул, энергия которых превышает E_a при температуре T .

E_a — энергия активации, согласно Аррениусу — избыток энергии по сравнению со средней величиной энергии молекул, которым должны обладать реагирующие частицы, чтобы они могли вступить в химическую реакцию. Также энергию активации которую можно охарактеризовать как некоторую пороговую энергию, характеризующую высоту энергетического барьера на пути реакции (рисунок 1 и 12).



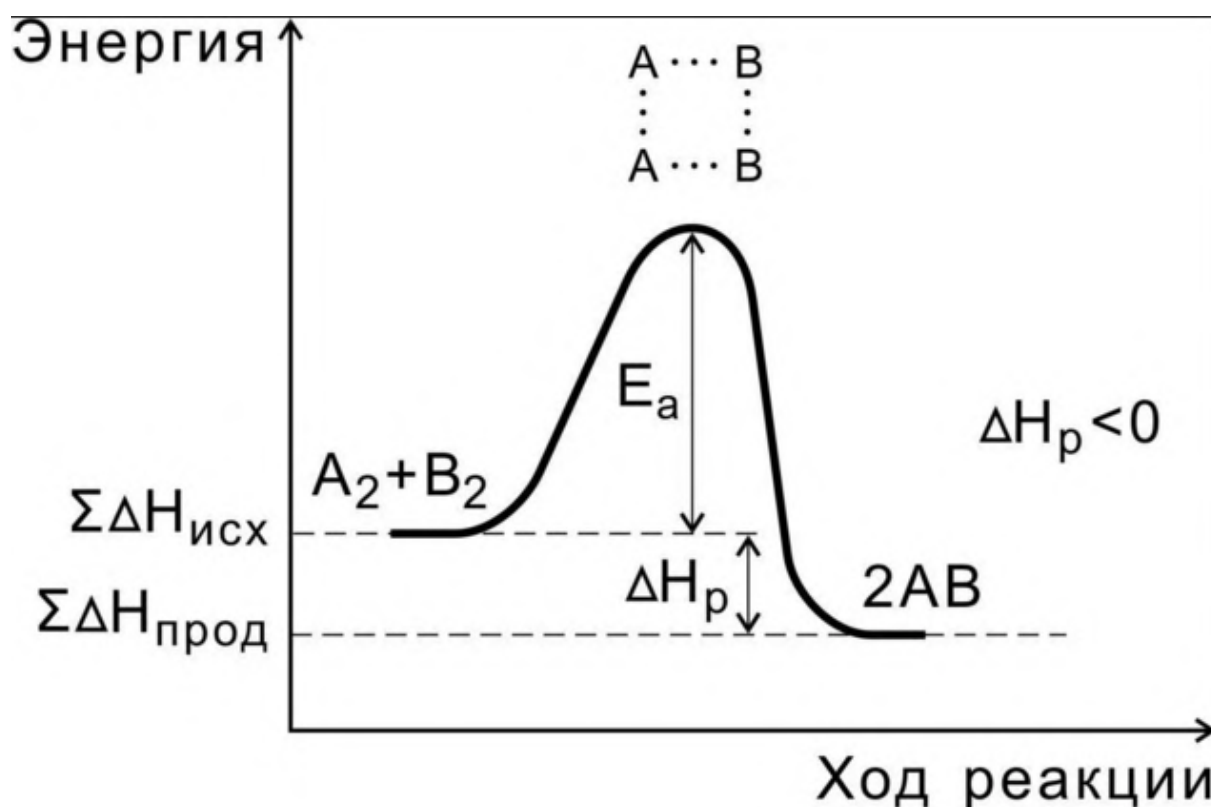


Рисунок 12. Схема энергетических переходов в химической реакции

Аррениус указал, что не каждое столкновение молекул приводит к химическому взаимодействию. Эффективными будут столкновения лишь между активными частицами. Аррениусу не удалось объяснить природу активных молекул и смысл предэкспоненты. Молекулярно-кинетическое истолкование уравнения Аррениуса было дано В.Ф. Алексеевым: активные молекулы – молекулы, обладающие повышенным запасом энергии по сравнению со средней энергией молекул тех же веществ.

Если реакция сложная, то параметр E_a в уравнении Аррениуса не имеет простого физического смысла и представляет собой некоторую функцию энергии активации отдельных стадий или вообще эмпирическую величину, которую следует называть эффективной энергией активации.



Энергия активации характеризует зависимость скорости реакции от температуры. Чем больше энергия активации, тем быстрее увеличивается с ростом температуры скорость реакции.

Энергия активации также не зависит от температуры. Для большинства реакций в растворе энергия активации составляет 50–100 кДж моль⁻¹, реакции между валентнонасыщенными молекулами в газовой фазе характеризуются энергиями активации 100–200 кДж моль⁻¹ (Приложение 5).

Уравнение Аррениуса часто записывают в эквивалентной логарифмической форме:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

В таком виде оно используется для экспериментального определения энергии активации. Для нахождения A и E_a аналитическим методом необходимо измерить константу скорости хотя бы при двух температурах и подставить в уравнение:

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \left(\ln \frac{k_2}{k_1} \right)$$

Более точно энергию активации определяют графически по значениям константы скорости при нескольких температурах (6-7 значений), для этого используют логарифмическую форму уравнения Аррениуса. Представляют зависимость константы скорости от температуры в координатах $\ln k$ от $1/T$. При этом тангенс угла наклона полученной прямой равен $-E_a/R$, а отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен $\ln A$ (рисунок 13).



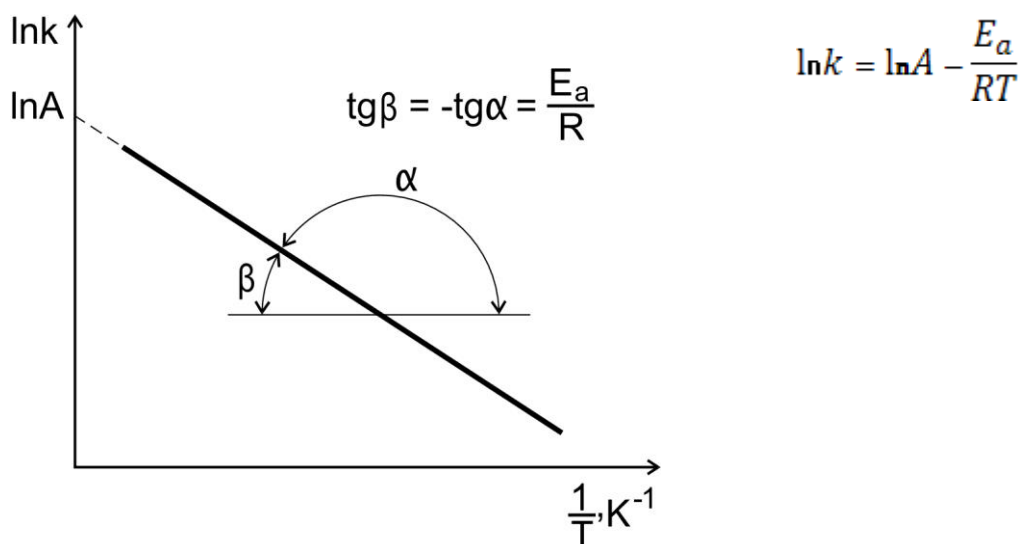


Рисунок 13. Экспериментальное определение энергии активации

Если кинетическое уравнение $r = kC_{A_1}^{x_1} \dots C_{A_n}^{x_n}$ неизвестно, то экспериментально определить константу скорости невозможно. Вместо нее измеряют другие, связанные с ней величины, например начальную скорость реакции.



ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Основная задача теорий химической кинетики – предложить способ расчета константы скорости элементарной реакции и ее зависимости от температуры, используя различные представления о строении реагентов и пути реакции. Мы рассмотрим две простейшие теории кинетики – теорию активных столкновений (ТАС) и теорию активированного комплекса (ТАК).

Теория активных столкновений

Теория активных столкновений основана на подсчете числа столкновений между реагирующими частицами, которые представляются в виде твердых сфер. Предполагается, что столкновение приведет к реакции, если выполняются два условия:

- 1) поступательная энергия частиц превышает энергию активации E_A ;
- 2) частицы правильно ориентированы в пространстве относительно друг друга.

Первое условие вводит в выражение для константы скорости множитель $\exp(-E_A/RT)$, который равен доле активных столкновений в общем числе столкновений. Второе условие дает так называемый *стерический множитель* P – константу, характерную для данной реакции.

В ТАС получены два основных выражения для константы скорости *бимолекулярной реакции*. Для реакции между разными молекулами ($A + B \rightarrow$ продукты) константа скорости равна

$$k(T) = P \cdot N_A \cdot (r_A + r_B)^2 \cdot \left(\frac{8\pi RT (M_A + M_B)}{M_A \cdot M_B} \right)^{1/2} \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

Здесь N_A – постоянная Авогадро,

P – стерический множитель,

r – радиусы молекул,



M – молярные массы веществ.

Множитель в больших круглых скобках – это средняя скорость относительного движения частиц A и B .

Константа скорости бимолекулярной реакции между одинаковыми молекулами ($2A \rightarrow$ продукты) равна:

$$k(T) = 8P \cdot N_A \cdot r_A^2 \cdot \left(\frac{\pi RT}{M_A} \right)^{1/2} \cdot \exp \left(-\frac{E_A}{RT} \right)$$

Таким образом, температурная зависимость константы скорости имеет вид:

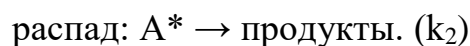
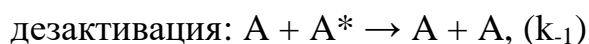
$$k(T) \approx T^{1/2} \exp \left(-\frac{E_A}{RT} \right)$$

Согласно ТАС, предэкспоненциальный множитель слабо зависит от температуры. Опытная энергия активации $E_{\text{оп}}$ связана с аррениусовской, или истинной энергией активации E_A соотношением:

$$E_{\text{оп}} = RT^2 \frac{d \ln k}{dT}$$

$$E_{\text{оп}} = E_A - RT/2.$$

Мономолекулярные реакции в рамках ТАС описывают с помощью схемы Линдемана:

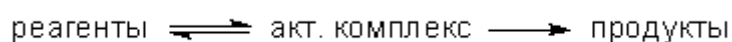


в которой константу скорости активации k_1 рассчитывают по формулам (1) и (2).



Теория активированного комплекса

В теории активированного комплекса элементарную реакцию представляют как мономолекулярный распад активированного комплекса по схеме:



Предполагается, что между реагентами и активированным комплексом существует квазиравновесие. Константу скорости мономолекулярного распада рассчитывают методами статистической термодинамики, представляя распад как одномерное поступательное движение комплекса по координате реакции.

Основное уравнение теории активированного комплекса имеет вид:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \cdot K_c^\ddagger$$

где $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана,

$h = 6.63 \cdot 10^{-34}$ Дж. с – постоянная Планка,

K_c^\ddagger – константа равновесия образования активированного комплекса, выраженная через молярные концентрации (в моль/л).

В зависимости от того, как оценивают константу равновесия, различают статистический и термодинамический аспекты ТАК.

В статистическом подходе константу равновесия выражают через суммы по состояниям:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{Q^\ddagger}{Q_{\text{реак}}} \exp\left(-\frac{E_0^\ddagger}{RT}\right)$$

где Q^\ddagger – полная сумма по состояниям активированного комплекса,

$Q_{\text{реак}}$ – произведение полных сумм по состояниям реагентов,

E_0^\ddagger – энергия активации при абсолютном нуле, $T = 0$.



Полные суммы по состояниям обычно разлагают на сомножители, соответствующие отдельным видам движения молекул: поступательному, электронному, вращательному и колебательному:

$$Q = Q_{\text{пост}} \cdot Q_{\text{эл}} \cdot Q_{\text{вр}} \cdot Q_{\text{кол}}$$

Поступательная сумма по состояниям для частицы массой m равна:

$$Q_{\text{пост}} = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2}$$

Эта поступательная сумма имеет размерность (объем)⁻¹, т.к. через нее выражаются концентрации веществ.

Электронная сумма по состояниям при обычных температурах, как правило, постоянна и равна вырожденности основного электронного состояния:

$$Q_{\text{эл}} = g_0.$$

Вращательная сумма по состояниям для двухатомной молекулы равна:

$$Q_{\text{вр}} = \frac{8\pi^2 \mu r^2 k_B T}{\sigma h^2}$$

где $\mu = m_1 \cdot m_2 / (m_1 + m_2)$ – приведенная масса молекулы,

r – межъядерное расстояние, $s = 1$ для несимметричных молекул АВ и $s = 2$ для симметричных молекул А₂. Для линейных многоатомных молекул вращательная сумма по состояниям пропорциональна T , а для нелинейных молекул – $T^{3/2}$. При обычных температурах вращательные суммы по состояниям имеют порядок 10¹-10².

Колебательная сумма по состояниям молекулы записывается как произведение сомножителей, каждый из которых соответствует определенному колебанию:

$$Q_{\text{кол}} = \prod_{i=1}^n \left(1 - \exp \left[\frac{h c \nu_i}{k_B T} \right] \right)^{-1}$$



где n – число колебаний (для линейной молекулы, состоящей из N атомов, $n = 3N - 5$, для нелинейной молекулы $n = 3N - 6$),

$c = 3 \cdot 10^{10}$ см/с – скорость света,

ν_i – частоты колебаний, выраженные в см^{-1} . При обычных температурах колебательные суммы по состояниям очень близки к 1 и заметно отличаются от нее только при условии: $T > n$. При очень высоких температурах колебательная сумма для каждого колебания прямо пропорциональна температуре:

$$Q_i \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \frac{k_B T}{h c \nu_i}$$

Отличие активированного комплекса от обычных молекул состоит в том, что он имеет на одну колебательную степень свободы меньше, а именно: то колебание, которое приводит к распаду комплекса, не учитывается в колебательной сумме по состояниям.

В термодинамическом подходе константу равновесия выражают через разность термодинамических функций активированного комплекса и исходных веществ. Для этого константу равновесия, выраженную через концентрации, переводят в константу, выраженную через давления. Последняя константа, как известно, связана с изменением энергии Гиббса в реакции образования активированного комплекса:

$$K_p^\ddagger = \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right)$$

Для мономолекулярной реакции, в которой образование активированного комплекса происходит без изменения числа частиц,

$K_c^\ddagger = K_p^\ddagger$ и константа скорости выражается следующим образом:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) = \frac{k_B T}{h} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right)$$



Энтропийный множитель $\exp(\Delta S^\ddagger/R)$ иногда интерпретируют как стерический множитель P из теории активных столкновений.

Для бимолекулярной реакции, протекающей в газовой фазе, в эту формулу добавляется множитель RT/P_0 (где $P_0 = 1 \text{ атм} = 101.3 \text{ кПа}$), который нужен для перехода от K_c^\ddagger к K_p^\ddagger :

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{RT}{P_0} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{RT}{P_0} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right)$$

Для бимолекулярной реакции в растворе константу равновесия K_c^\ddagger выражают через энергию Гельмгольца образования активированного комплекса:

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

Сравнение основного уравнения термодинамической версии ТАК с уравнением Аррениуса позволяет установить связь опытной энергии активации с изменением энтальпии при образовании активированного комплекса и конкретизировать физический смысл предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса.

Взаимосвязь опытной E_a с ΔH^\ddagger

Если прологарифмировать уравнение Аррениуса и уравнение термодинамической версии ТАК и далее продифференцировать по температуре, допуская, что A , E_a , ΔS^\ddagger , ΔH^\ddagger не зависят от температуры, то в результате приходим к уравнениям:

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

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{n}{T} + \frac{\Delta H^\ddagger}{RT^2}$$

n – молекулярность реакции.



Сравнение двух уравнений позволяет экспериментально определить энтальпию образования активированного комплекса:

$$E_A = \Delta H^\ddagger + 2RT \quad \text{для бимолекулярных реакций}$$

$$E_A = \Delta H^\ddagger + RT \quad \text{для мономолекулярных реакций}$$

$\Delta H^\ddagger > 0$ и показывает сколько энергии необходимо затратить для преодоления энергетического барьера.

Для мономолекулярной реакции, в которой образование активированного комплекса происходит без изменения числа частиц ($\Delta n^\ddagger=0$) константа скорости в термодинамической версии *теории активированного комплекса* принимает вид:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^{\circ\ddagger}}{RT}\right) = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^{\circ\ddagger}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^{\circ\ddagger}}{RT}\right)$$

Выразим ΔH^\ddagger через E_A в уравнении термодинамической версии ТАК:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^{\circ\ddagger}}{R}\right) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Сравнивая с уравнением Аррениуса

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

можно заметить, что предэкспоненциальный множитель A связан с энтропией активации следующим соотношением

$$A = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^{\circ\ddagger}}{R}\right)$$

Прологарифмировав данное соотношение получим:

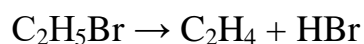
$$\ln A = \ln\left(\frac{k_B T}{h}\right) + 1 + \frac{\Delta S^{\circ\ddagger}}{R}$$

Выразив ΔS^\ddagger , получаем следующее соотношение:

$$\Delta S^{\circ\ddagger} = R \ln A - R \ln\left(\frac{k_B T}{h}\right) - 1$$



Поскольку активированный комплекс является более упорядоченной структурой, чем состояние, соответствующее исходным веществам, то для большинства бимолекулярных превращений $\Delta S^\ddagger < 0$. Масштабы отклонений от нуля зависят от свойств реагирующих веществ, температуры и пространственного строения активированного комплекса. Примером мономолекулярного превращения с $\Delta S^\ddagger < 0$, является реакция



Примером $\Delta S^\ddagger > 0$ является изомеризация циклопропана в пропилен: реагент претерпевает значительное разупорядочение на стадии образования активированного комплекса.



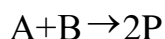
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА.

ЙОДИРОВАНИЕ АЦЕТОНА В КИСЛОЙ СРЕДЕ

Цель работы: Определение средней константы скорости и порядка реакции, энергии активации и температурного коэффициента скорости реакции йодирования ацетона.

Теоретические сведения

Автокаталитические реакции являются разновидностью реакций второго порядка. В автокаталитических реакциях концентрация одного из продуктов, выполняющего роль катализатора, увеличивается со временем. Для автокаталитической реакции типа:



кинетическое уравнение приобретает вид:

$$v = -\frac{dC_A}{d\tau} = k \cdot (C_0(A) - C_x) \cdot (C_0(B) + C_x)$$

$C_{0(A)}$ – начальная концентрация вещества А,

$C_{0(B)}$ – начальная концентрация вещества В,

C_x – концентрации прореагировавшего вещества.

После интегрирования получаем

$$k_2 = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{1}{C_0(B) + C_0(A)} \ln \frac{C_0(A) \cdot (C_0(B) + Cx)}{C_0(B) \cdot (C_0(A) - Cx)}$$

Пример такой автокаталитической реакции - реакция йодирования ацетона. Размерность константы скорости в данном случае определяется



исходя из уравнения и соответствует величине, обратной концентрации и времени, т.е. $\tau^{-1} \cdot C^{-1}$.

$$[k_2] = \frac{1}{\tau \cdot C} = \frac{\text{л}}{\text{мин} \cdot \text{моль}}$$

Для определения константы скорости можно применять разновидность интегрального метода - графический метод, основанный на том, что определяют такую функцию от концентрации, которая на графике зависимости ее от времени дает прямую линию. Для реакций первого порядка (I) такой функцией является $\lg C$ от времени; для реакций второго порядка (II) – $1/C$ (при равных начальных концентраций реагирующих веществ $C_{o(A)} = C_{o(B)}$); для реакций третьего порядка (III) – $1/C^2$, что вытекает из кинетических уравнений.

По наклону полученной прямой на таком графике вычисляют константу скорости реакции k .

Для автокаталитических реакций 2-го порядка:

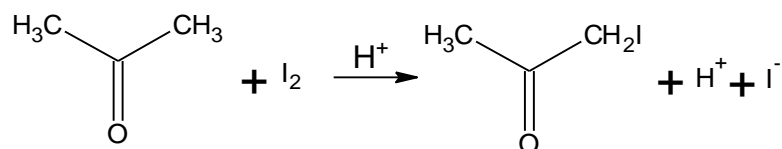
$$f(\tau) = \frac{1}{C_o(B) + C_o(A)} \ln \frac{C_o(A) \cdot (C_o(B) + Cx)}{C_o(B) \cdot (C_o(A) - Cx)} = k\tau$$

тангенс угла наклона характеризует константу скорости. Интегральные методы определяют суммарный временной порядок реакции, а не истинный, т.к. обрабатываются результаты только одного опыта.



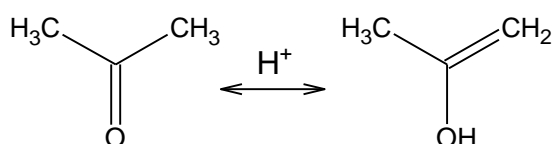
Реакция йодирования ацетона

Объектом исследования является реакция йодирования ацетона, которая протекает по уравнению

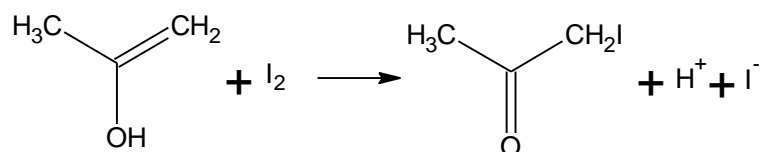


Процесс является автокаталитическим, так как ускоряется одним из продуктов реакции (ионами водорода), и протекает в две стадии:

обратимая реакция енолизации ацетона



взаимодействие йода с енольной формой



Первая стадия идет медленно, вторая - быстро и практически до конца. Следовательно, скорость процесса определяется скоростью енолизации ацетона, которая пропорциональна концентрации ионов водорода и ацетона, но не зависит от концентрации йода. Поэтому константа скорости может быть рассчитана по уравнению:

$$-\frac{dc}{d\tau} = k(C_0^{ay} - C_X) \cdot (C_0^{H^+} + C_X)$$

$$k = \frac{1}{\tau(C_0^{ay} + C_0^{H^+})} \ln \frac{C_0^{ay}(C_0^{H^+} + C_X)}{C_0^{H^+}(C_0^{ay} - C_X)}$$



Экспериментальная часть

Материалы и оборудование

1. Термостат;
2. 0,1н раствора йода в 4% KI;
3. 1 М раствор соляной кислоты;
4. Раствор ацетона 20%;
5. Фотометр «Эксперт-003» (светофильтр с длиной волны $\lambda=470$ нм);
6. Мерные колбы 100 см³;
7. Пипетки 10 см³.

Порядок выполнения работы

Подготовить реагенты для проведения реакции при 40 °С, для этого в мерную колбу (100 см³) налить 10 мл 0,1н раствора йода в 4% KI добавить 10 мл 1 М HCl и долить дистиллированной водой до объема ниже метки на 5-6 см по длине узкого горлышка колбы (колба с рабочим раствором). Колбу с рабочим раствором, закрытую пробкой, и другую колбу с дистиллированной водой погрузить в термостат на 15-20 мин.

Исследовать кинетику реакции йодирования ацетона при комнатной температуре, для этого в мерную колбу (100 см³) налить 10 мл 0,1 н раствора йода в 4% KI добавить 10 мл 1 М HCl и долить дистиллированной водой до объема ниже метки на 5-6 см по длине узкого горлышка колбы. Добавить 10 мл ацетона. Момент вливания ацетона отметить по секундомеру. После вливания ацетона объем раствора в колбе быстро довести до метки дистиллированной водой при необходимости. За время



начало реакции ($\tau=0$) принять время вливания ацетона в реакционную смесь.

Аналогично исследовать кинетику реакции йодирования ацетона при 40 °С, для этого в мерную колбу с рабочим раствором добавить 10 мл ацетона. Момент вливания ацетона отметить по секундомеру. После вливания ацетона объем раствора в колбе быстро довести до метки термостатированной дистиллированной водой. За время начало реакции ($\tau=0$) принять время вливания ацетона в реакционную смесь. В течение всего времени анализа реакционную смесь термостатируют.

Контроль прохождения реакции ведут по уменьшению концентрации свободного йода в растворе с использованием фотометра «Эксперт-003». Для этого проводят фотометрирование реакционной смеси каждые 6 минут для раствора при комнатной температуре, и каждые 3 минуты для раствора, находящегося в термостате.

Результаты измерений и расчетов заносят в таблицу.

| № | Время от начала реакции τ , мин | Оптическая плотность раствор, А | Текущая молярная концентрация йода, моль/л, $C_{I_2}^{текущ.}$ | Кол-во прореагировавшего вещества C_X , моль/л |
|--|--------------------------------------|---------------------------------|--|--|
| Опыт при комнатной температуре ($T=\dots K$) | | | | |
| 1 | 6 | | | |
| 2 | 12 | | | |
| 3 | 18 | | | |
| 4... | 24 | | | |
| Опыт при нагревании ($T=\dots K$) | | | | |
| 1 | 6 | | | |
| 2 | 9 | | | |
| 3 | 12 | | | |
| 4... | 15 | | | |



Проводят расчет начальных концентраций ацетона, йода и ионов водорода. Так как участвующие в реакции ионы однозарядны, то нормальность рабочего раствора будет совпадать с молярностью, поэтому для определения начальных концентраций ацетона и ионов водорода в моль/л можно воспользоваться следующими формулами:

$$C_0^{ac} = \frac{\rho_{ac} \cdot V_{ac} \cdot \omega(\%) \cdot 10}{M_{ac} \cdot V_{раствора}}, \text{ где}$$

C_0^{ac} – начальная концентрация ацетона, моль/дм³;

V_{ac} – объем аликвотной части ацетона, взятой для проведения реакции, см³;

ρ_{ac} – плотность аликвотной части ацетона, г/см³;

$\omega(\%)$ – массовая доля аликвотной части ацетона, %;

M_{ac} – молярная масса ацетона, г/моль;

$V_{раствора}$ – объем мерной колбы, см³;

10 – переводной коэффициент, см³/(дм³ %).

$$C_0^{H^+} = \frac{C_{HCl} \cdot V_{HCl}}{V_{раствора}}, \text{ где}$$

$C_0^{H^+}$ – начальная концентрация ионов водорода, моль/дм³;

V_{HCl} – объем аликвотной части соляной кислоты, взятой для проведения реакции, см³;

C_{HCl} – концентрация аликвотной части соляной кислоты, моль/дм³;

$V_{раствора}$ – объем мерной колбы, см³;



$$C_0^{I_2} = \frac{C_{M_{I_2}} \cdot V_{I_2}}{V_{\text{раствора}}}, \text{ где}$$

$C_0^{I_2}$ – начальная концентрация йода, моль/дм³;

V_{I_2} – объем аликвотной части йода, взятой для проведения реакции, см³;

$C_{M_{I_2}}$ – молярная концентрация аликвотной части йода, моль/дм³;

$V_{\text{раствора}}$ – объем мерной колбы, см³;

Расчет текущей молярной концентрации йода в растворе C находят по градуировочному графику зависимости оптической плотности от концентрации йода (приложение 8).

Расчет концентрации прореагировавшего вещества C_x , моль/л проводят по следующему выражению:

$$C_x = C_0^{I_2} - C_{I_2}^{\text{текущ.}}$$

Определив значения C_{X_i} для каждого измерения, вычисляют текущую концентрацию реагирующих веществ для каждого из фиксированных моментов времени:

$$C_i^{a_{\text{ц}}} = C_0^{a_{\text{ц}}} - C_{X_i}$$

$$C_i^{H^+} = C_0^{H^+} + C_{X_i}$$

Для точного определения константы скорости используют графический метод. Для этого строят графическую зависимость $f(C)$ от τ .

$$f(C) = \frac{1}{(C_0^{a_{\text{ц}}} - C_0^{H^+})} \ln \frac{C_0^{a_{\text{ц}}} \cdot C_i^{H^+}}{C_0^{H^+} \cdot C_i^{a_{\text{ц}}}}$$

Обработывают экспериментальные данные уравнением прямой и определяют константу скорости, как тангенс угла наклона.



Проводят заполнение таблицы:

| Время от начала реакции τ , с | Концентрация прореагировавшего вещества C_X , моль/л $C_X = C_0^{I_2} - C_{I_2}^{текущ.}$ | Текущая концентрация | | f(C) |
|------------------------------------|--|--|--|------|
| | | протонов, $C_i^{H^+}$, моль/л $C_i^{H^+} = C_0^{H^+} + C_{X_i}$ | ацетона, C_i^{ac} , моль/л $C_i^{ac} = C_0^{ac} - C_{X_i}$ | |
| 3 | | | | |
| 6 | | | | |
| 9 | | | | |
| 12 | | | | |
| ... | | | | |

11. Аналогичные расчеты следует провести для данных, полученных при нагревании реакционной смеси.

12. Вычисление константы скорости для каждого опыта (кроме первого) и средней константы скорости проводят по формуле, подставляя время τ и C_X .

$$k = \frac{1}{\tau_i (C_0^{ac} - C_0^{H^+})} \ln \frac{C_0^{ac} (C_0^{H^+} + C_{X_i})}{C_0^{H^+} (C_0^{ac} - C_{X_i})} = \frac{1}{\tau_i (C_0^{ac} - C_0^{H^+})} \ln \frac{C_0^{ac} \cdot C_i^{H^+}}{C_0^{H^+} \cdot C_i^{ac}}$$

Сравнивают константу полученную графическим методом с $k_{ср}$.

13. Используя данные двух опытов рассчитывают температурный коэффициент и энергию активации E_a .

$$k_2 = k_1 \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

где:

k_2 – константа скорости при температуре T_2 ;



k_1 – константа скорости при температуре T_1 ;

γ – температурный коэффициент.

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \left(\ln \frac{k_2}{k_1} \right)$$

где:

E_a – энергия активации;

k_2 – константа скорости при температуре T_2 ;

k_1 – константа скорости при температуре T_1 ;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К).

14. Делают вывод по работе.

Контрольные вопросы

1. Дайте определение следующим понятиям: гомогенные и гетерогенные процессы, скорость химического процесса, константа скорости, порядок реакции, молекулярность.

2. Укажите различные способы определения порядка реакции.

3. Какова зависимость скорости реакции от температуры? Понятие энергии активации.

4. Зависят ли энергия активации и A (предэкспонента в уравнении Аррениуса) от температуры?

4. Каким методом контролируется скорость реакции в растворах?

5. Почему скорость реакции йодирования ацетона не зависит от концентрации йода?

6. Почему реакцию йодирования ацетона можно назвать автокаталитической?



ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРЯДКОВ РЕАКЦИИ ПО РЕАГЕНТАМ

Цель: определить экспериментальным путем частные порядки по реагентам.

Теоретические сведения

В химической кинетике все реакции разделяют по механизму протекания на два класса: простые и сложные.

Простой (элементарной) называется реакция, в которой превращение исходных веществ в продукты осуществляется без образования промежуточных веществ, т. е. в одну стадию. По числу молекул (или ионов в растворах электролитов), одновременно участвующих в химическом превращении, простые реакции подразделяются на мономолекулярные, бимолекулярные и тримолекулярные.

Сложные реакции (они составляют подавляющее большинство) осуществляются в несколько стадий (состоят из ряда простых реакций).

При изучении кинетики сложных реакций, включающих несколько элементарных стадий, используют *принцип независимости химических реакций: если в системе протекает несколько простых реакций, то каждая из них подчиняется основному постулату химической кинетики независимо от других реакций.*

Сложные реакции подразделяются на обратимые, последовательные, параллельные, цепные, сопряженные и др.



В кинетическое уравнение реакции входит порядок реакции. Различают кинетический порядок по отдельному реагенту и общий кинетический порядок реакции.

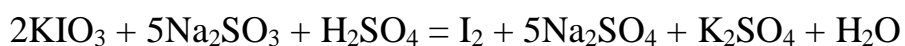
В сложных (многостадийных) реакциях закон действующих масс применяется к каждой отдельной простой (элементарной) стадии. Таким образом, сложная реакция описывается системой кинетических уравнений для простых реакций, составляющих сложную. Однако во многих случаях для сложной реакции можно формально применять закон действующих масс также как и для простых реакций.

Так, если реакция: $aA + bB = \text{продукты}$ — сложная, то ее кинетическое уравнение имеет вид:

$$v = k \cdot [A]^{n_1} [B]^{n_2}$$

где n_1 и n_2 — целые или дробные числа, определяемые экспериментально.

Зависимость скорости реакции от концентрации веществ можно изучить на примере взаимодействия йодата калия с сульфитом натрия в кислой среде при различных концентрациях. Химическая реакция может быть выражена суммарным уравнением:



Реакция сопровождается выделением йода, появление которого обнаруживается визуально. Время течения реакции определяется по секундомеру от сливания растворов реагентов до момента выделения свободного йода (появление красно-коричневой окраски). Скорость реакции в этом случае примем обратной времени:

$$r = \frac{1}{\tau}, \text{ где}$$

r — скорость реакции, с^{-1}

τ — время прохождения реакции, с



Экспериментальная часть

Приборы и материалы

1. секундомер
2. раствор йодата калия 0,01 М
3. раствор сульфита натрия 0,01 М
4. подкисленный раствор сульфита натрия 0,01 М
5. подкисленный раствор йодата калия 0,01 М
6. магнитная мешалка
7. мерные цилиндры

Порядок выполнения работы

Определение порядка реакции по KIO_3

В стакан с помощью мерного цилиндра налейте указанные в таблице количества раствора йодата калия KIO_3 и воды (строка 1) и поставьте на магнитную мешалку; в другой стакан налейте 20 мл подкисленного раствора сульфита натрия Na_2SO_3 .

Слейте содержимое стаканов, включите секундомер. Отсчет времени продолжайте до появления красно-коричневой окраски в растворе.

Проделайте то же самое с другими объемами йодата калия в соответствии с таблицей. Полученные данные внесите в таблицу 2.1.

Рассчитайте скорость реакции в каждом отдельном случае и постройте график зависимости скорости r (ось ординат) от концентрации KIO_3 (C) (ось абсцисс).

$$r = \frac{1}{\tau}$$



Таблица 2.1. Определение порядка реакции по KIO_3

| № опыта | Объем, мл | | | Относительная концентрация KIO_3 $c = \frac{a}{a + b + v}$ | Время, $\tau, \text{с}$ | Скорость реакции, $r = \frac{1}{\tau}, \text{с}^{-1}$ |
|---------|------------------------|----------------------|---|--|-------------------------|--|
| | Раствор KIO_3 | H_2O | Подкисленный раствор Na_2SO_3 | | | |
| | а | б | в | | | |
| 1 | 30 | 0 | 20 | | | |
| 2 | 20 | 10 | 20 | | | |
| 3 | 15 | 15 | 20 | | | |
| 4 | 10 | 20 | 20 | | | |
| 5 | 7 | 23 | 20 | | | |

Если полученная зависимость окажется нелинейной, постройте график зависимости $-\ln r$ от $-\ln C$. На основании уравнения прямой определите порядок реакции (тангенс угла наклона). Сделайте вывод о порядке реакции по йодату калия.

Определение порядка реакции по Na_2SO_3 .

В стакан с помощью мерного цилиндра налейте указанные в таблице количества раствора сульфита натрия Na_2SO_3 и воды (строка 1) и поставьте на магнитную мешалку; в другой стакан налейте 20 мл подкисленного раствора йодата калия KIO_3 .

Слейте содержимое стаканов, включите секундомер. Отсчет времени продолжайте до появления красно-коричневой окраски в растворе.

Проделайте то же самое с другими объемами сульфита натрия в соответствии с таблицей. Полученные данные внесите в таблицу 2.2.



Таблица 2.2. Определение порядка реакции по Na_2SO_3

| № опыта | Объем, мл | | | Относительная концентрация Na_2SO_3 $c = \frac{a}{a + b + v}$ | Время, $\tau, \text{с}$ | Скорость реакции, $r = \frac{1}{\tau}, \text{с}^{-1}$ |
|---------|----------------------------------|----------------------|-------------------------------------|--|-------------------------|--|
| | Раствор Na_2SO_3 | H_2O | Подкисленный раствор KIO_3 | | | |
| | а | б | в | | | |
| 1 | 30 | 0 | 20 | | | |
| 2 | 20 | 10 | 20 | | | |
| 3 | 15 | 15 | 20 | | | |
| 4 | 10 | 20 | 20 | | | |
| 5 | 5 | 25 | 20 | | | |

Рассчитайте скорость реакции в каждом отдельном случае и постройте график зависимости скорости r (ось ординат) от концентрации Na_2SO_3 (C) (ось абсцисс).

Постройте график зависимости $-\ln r$ от $-\ln C$. На основании уравнения прямой определите порядок реакции (тангенс угла наклона). Определите порядок реакции по Na_2SO_3 .

Сделайте вывод по работе

Контрольные вопросы

1. Какие реакции называются сложными, а какие простыми?
2. Что такое скорость реакции, константа скорости, порядок реакции?
3. Как провести определение порядка реакции по реагентам?

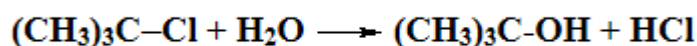


ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВАЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ ГИДРОЛИЗА ТРЕТ- БУТИЛХЛОРИДА В ВОДНО-АЦЕТОНОВОЙ СМЕСИ

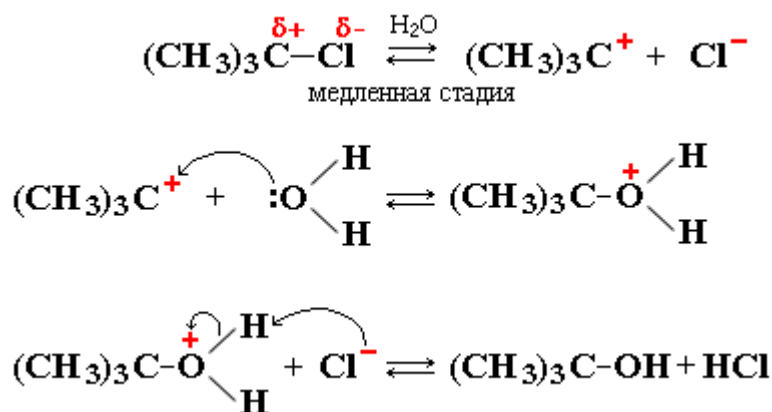
Цель работы: определить активационные параметры (ΔS^\ddagger и ΔH^\ddagger) реакции гидролиза трет-бутилхлорида.

Теоретические сведения

Гидролиз трет-бутилхлорида протекает по механизму мономолекулярного нуклеофильного замещения (SN_1).



Стадии процесса:



Скорость – определяющей стадией этой реакции является стадия гетеролиза субстрата, активационные параметры которой определяются в данной работе. С целью гомогенизации системы в качестве реакционной среды используют водно-ацетоновую смесь.

Активационные параметры определяют из зависимости константы скорости реакции от температуры в соответствии с уравнением Аррениуса.



$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Логарифмическая форма записи уравнения Аррениуса:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

где k — константа скорости реакции,

A — предэкспоненциальный множитель, эмпирическая постоянная, отвечающая константе скорости при бесконечно большой температуре

R — молярная газовая постоянная ($8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$),

T — температура (К),

E_a — энергия активации.

Для определения предэкспоненциального множителя A и энергии активации E_a исследуют кинетику реакции гидролиза трет-бутилхлорида при двух разных температурах и определяют константу скорости при этих температурах.

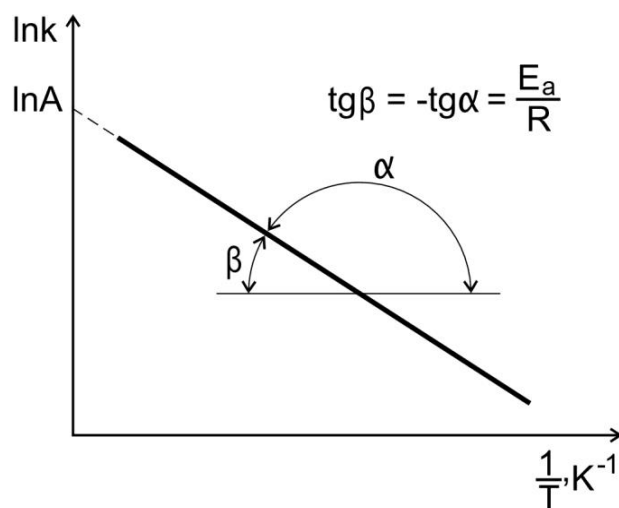


Рисунок 3.1. Графическое определение предэкспоненциального множителя A и энергии активации E_a

По графику зависимости логарифма константы скорости ($\ln k$) от обратной температуры ($1/T$) определяют значения предэкспоненциального множителя A и энергию активации.



Энтропию и энтальпию активации рассчитывают из выражений:

$$\Delta H^\ddagger = E_A - RT$$

$$\Delta S^\ddagger = R \cdot \ln A - 253,27$$

На основе анализа значений активационных параметров делают выводы относительно характера скорости – определяющей стадии.

О глубине протекания реакции во времени судят по количеству выделяющегося хлороводорода. Для определения последнего используют метод внутреннего титрования.

Метод внутреннего титрования относится к группе статических кинетических методов. Определение концентрации компонента происходит непосредственно в реакционной смеси. В реакционный сосуд, содержащий индикатор, добавляется аликвотная часть титрующего раствора ($V_{\text{шт}}$) и замечается время изменения окраски индикатора, т.е. время достижения точки эквивалентности (τ). При этом количество эквивалентов добавленного титрующего раствора равно количеству эквивалентов титруемого компонента, выделившегося в результате реакции к данному моменту времени. Таким образом, получается зависимость содержания одного из компонентов реакционной смеси от времени, подлежащая математической обработке для нахождения константы скорости реакции.



Экспериментальная часть

Материалы и оборудование

1. Раствор №1 - 0,1М раствор трет-бутилхлорида в абсолютном ацетоне
2. Раствор №2 - 0,03 М раствор КОН в водно-ацетоновой смеси (40% ацетона по объему)
3. Раствор №3 - водно-ацетоновая смесь (40% ацетона по объему)
4. Пробирки со шлифом – 6 штук,
5. пробирки с резиновыми пробками – 6 штук,
6. Градуированные пипетки на 10 мл,
7. Термостат,
8. Секундомер.

Порядок выполнения работы

1. Готовят в шести пробирках водно-ацетоновые растворы КОН различной концентрации, сливая в них следующие количества растворов №2 и №3. Во все пробирки добавляют 4 капли индикатора – фенолфталеина.

| № пробирки/ V раствора, мл | № 1 | № 2 | № 3 | № 4 | № 5 | № 6 |
|--|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 0,03 М КОН в ацетоне (раствор №2) | 1 | 2 | 3 | 4 | 5,5 | 7,5 |
| Водно-ацетоновая смесь (раствор №3) | 6,5 | 5,5 | 4,5 | 3,5 | 2 | 0 |

2. В 6 отдельных пробирок наливают по 2,5 мл раствора №1 (0,1М раствор трет-бутилхлорида в абсолютном ацетоне).



3. Все 12 пробирок термостатируют в течение 5 мин. После чего раствор трет-бутилхлорида вливают в пробирку № 1 и включают секундомер. Аналогичную процедуру проводят с интервалом в 30 секунд с содержимым пробирок № 2, №3 и т.д. Пробирки, находящиеся в термостате периодически встряхивают. Момент обесцвечивания раствора фиксируют по секундомеру. Время обесцвечивания соответствующее количеству HCl, эквивалентного количеству содержащегося в растворе КОН. Опыты проводят при 40⁰С и 60⁰С.

3. После проведения всех опытов все растворы сливают в органический слив.

4. По закону эквивалентов рассчитывают начальную концентрацию КОН.

$$C_{0(\text{KOH})} = C_{\text{исх}(\text{KOH})} \cdot V_{(\text{KOH})} / V_{\text{р-ра}}$$

5. Рассчитывают по закону эквивалентов начальную концентрацию трет-бутилхлорида.

$$C_{0(\text{t-butCl})} = C_{\text{исх}(\text{t-butCl})} \cdot V_{(\text{t-butCl})} / V_{\text{р-ра}}$$

6. Рассчитывают концентрации образующегося HCl в 1-6 опытах (в момент обесцвечивания раствора количество HCl эквивалентно количеству содержащегося в растворе КОН)

$$C_{0(\text{HCl})} = C_{0(\text{KOH})}$$

7. На основе концентрации HCl рассчитывают текущую концентрацию трет-бутилхлорида.

$$C_{\text{тек}(\text{t-butCl})} = C_{0(\text{t-butCl})} - C_{0(\text{HCl})}$$



Данные экспериментов заносят в таблицу:

| № | Время τ , мин | | $C_0(\text{кон})$, моль/л | $C_{o(t-\text{бутCl})}$ моль/л | $C_{\text{текущ}(t-\text{бутCl})}$ моль/л | $\frac{C_0}{C_{\text{текущ}}}$ | $\ln \frac{C_0}{C_{\text{текущ}}}$ |
|---|--------------------|--------|-------------------------------|-----------------------------------|--|--------------------------------|------------------------------------|
| | t=40°C | t=60°C | | | | | |
| 1 | | | | | | | |
| 2 | | | | | | | |
| 3 | | | | | | | |
| 4 | | | | | | | |
| 5 | | | | | | | |
| 6 | | | | | | | |

7. Учитывая, что реакция гидролиза трет-бутилхлорида протекает по механизму мономолекулярного нуклеофильного замещения (S_N1), определяют константы скорости при исследуемых температурах (40°C и 60°C). Строят график зависимости логарифма функции концентрации трет-бутилхлорида от времени τ . Определяют константу скорости реакции (тангенс угла наклона).

8. Аналогичные расчеты проводят для опыта с повышенной температурой.

9. Для нахождения предэкспоненциального множителя A и энергии активации E_a строят график зависимости логарифма константы скорости ($\ln k$) от обратной температуры ($1/T$).

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

По графику рассчитывают предэкспоненциальный множитель A (антилогарифм свободного члена уравнения) и энергию активации.

10. Определяют активационные параметры при $T=323\text{ K}$:

$$\Delta H^\ddagger = E_A - 323R$$

$$\Delta S^\ddagger = R \cdot \ln A - 253,27$$



11. Рассчитывают энергию активации по уравнению:

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \left(\ln \frac{k_2}{k_1} \right)$$

12. На основе значений активационных параметров делают обоснованные выводы относительно механизма реакции.

Контрольные вопросы:

1. Какова зависимость скорости реакции от температуры?
Уравнение Аррениуса и его параметры.
2. Теория активных столкновений
3. Теория активированного комплекса
4. Физический смысл энтропии и энтальпии активации
5. Использование энтропии и энтальпии для интерпретации механизмов реакций.
6. Сущность метода внутреннего титрования
7. В газовой фазе вещество А мономолекулярно превращается в вещество В. Константы скорости реакции при температурах 120 и 140 °С равны, соответственно, $1.806 \cdot 10^{-4}$ и $9.14 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Рассчитайте среднюю энтропию и теплоту активации в этом температурном интервале.



ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРЯДКА И КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

Цель работы: определить порядок и константу скорости реакции каталитического разложения пероксида водорода.

Теоретические сведения

Катализ – изменение скорости химической реакции в присутствии катализаторов. Катализ называют *положительным*, если скорость реакции увеличивается, и *отрицательным*, если скорость уменьшается. При *гомогенном катализе* реагенты и катализатор находятся в одной фазе, при *гетерогенном катализе* – в разных фазах.

Катализатор – вещество, участвующее в реакции и изменяющее ее скорость, но остающееся неизменным после того, как химическая реакция заканчивается. Катализатор, замедляющий реакцию, называют *ингибитором*. Биологические катализаторы белковой природы называют *ферментами*.

Механизм действия катализаторов состоит в том, что они образуют промежуточные соединения с исходными веществами и тем самым изменяют путь реакции, причем новый путь характеризуется другой высотой энергетического барьера, т.е. энергия активации изменяется по сравнению с некатализируемой реакцией (рисунок 4.1). В случае положительного катализа она уменьшается, а отрицательного – увеличивается.



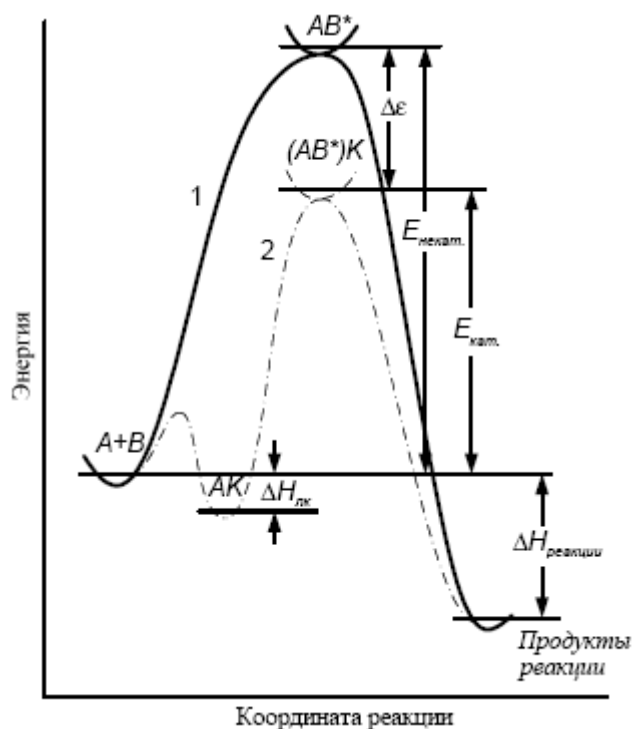


Рисунок 4.1. Энергетические профили гомогенной реакции: сплошная кривая соответствует реакции без катализатора, пунктирная – каталитической реакции. Тепловой эффект каталитической реакции – такой же, как и в отсутствие катализатора

В приложении 7 можно ознакомиться с некоторыми значениями энергии активации реакций разложения в отсутствии или присутствии катализатора.

Если изменение энергии активации составляет $\Delta E = E_{\text{некат}} - E_{\text{кат}}$, а предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса при добавлении катализатора изменяется не сильно, то отношение констант скорости катализируемой и некатализируемой реакций будет примерно равно:

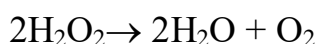
$$\frac{k_{\text{кат}}}{k_{\text{некат}}} \sim \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right)$$

Например, при $\Delta E \sim 40 \text{ кДжмоль}^{-1}$ и $T = 300 \text{ К}$, скорость реакции увеличится в $9 \cdot 10^6$ раз.



Так как изменение термодинамических функций в химических реакциях определяется только состоянием реагентов и продуктов и не зависит от промежуточных стадий (закон Гесса), то катализатор не может повлиять ни на тепловой эффект реакции, ни на энергию Гиббса, ни на константу равновесия (в случае обратимой реакции). В последнем случае катализатор изменяет лишь время достижения равновесного состояния, но не его термодинамические характеристики.

Пероксид водорода в водных растворах самопроизвольно разлагается по уравнению:



В присутствии катализатора (оксид марганца (IV) MnO_2 , ионов меди Cu^{2+}) скорость реакции значительно увеличивается, что дает возможность определять концентрации веществ во времени.

Поскольку один из продуктов реакции разложения H_2O_2 – газ, изучают кинетику этой реакции, измеряя не концентрацию H_2O_2 во времени, а объем выделившегося кислорода. Из уравнения реакции следует, что начальная концентрация H_2O_2 (C_0) пропорциональна объему кислорода V_∞

$$C_0 = aV_\infty$$

который выделится при полном разложении H_2O_2 .

Концентрация H_2O_2 к моменту времени τ (C_τ) пропорциональна ($V_\infty - V_\tau$).

$$C_\tau = a(V_\infty - V_\tau)$$

где V_τ , – объем кислорода, выделившегося к этому времени.

Измеряя изменение объема выделяющегося газа во времени можно исследовать кинетику разложения H_2O_2 .

При обработке полученных данных следует руководствоваться кинетическим уравнением:



$$-\frac{dC_{\varepsilon}}{d\tau} = kC_{\tau}^n$$

где n - порядок реакции по H_2O_2 .

Кинетику изучают на установке, изображенной на рисунке 4.2.

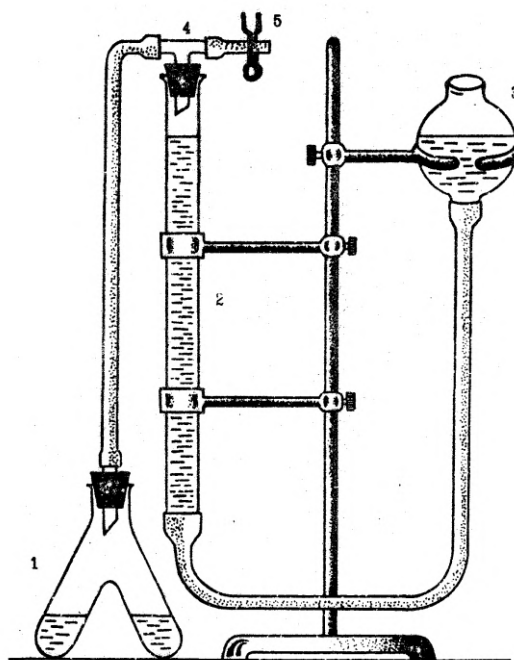


Рисунок 4.2. Схема установки для изучения скорости разложения газометрическим методом:

- 1 – реакционный сосуд;
- 2 – бюретка для измерения объема газа;
- 3 – уравнильный сосуд;
- 4 – трехходовой кран;
- 5 – зажим.

В реакционный сосуд 1, приливают определенный объем пероксида водорода известной концентрации и устанавливают на магнитную мешалку. С помощью уравнильного сосуда 3 устанавливают жидкость в бюретке 2 на нулевую отметку. В реакционную смесь всыпают навеску катализатора, закрывают сосуд и включают секундомер.



Каждое следующее измерение объема в момент τ производится при **одинаковых уровнях жидкости в бюретке и уравнительном сосуде**. В начале реакции, когда скорость процесса велика, измерения проводят через 1 минуту, затем интервалы времени могут быть увеличены до 2 -5 минут.

О прекращении реакции можно судить по практически неизменному уровню жидкости в бюретке 2. **(Уровни в бюретке и уравнительном сосуде должны быть одинаковы!)**

Объем кислорода V_{∞} , который выделяется при полном разложении H_2O_2 , может быть найден из уравнения реакции по закону эквивалентов, поскольку известно количество пероксида водорода в реакционном сосуде.



Экспериментальная часть

Материалы и оборудование

0,5 М раствор пероксида водорода

0,1 М раствор перманганата калия

2 М раствор серной кислоты

Навески оксида марганца (IV) (масса от 10 до 20 мг)

Магнитная мешалка

Установка для газометрического метода

Бюретка для титрования

Порядок выполнения работы

1. Определяют точную концентрацию пероксида водорода титрованием перманганатом калия (C_0), для этого в колбу для титрования наливают 2 мл пероксида водорода, добавляют 2 мл 2М раствора серной кислоты и примерно 20 мл воды. Титруют раствором KMnO_4 из бюретки 50 мл до появления устойчивой слабо-розовой окраски. При титровании происходит химическая реакция



Концентрацию перекиси рассчитывают по формуле:

$$C(1/2 \text{H}_2\text{O}_2) = C(1/5 \text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) / V_{\text{аликвоты}}, \text{ где}$$

$C(1/2\text{H}_2\text{O}_2)$ – нормальная концентрация перекиси, мольэкв/дм³;

$C(1/5 \text{KMnO}_4)$ – нормальная концентрация перманганата калия, мольэкв/дм³,

$V(\text{KMnO}_4)$ – объем перманганата калия, пошедший на титрование, мл,

$V_{\text{аликвоты}}$ – объём аликвоты, мл



2. В чистый реактор заливают 10 мл раствора пероксида водорода (диапазон концентраций 0,2-0,4 М, при необходимости исходный раствор разбавляют дистиллированной водой) и 10 мл дистиллированной воды.

3. Быстро всыпают первую навеску катализатора MnO_2 (0,01 г) и закрывают реакционный сосуд. Устанавливают уровень жидкости на 0 и включают секундомер.

4. Ведут отсчет времени и объема кислорода до тех пор, пока не прекратится выделение газа (V_∞).

Обработка результатов эксперимента

1 способ

1.1. Данные заносят в таблицу

| Время τ , сек | Объем кислорода, V_τ , мл | C (H ₂ O ₂), моль/л $C_\tau = a(V_\infty - V_\tau)$ | $\ln C(H_2O_2)$ | $1/C(H_2O_2)$ | $1/C^2(H_2O_2)$ |
|-----------------------|--------------------------------------|--|-----------------|---------------|-----------------|
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| ... | | | | | |

Примечание: расчет коэффициента пропорциональности (а) проводят по формуле

$$C_0 = aV_\infty$$

C_0 – начальная концентрация пероксида водорода в реакторе (!
Необходимо учесть разбавление в реакторе), моль/л;

V_∞ - объем кислорода, выделившийся в результате полного разложения пероксида водорода, мл

а – коэффициент пропорциональности.



1.2. Для определения порядка реакции и констант скорости строят 4 графика зависимости $C = f(\tau)$, $\ln C = f(\tau)$, $1/C = f(\tau)$ и $1/C^2 = f(\tau)$. Полученные зависимости обрабатывают линейной функцией и добавляют на график коэффициенты корреляции (R) и уравнение прямой. По графику с наибольшим коэффициентом корреляции находят константу скорости, как тангенсу угла наклона линейной регрессии.

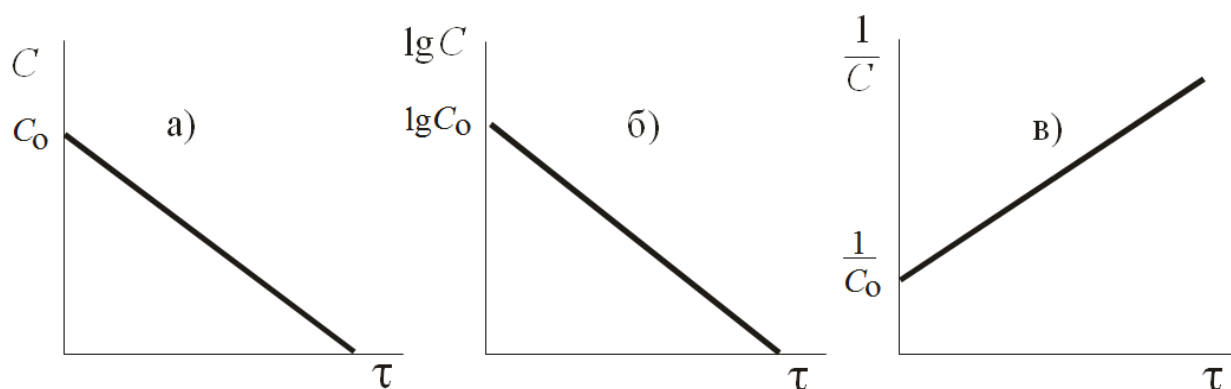


Рисунок 4.3. Изменение концентрации со временем в реакциях нулевого (а), первого (б) и второго (в) порядка

1.3. Аналогичные расчеты проводят для опытов с другими навесками катализатора.

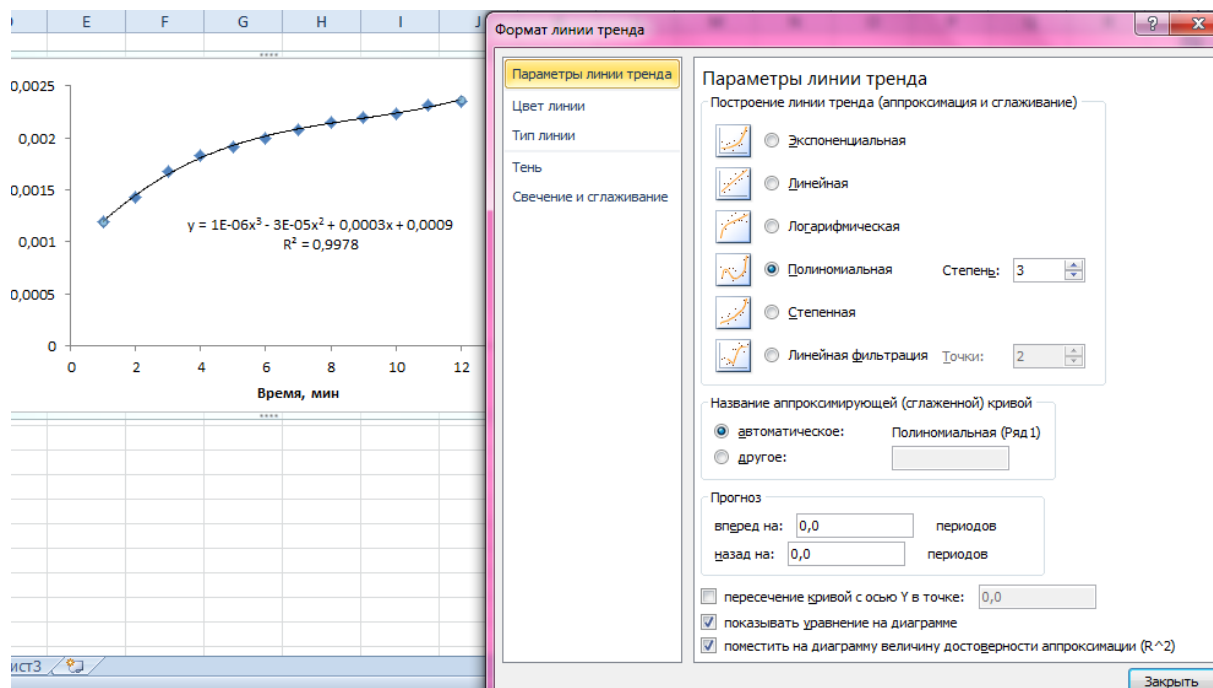
1.4. На основании полученных данных строят график зависимости константы скорости реакции от массы катализатора.

1.5. Делают вывод по работе. Указывают все экспериментально полученные параметры и их единицы измерения, способ их определения, соответствие или несоответствие литературным данным, если результаты несоответствуют литературным данным указывают возможную причину.



2 способ

2.1. Расчет скорости проводят графическим методом. Строят график зависимости текущей концентрации H_2O_2 от времени τ и обрабатывают полиномиальной функцией 3-ей степени.



2.2. Рассчитывают первую производную полученной функции (y'). Для расчета скорости реакции подставляют в уравнение первой производной время.



Данные заносят в таблицу

| Время, мин | Объем кислорода, V_τ , мл | С (H ₂ O ₂), моль/л $C_\tau = a(V_\infty - V_\tau)$ | Скорость разложения H ₂ O ₂ , в момент времени τ , $r = -\frac{dC_{H_2O_2}}{d\tau}$ | $\frac{1}{r}$ | $\frac{1}{C^2_{H_2O_2}}$ |
|---------------|--------------------------------------|--|---|---------------|--------------------------|
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |

Примечание: расчет коэффициента пропорциональности (а) проводят по формуле $C_0 = aV_\infty$

C_0 – начальная концентрация пероксида водорода в реакторе (! **Необходимо учесть разбавление в реакторе**), моль/л;

V_∞ - объем кислорода, выделившийся в результате полного разложения пероксида водорода, мл

a – коэффициент пропорциональности.

2.3. Для определения константы скорости строят график в координатах $1/r$ от $1/C^2$. Константу скорости выражают из уравнения $tg\alpha = k \cdot b$, где b – свободный член уравнения прямой.

2.4 Аналогичные расчеты проводят для опытов с другими навесками катализатора.

2.5 На основании полученных данных строят график зависимости константы скорости реакции от массы катализатора.

2.6 Делают вывод по работе



Контрольные вопросы

1) Дайте определение катализа и катализатора. На какие характеристики реакции, термодинамические или кинетические, влияет катализатор?

2) Назовите известные вам катализаторы разложения перекиси водорода. Являются ли эти катализаторы гомогенными или гетерогенными?

3) Каким образом скорость химических реакций (сложных и простых) зависит от концентраций участников реакций? Дайте определение порядка и молекулярности химической реакции.

4) Какие методы определения порядка вы использовали при обработки экспериментальных данных задачи? Какие вам известны другие способы определения указанного кинетического параметра.

5) Какие методы определения константы скорости вы использовали при обработки экспериментальных данных задачи? Какие вам известны другие способы определения указанного кинетического параметра.

6) Как связаны скорости разложения пероксида и выделения кислорода в реакции $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$?



ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №5. ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ МОЧЕВИНЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

Цель работы: Определить величину константы скорости и энергию активации реакции разложения мочевины в водном растворе.

Задачи

Снять зависимость электропроводности раствора от времени протекания реакции при заданной температуре;

Определить величину константы скорости реакции разложения мочевины в водном растворе при заданной температуре.

Рассчитать энергию активации данной реакции, воспользовавшись значениями константы скорости разложения при других температурах, полученными другими исследователями.

Теоретические сведения

Электролиты. Растворы электролитов

Различают две основные группы проводников электрического тока: проводники первого рода, электронная проводимость которых обусловлена электронами (например, металлы) и проводники второго рода, обладающие ионной проводимостью (электролиты). Таким образом, электролиты – это вещества, обладающие ионной проводимостью.

Согласно теории Аррениуса электролиты при растворении распадаются (диссоциируют) на положительно и отрицательно заряженные ионы. Причина процесса диссоциации заключается во взаимодействии молекул растворяемого вещества и растворителя.



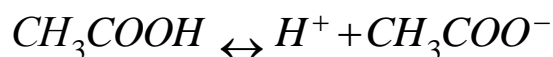
Электролиты при растворении могут диссоциировать на ионы полностью или частично. Для характеристики полноты диссоциации электролита Аррениус ввел понятие *степени диссоциации* (α).

Степень диссоциации (α) – отношение числа молекул электролита, распавшихся на ионы, к первоначальному числу его молекул в растворе.

Сильные электролиты в растворах диссоциируют практически нацело ($\alpha \approx 1$). Слабые электролиты диссоциируют частично, и в растворе устанавливается динамическое равновесие между ионами и недиссоциированными молекулами. Степень диссоциации электролита в растворе зависит от его природы, концентрации, природы растворителя, температуры и присутствия посторонних электролитов.

Константа и степень диссоциации слабого электролита

Константу равновесия (константу диссоциации), выраженную через активность молекул и ионов, обозначают через K_a . Поскольку для слабого электролита вместо активности можно употреблять концентрацию, константу диссоциации будем писать как K_c . Например, уксусная кислота – слабый электролит, диссоциирующий по схеме:



Константа диссоциации K_c выражается через концентрации следующим образом:

$$K_c = \frac{[H^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

Обозначим исходную концентрацию молекул через C . Тогда концентрация распавшихся на ионы молекул будет равна $C \cdot \alpha$, где α – степень электролитической диссоциации (в долях от единицы). В выражении константы диссоциации все концентрации равновесные.



Равновесную концентрацию молекул можно получить как разность исходной и истраченной концентраций:

$$C - C \cdot \alpha = C(1 - \alpha)$$

Поскольку одна молекула кислоты при распаде образует один катион и один анион, то равновесные концентрации ионов обоих сортов равны $C \cdot \alpha$.

После соответствующих подстановок уравнение приобретает форму, называемую законом разведения или **законом разведения Оствальда**:

$$K_c = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot C$$

С разбавлением уменьшается концентрация (C), но степень диссоциации (α) увеличивается, а константа диссоциации (K_c) остается постоянной величиной.

Приведенный выше вывод закона разведения относится к случаю, когда молекула электролита диссоциирует на два иона (бинарный электролит). В более общем случае для электролита $M_m N_n$, диссоциирующего по схеме



закон разведения может быть записан в следующей форме:

$$K_c = m^m \cdot n^n \cdot \frac{\alpha^{(m+n)}}{1 - \alpha} \cdot C^{(m+n-1)}$$

Электропроводность

Электропроводность — это способность металлов, полупроводников, растворов, расплавов проводить электрический ток. Электропроводность растворов и расплавов принципиально отличается от электропроводности металлов и полупроводников видом носителей тока: в



металлах – это электроны, в полупроводниках – электроны и дырки, а в растворах и расплавах – ионы.

Электропроводность измеряется количеством электричества q , прошедшего через поперечное сечение проводника тока за одну секунду (1 с) при разности потенциалов ΔE , равной 1 В.

Налагая эти условия на известные соотношения теории электричества

$$q = I \cdot t = \frac{\Delta E}{R} t$$

получаем, что

$$q = I = \frac{1}{R}$$

Это означает, что электропроводность равна обратной величине сопротивления R .

Сопротивление прямо пропорционально длине материала и обратно пропорционально площади поперечного сечения:

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S}$$

ρ – удельное сопротивление, коэффициент пропорциональности;

R – сопротивление;

S – площадь поперечного сечения.

Удельная электропроводность (χ) – величина обратная удельному сопротивлению. Единицу измерения удельной электропроводности можно получить из соотношения:

$$\chi = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{S \cdot R}.$$



Если подставить сопротивление (R) в Ом, длину (l) в метрах, а площадь (S) в м², то единица измерения χ выразится как Ом⁻¹м⁻¹=См/м, где См – единицы измерения электропроводности (Сименс).

Удельной электропроводностью системы называется электропроводность раствора или расплава, заключенного между двумя параллельными электродами, расстояние между которыми $L = 1$ м, а поверхность каждого $S = 1\text{м}^2$. Если удельную электропроводность доложить на сопротивление, получим

$$\chi R = \frac{l}{S} = \gamma$$

где γ – постоянная электродного сосуда. Постоянная сосуда γ не может быть получена с достаточной точностью из геометрии системы уже потому, что видимая поверхность электрода может быть во много раз меньше истинной. Поэтому γ получают из данных по электропроводности.

Другая форма выражения электропроводности называется эквивалентной электропроводностью λ .

Эквивалентной электропроводностью (λ) называется электропроводность такого объема раствора, в котором содержится один эквивалент растворенного вещества. Единицы измерения эквивалентной электропроводности – Ом⁻¹м²моль⁻¹

Связь χ и λ передается формулой:

$$\lambda = \frac{\chi}{C_H}$$

где C_H - нормальная концентрация.



На электропроводность растворов и расплавов влияют два основных фактора: концентрация носителей тока (ионов) и скорость их движения к электродам.

Концентрация ионов слабого электролита всегда невелика и определяется равновесием, которое наступает при выравнивании скоростей диссоциации и моляризации. В растворах сильных электролитов ионов всегда много ($\alpha \approx 1$), но они "скованы" межионным взаимодействием: каждый ион окружен "ионной атмосферой", состоящей из ионов противоположного знака.

Ионы разного вида имеют различную скорость движения потому, что они отличаются своей природой (качественным и количественным составом, зарядом). На скорость движений (u) ионов к электродам влияют, кроме того, другие причины. Одна из них – температура. С повышением температуры уменьшается степень сольватации (гидратации) ионов, и скорость их перемещения, а следовательно, и электропроводность возрастает

Температурный коэффициент электропроводности:

$$\frac{d\chi}{dT} > 0$$

Другая причина, влияющая на скорость ионов, – действие электрического поля. Скорость движения ионов прямо пропорциональна градиенту электрического потенциала $\Delta E/l$.

Абсолютная скорость U (размерность $V^{-1}m^2Om^{-1}$) выражается уравнением

$$U = \frac{v}{\Delta E / l}$$

При умножении абсолютной скорости ионов определенного вида на постоянную величину, называемую числом Фарадея ($F=96495$ Кл моль⁻¹), получаем подвижность этого сорта ионов:



$$\lambda_+ = U_+ \cdot F$$

$$\lambda_- = U_- \cdot F$$

λ_+ – подвижность для катионов

λ_- – подвижность для анионов

Подвижности (иначе называемые ионными эквивалентными электропроводностями) имеют те же единицы измерения, что и эквивалентная электропроводность (λ) $\text{Ом}^{-1}\text{м}^2\text{моль}^{-1}$.

Поскольку электрический ток переносится катионами и анионами, то

$$\lambda_\infty = \lambda_+ + \lambda_-$$

λ_∞ – предельная электропроводность

Данное уравнение, называемое **законом Кольрауша**, справедливо только при полной диссоциации молекул слабого электролита на ионы, которая становится возможной при бесконечно большом разбавлении электролита (λ_∞ называется предельной электропроводностью).

В более общем случае

$$\lambda = \alpha(\lambda_+ + \lambda_-)$$

При бесконечном разведении степень диссоциации $\alpha \approx 1$ и $\lambda = \lambda_\infty$.

Зная предельную и эквивалентную электропроводности можно рассчитать степень диссоциации (α) из экспериментальных данных:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$$

λ_+ и λ_- можно найти в справочных таблицах.

Для сильных электролитов уравнение принимает такой вид:

$$\lambda = f(\lambda_+ + \lambda_-)$$

где f – *коэффициент электропроводности*, который показывает, какую долю максимальной электропроводности, соответствующей



отсутствию межионных взаимодействий, составляет электропроводность при данной концентрации электролита.

Зависимость электропроводности от концентрации электролита носит сложный характер (рисунок 5.1). В случае слабых электролитов (CH_3COOH) максимум выражен слабо. С увеличением концентрации удельная электропроводность (χ) сначала возрастает за счет внесения в раствор все новых и новых ионов (восходящая ветвь кривой), но одновременно уменьшается степень диссоциации (α) вследствие сдвига равновесия в сторону моляризации, и, начиная с определенной концентрации, этот фактор становится решающим: χ уменьшается (нисходящая ветвь кривой). В случае сильных электролитов максимум выражен более резко. Спад χ в области высоких концентрации объясняется усилением межионного взаимодействия (KOH , KCl).

На рисунке 5.2 показано изменение эквивалентной электропроводности с ростом концентрации.

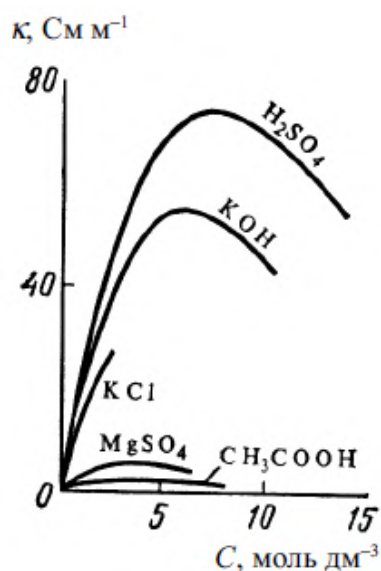


Рисунок 5.1. Зависимость удельной электропроводности χ слабых и сильных электролитов от концентрации в растворе

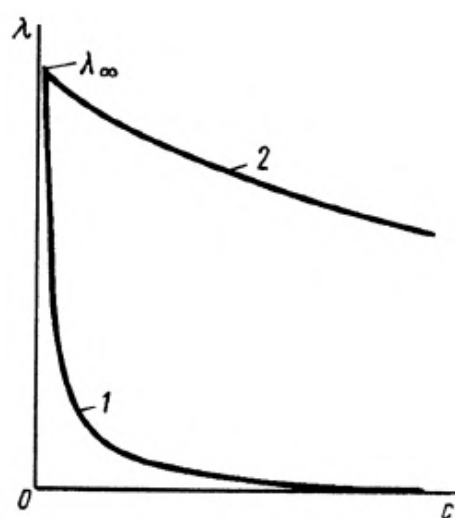
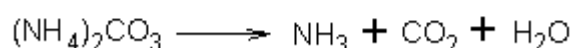
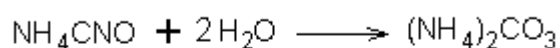
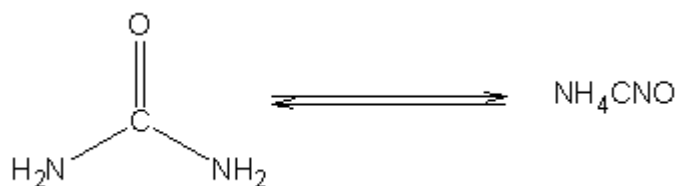


Рисунок 5.2. Зависимость эквивалентной электропроводности λ раствора для слабых (1) и сильных (2) электролитов от их концентрации



Реакция разложения мочевины

Результаты многочисленных исследований реакции разложения мочевины указывают на то, что первым этапом разложения мочевины в водных растворах является ее изомеризация – превращение в цианат аммония с последующим переходом из цианата в карбонат и далее – в аммиак и угольную кислоту:



Реакция превращения цианата в карбонат протекает практически необратимо. Такого рода разложение с заметной скоростью происходит лишь в водных растворах и при повышенных температурах (50 °C и более), причем протекает по мономолекулярному механизму. В ходе реакции водный раствор органического вещества $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ с ковалентными связями превращается в раствор, диссоциирующей на ионы соли NH_4CNO , поэтому электропроводность его со временем растет. Это дает возможность измерять скорость реакции, так как приращение электропроводности можно считать пропорциональным концентрации конечного продукта. Влиянием присутствия переменного количества мочевины можно пренебречь.



Исследуемая реакция является реакцией первого порядка, поэтому расчет константы скорости реакции ведется по уравнению:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C_0 - C_x}$$

где C_0 – начальная концентрация мочевины;

C_x – концентрация мочевины, прореагировавшей к данному моменту времени;

$(C_0 - C_x)$ - концентрация мочевины, не прореагировавшей к данному моменту времени;

τ – время данного замера от начала реакции.

Принимаем, что увеличение электропроводности во времени пропорционально концентрации образовавшегося карбоната или количеству прореагировавшей мочевины.

Если $C_0 = \text{const}(L_\infty - L_0)$ и $(C_0 - x) = \text{const}(L_\infty - L_0) - \text{const}(L_\tau - L_0)$

Таким образом, расчеты можно проводить по уравнению

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{(L_\infty - L_0)}{(L_\infty - L_\tau)}$$

L_0 – электропроводность раствора в момент начала реакции;

L_τ – электропроводность в данный момент времени τ ;

L_∞ - электропроводность, соответствующая последнему измерению, когда процесс разложения мочевины полностью закончен.

Величину L_0 непосредственно экспериментально определить не удастся, т. к. от начала реакции до первого измерения проходит некоторое время. Поэтому, величину L_0 находят экстраполяцией, для чего строят график в координатах $\ln(L_\infty - L_\tau)$ от τ , и затем вычисляют L_0 (рисунок 5.3).



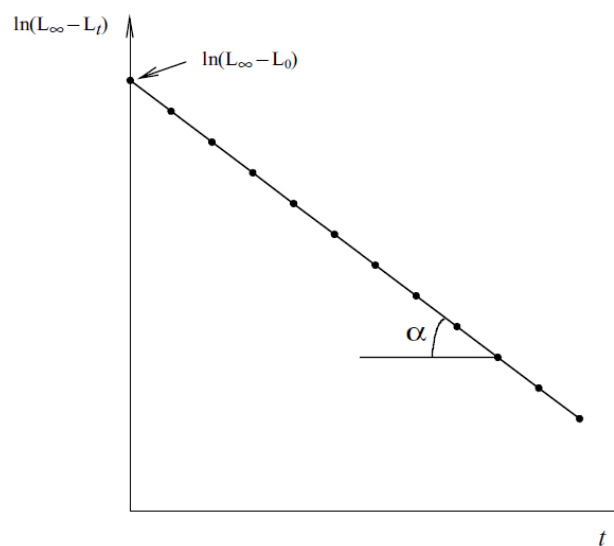


Рисунок 5.3. Определение электропроводность раствора в момент начала реакции (L_0) графическим путем.



Экспериментальная часть

Материалы и оборудование

1. Учебно-лабораторный комплекс «Химия» в следующей комплектации: центральный контроллер; модуль «Электрохимия» в комплекте с электродами для измерения электропроводности; модуль «Термостат» в комплекте со стаканчиком (на 150 см³), мешалкой и датчиком температуры;
2. Мочевина,
3. Аналитические весы.

Порядок выполнения работы

1. Термостат наполняют дистиллированной водой (примерно 100 см³) и устанавливают в него стаканчик с 100 см³ дистиллированной воды (уровень воды в термостате должен быть выше уровня рабочего раствора в стакане). Термостат закрывают крышкой и устанавливают электроды для измерения электропроводности и термодатчик. Электроды в стакане устанавливаются так, чтобы они были ниже уровня раствора на 0,5-1 см.

2. В окне программы УЛК «Химия» установить следующие параметры:

В разделе «Измерительные каналы» установить 2 галочки – Термодатчик (2) и Проводимость (6).

В разделе «Дополнительный параметр» необходимо:

- Включить поле «Использовать дополнительный параметр»
- Включить поле «Общий»
- В поле «Значение» указать температуру (по шкале в Кельвинах – 333, 343 или 253 K)



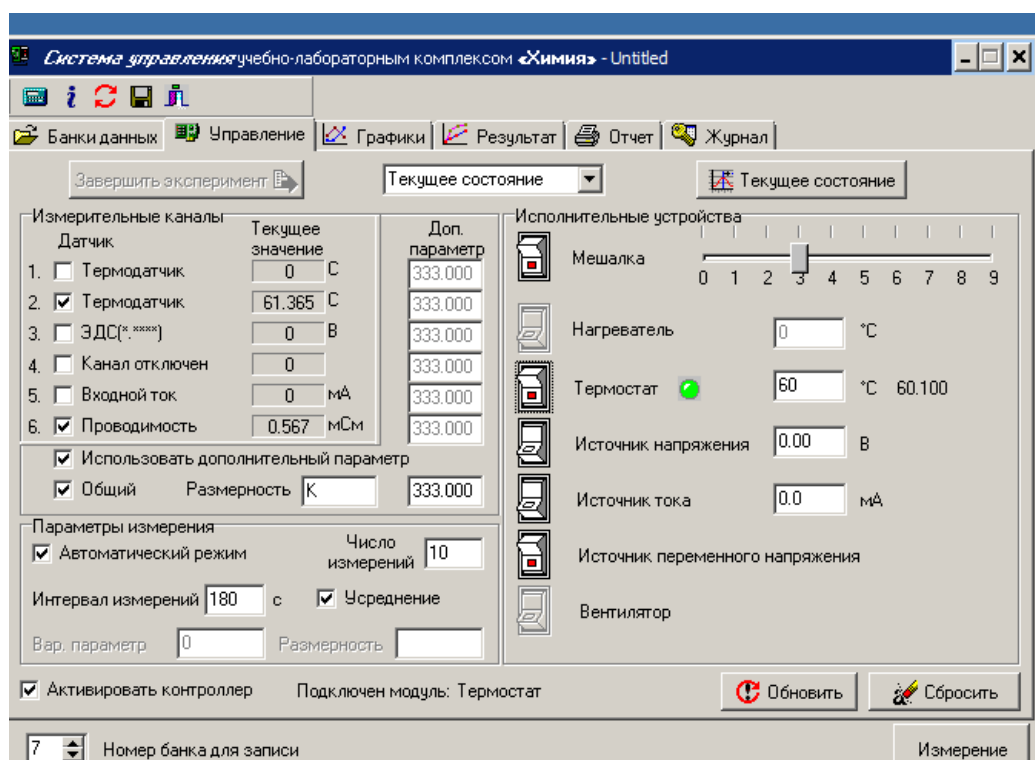
- В поле размерность указать К

В разделе «Параметры измерений» выставить:

- «Число измерений» – 10,
- «Интервал измерений» – 180 секунд,
- Включить поле «Усреднение»

В разделе Исполнительные устройства:

- Включить перемешивание
- Включить термостат и выставить требуемую температуру (60, 70 или 80 °C)
- Включить источник переменного напряжения



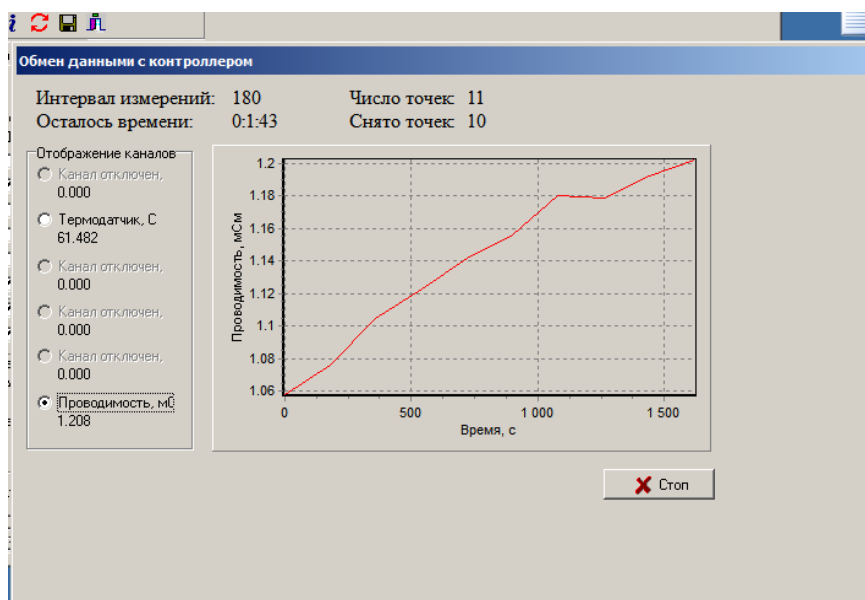
3. После достижения требуемой температуры (60, 70 или 80 °C) на канале термодатчика (раздел «Измерительные каналы») переходят к выполнению следующего пункта.

4. Растворяют навеску (1 г) мочевины. Через 1 минуту после начала растворения мочевины выключают перемешивание и нажимают кнопку «Измерение» электропроводности (этот момент берется за момент начала реакции). Проводят измерение электропроводности раствора (L) в течение



30 мин с интервалом в три минуты. Все данные заносят в таблицу в тетради.


5. Появится окно состояния измерения – «Обмен данными с контроллером». Для отображения значений электропроводности выберите канал 6 «Проводимость».



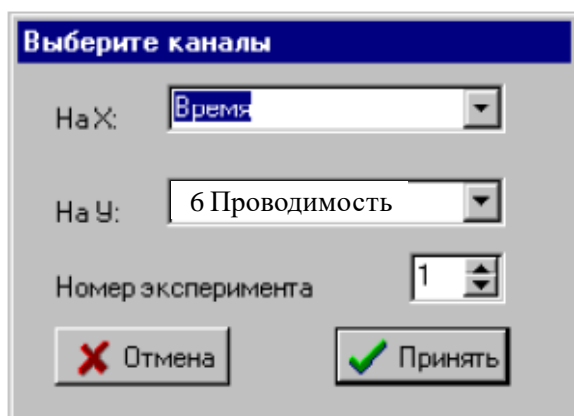
6. Измерение заканчивается после истечения времени эксперимента.

Обработка результатов

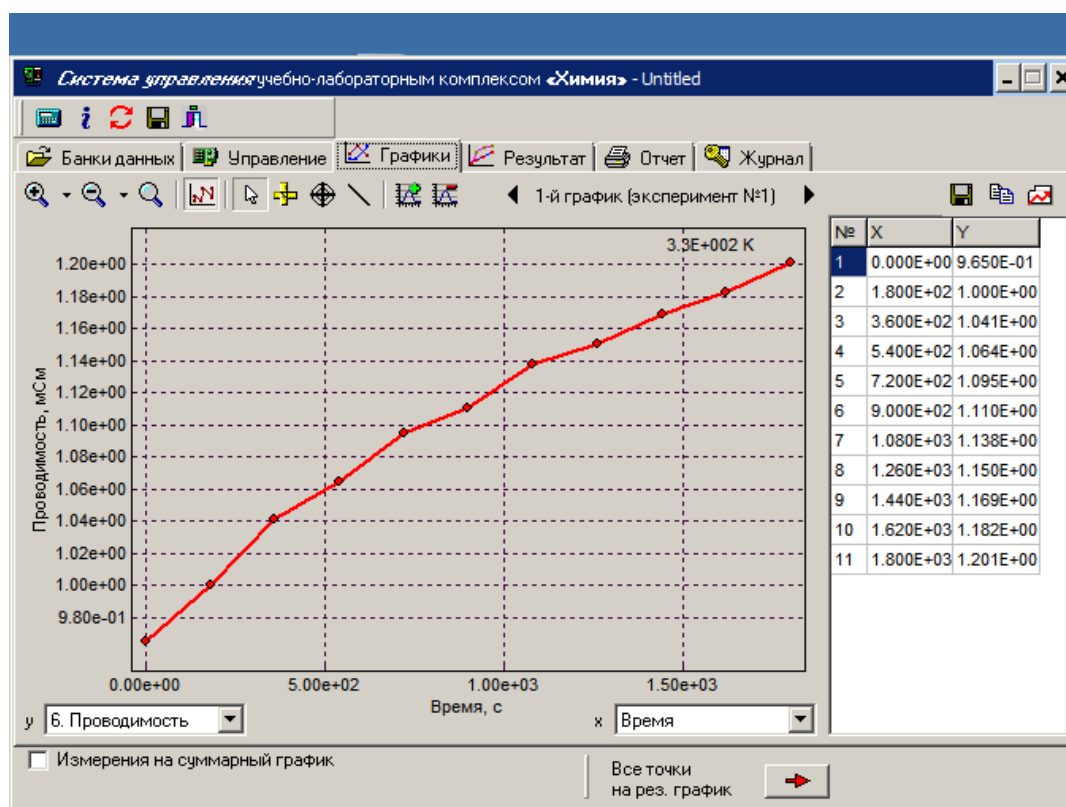
1. Далее необходимо передать на график и в таблицу полученные значения проводимости исследуемого раствора. Для этого надо перейти в окно «Графики» и построить график. Добавление графика осуществляется


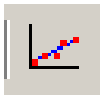
после нажатия кнопки  (на панели инструментов). Далее, в специальном окне необходимо выбрать на оси абсцисс (x) «Время», а для оси ординат (y) – требуемый канал (в нашем случае «6.Проводимость»).



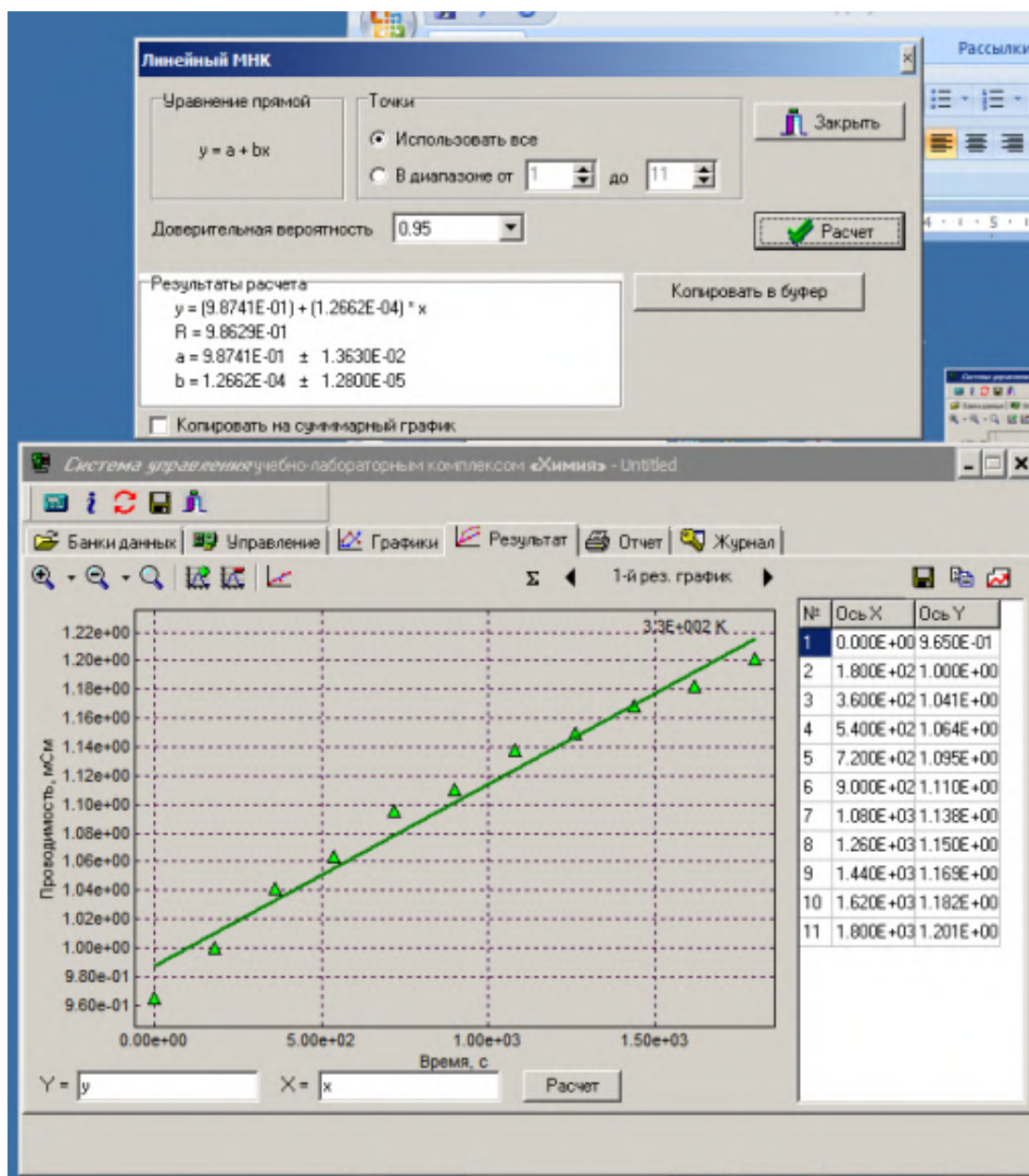


2. По экспериментальным данным будет построен график электропроводности от времени.



3. По построенному графику необходимо определить L_0 как свободный член уравнения линейной регрессии (коэффициент a), для этого нажимают кнопку «Все точки на результирующий график»  в нижней части окна «Графики». Для добавления линии тренда и проведения расчетов нажимают пиктограмму «МНК» .





4. Чтобы довести реакцию практически до конца и определить значение L_{∞} , температуру в термостате необходимо поднять до 90°C и выдержать раствор в течение 1-го часа. Затем охладить раствор до первоначальной температуры и записать значение электропроводности L_{∞} (окно «Управление» – канал 6 «Проводимость», например 3.197мСм).

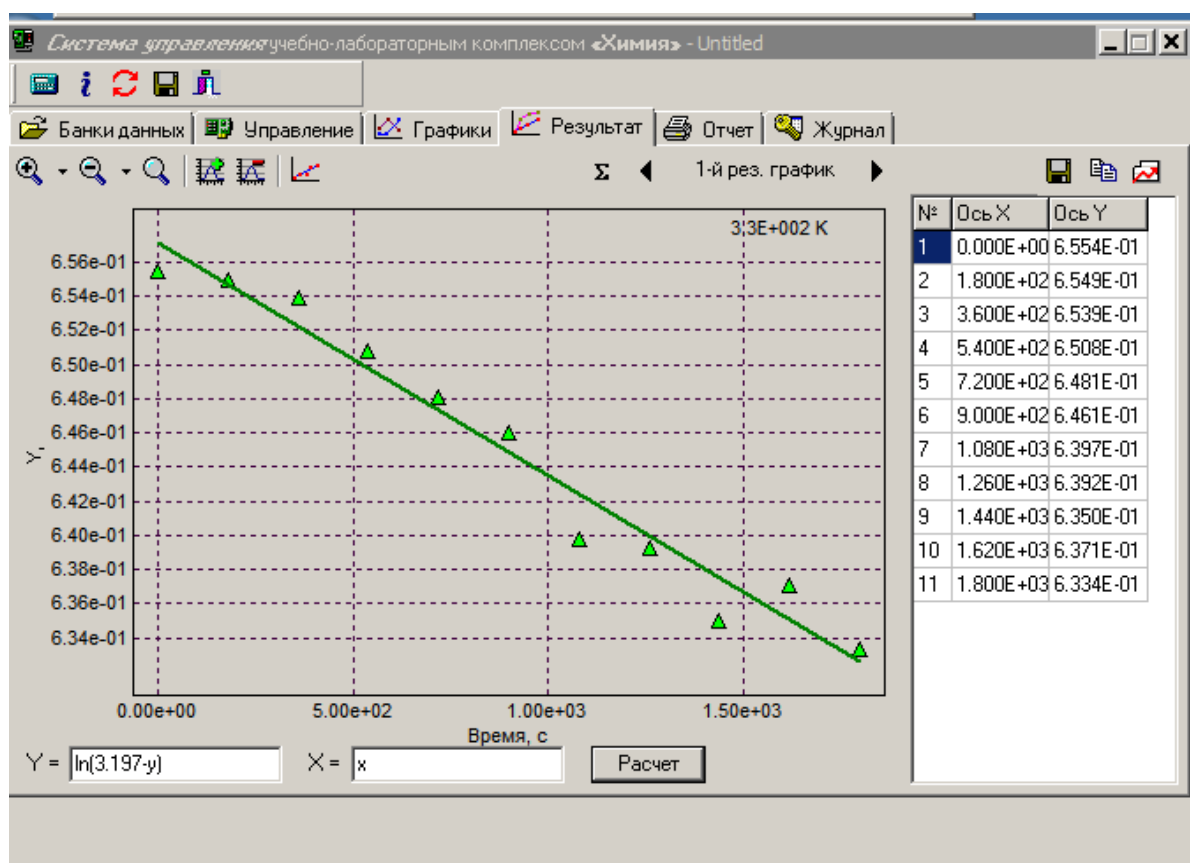
5. Для построения графика в координатах $\ln(L_{\infty} - L_t)$ от t необходимо передать «Все точки на результирующий график» путем нажатия кнопки



в нижней части окна «Графики».



В нижнем поле окна «Результат» вводят значение для функции $Y = \ln(L_{\infty} - y)$, подставив найденное значение L_{∞} (например: $\ln(3.197 - y)$). Нажимают клавишу «Расчет». Для добавления линии тренда и проведения расчетов нажимают пиктограмму «МНК»



6. Из уравнения прямой находят константу скорости, по тангенсу угла наклона прямой к оси t (коэффициент b).

Уравнение прямой: $y = a + bx$

Точки: ☒ Использовать все ☐ В диапазоне от 1 до 11

Доверительная вероятность: 0.95

Результаты расчета:

$$y = (6.5714E-01) + (-1.3621E-05) * x$$

$$R = -9.7977E-01$$

$$a = 6.5714E-01 \pm 1.7901E-03$$

$$b = -1.3621E-05 \pm 1.6811E-06$$

☐ Копировать на суммарный график



7. Вычисляют константу скорости реакции для каждого момента времени по формуле в программе Excel (переведя значения из экспоненциального формата в числовой формат)

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{(L_{\infty} - L_0)}{(L_{\infty} - L_t)}$$

Определяют среднее значение константы скорости и сравнивают его с величиной k , полученной графическим путем.

8. По двум константам скорости, при двух температурах, по уравнению Аррениуса рассчитывают величину энергии активации для данной реакции. Вторую константу скорости берут у экспериментаторов, которые провели аналогичный опыт при другой температуре.

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \left(\ln \frac{k_2}{k_1} \right)$$

E_a – энергия активации;

k_2 – константа скорости при температуре T_2 ;

k_1 – константа скорости при температуре T_1 ;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К).

9. Делают вывод по работе.

Контрольные вопросы:

1. Электролиты. Растворы электролитов.
2. Константа и степень диссоциации
3. Электропроводность. Удельная, эквивалентная, предельная.



ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №6. ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ГОМОГЕННОЙ РЕАКЦИИ В РАСТВОРЕ

Цель работы: определить константу скорости и порядок реакции, на примере обратимой гомогенной окислительно-восстановительной реакции.

Теоретические сведения

Химические реакции делятся на гомогенные и гетерогенные. Гомогенной химической реакцией называется реакция, протекающая в пределах одной фазы. Химическая реакция, протекающая на границе раздела фаз, называется гетерогенной.

Выражение для константы равновесия:

$$K_p = \frac{k_{np}}{k_{об}} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}, \text{ где}$$

k_{np} , $k_{об}$ - константы скоростей прямой и обратной реакций,

$[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$ - равновесные концентрации реагирующих веществ.

Константа скорости, как и константа равновесия, не зависит от концентрации, но зависит от всех остальных факторов, влияющих на скорость. Размерность константы скорости определяется тем кинетическим уравнением, по которому производится ее расчет.

Определение порядка реакции и нахождение константы скорости в данной работе проводится на примере обратимой окислительно-восстановительной реакции:



Экспериментальная часть

Объекты и средства исследования

1. Растворы хлорида железа (III) и йодида калия с концентрациями 0,03 М.
2. Фотометр «Эксперт-003».



3. Термостат.
4. Колбы с пробками.

Выполнение работы

1. Подготовить к работе фотометр «Эксперт-003»: установить сменный светофильтр с длиной волны $\lambda = 470$ нм, налить в кювету дистиллированную воду и обнулить.
2. В одну колбу налить по 25 мл растворов хлорида железа (III) и йодида калия и оставить при комнатной температуре.
3. В одну колбу налить 25 мл раствора хлорида железа (III), а в другую 25 мл раствора йодида калия, поставить обе колбы в термостат, нагретый до 40°C на 20 минут. Время сливания растворов считается началом реакции.
4. Через 2 минуты после начала реакции из каждой колбы отобрать по 3 мл раствора, поместить его в кювету фотометра и определить оптическую плотность раствора.



5. Для реакции, протекающей при комнатной температуре, вторую пробу отбирают через 2 минуты после первой, третью через 8 минут и т.д. (интервал измерений 4 минуты). Для реакции, протекающей при нагревании, вторую пробу отбирают через 2 минуты после первой, третью через 4 минуты и т.д. (интервал измерений 2 минуты).

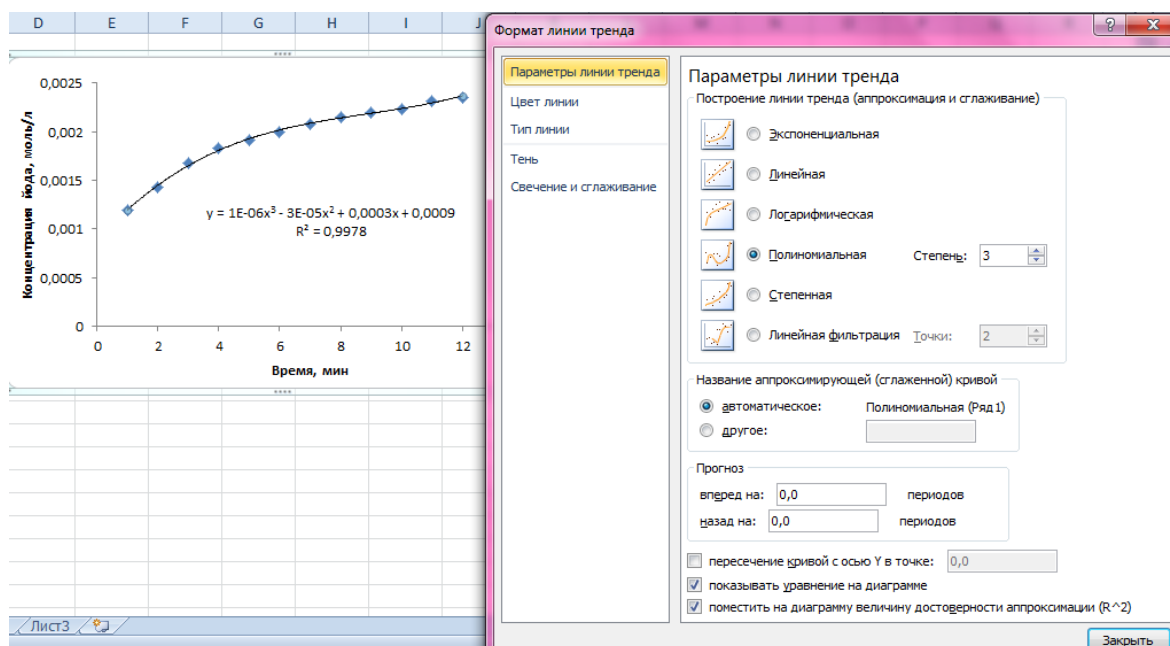
6. Экспериментальные и расчетные данные занести в таблицу для измерений при двух разных температурах.

| Температура – 293 К (20 ⁰ С) | | | |
|---|------------------------|----------------------|--|
| Номер пробы | Время отбора проб, мин | Оптическая плотность | Концентрация I ₂ , C(I ₂), моль/л |
| 1 | 2 | | |
| 2 | 4 | | |
| 3 | 8 | | |
| 4... | 12 | | |
| Температура – 313 К (40 ⁰ С) | | | |
| 1 | 2 | | |
| 2 | 4 | | |
| 3 | 6 | | |
| 4.... | 8 | | |

7. С помощью калибровочного графика зависимости оптической плотности от нормальной концентрации йода (приложение 8) провести расчет молярной концентрации йода для всех опытов (C(I₂)).

8. Построить график зависимости концентрации (C(I₂)) от времени реакции (τ) и обработать полиномиальной функцией 3-ей степени.





9. Рассчитать первую производную полученной функции (y'). Для расчета скорости реакции подставить в уравнение первой производной время.

10. Заполнить таблицу.

| Время отбора пробы, мин | Скорость реакции, г, моль/л мин | $-\ln r$ | Концентрация I_2 , $C(I_2)$, моль/л | $-\ln C$ |
|-------------------------|---------------------------------|----------|--|----------|
| 2 | | | | |
| 4 ... | | | | |
| | | | | |
| | | | | |

11. Определить константу скорости (антилогарифм свободного члена уравнения) и порядок (тангенс угла наклона) реакции для текущей температуры построением графика в координатах $-\ln r$ от $-\ln C$.

$$\ln r = \ln k + n \ln C$$

12. Аналогичные расчеты следует провести для данных, полученных при нагревании реакционной смеси.



13. Используя данные двух опытов рассчитать температурный коэффициент γ и энергию активации E_a .

$$k_2 = k_1 \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

где:

k_2 – константа скорости при температуре T_2 ;

k_1 – константа скорости при температуре T_1 ;

γ – температурный коэффициент.

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \left(\ln \frac{k_2}{k_1} \right)$$

где:

E_a – энергия активации;

k_2 – константа скорости при температуре T_2 ;

k_1 – константа скорости при температуре T_1 ;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К).

14. Сделать вывод по работе.

Контрольные вопросы:

1. Дать понятие гомогенного и гетерогенного процесса.
2. Метод Вант-Гоффа для определения порядка реакции и константы скорости.



ВНЕДРЕНИЕ НАУЧНЫХ РАЗРАБОТОК В ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПОВЫШЕННОЙ СЛОЖНОСТИ

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 7. ИЗУЧЕНИЕ ФЕРМЕНТАТИВНОЙ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ ГЛЮКОЗЫ

Цель работы: определить кинетические параметры ферментативной реакции окисления глюкозы.

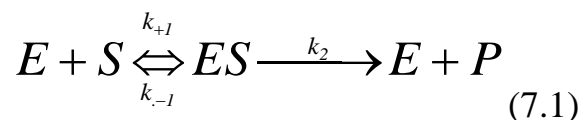
Теоретические сведения

Кинетика ферментативных реакций – наука о скоростях ферментативных реакций, их зависимости от различных факторов.

Катализаторы биологических процессов, протекающих в живых организмах, представляют собой белковые молекулы, которые называют *ферментами*, или энзимами.

Кинетическое описание и кинетическая обработка простых двухстадийных ферментативных реакций (анализ начальных скоростей)

Простейшая схема ферментативного катализа включает обратимое образование промежуточного комплекса фермента (E) с реагирующим веществом (*субстратом*, S) и превращение этого комплекса в продукт реакции (P):



в которой E — фермент;

S — субстрат;

ES — фермент-субстратный комплекс;

Ферментативная реакция протекает в два этапа. На первом этапе фермент и субстрат образуют фермент-субстратный комплекс ES. Этот этап является быстрым и обратимым, он не сопровождается какими-либо химическими изменениями субстрата. Константы скорости реакции образования фермент-субстратного комплекса и обратного его распада равны соответственно k_{+1} и k_{-1} . В образовании фермент-субстратного комплекса (комплекс Михаэлиса) принимают участие нековалентные взаимодействия.

Каталитический процесс осуществляется на втором этапе реакции с константой первого порядка k_{+2} ($k_{\text{кат}}$, число оборотов фермента). Комплекс Михаэлиса распадается с образованием конечного продукта реакции P и регенерацией исходного фермента. Распад фермент-субстратного комплекса может происходить по-разному: в данной кинетической схеме он распадается в одну стадию, но в других случаях этих стадий может быть несколько.

$$K_s = \frac{[E][S]}{[ES]} \quad K_s = \frac{k_{-1}}{k_1} \quad (7.2)$$

K_s — константа диссоциации фермент-субстратного комплекса или субстратная константа

k_2 — константа скорости первого порядка распада фермент-субстратного комплекса ES с образованием продуктов реакции P и регенерацией фермента.

В том случае, когда концентрация субстрата намного превышает концентрацию фермента ($[S_0] \gg [E]_0$), что является обычным условием



изучения кинетики ферментативных реакций, уравнение материального баланса по ферменту можно записать в виде

$$[E]_0 = [E] + [ES] \quad (7.3)$$

Применение квазиравновесного приближения к этой схеме (при условии $k_2 \ll k_{-1}$) с учетом уравнения материального баланса позволяет выразить скорость образования продукта через начальную концентрацию фермента и текущую концентрацию субстрата:

Комбинируя выражения (7.2) и (7.3) с выражением для скорости распада фермент-субстратного комплекса

$$v = k_2[ES] \quad (7.4)$$

получаем уравнение скорости ферментативной реакции

$$r = \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2[E]_0[S]}{K_s + [S]} \quad (7.5)$$

При изучении начальных скоростей реакции (когда расходом субстрата можно пренебречь) можно полагать $[S] = [S]_0$ и

$$r = \frac{k_2[E]_0[S]_0}{K_s + [S]_0} \quad (7.6)$$

Уравнение (7.6) описывает зависимость скорости ферментативной реакции, протекающей по схеме (7.1), от начальной концентраций субстрата и позволяет определять на опыте значения констант k_2 и K_s , являющихся важнейшими характеристиками ферментативной реакции. В том случае, когда определяемые из эксперимента константы k_2 и K_s являются эффективными величинами (зависящими от pH среды, присутствия в системе ингибиторов или активаторов, наличия дополнительных стадий в схеме (7.1) и т. д.), их называют соответственно «каталитической константой» ($k_{кат}$) и «кажущейся константой Михаэлиса» ($K_{м(каж)}$) данной ферментативной реакции. Тогда уравнение (7.6) выглядит следующим образом:

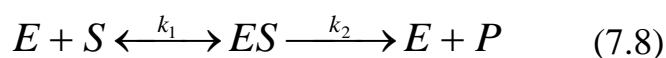


$$r = \frac{k_{\text{кат}}[E]_0[S]_0}{K_{M(\text{каж})} + [S]_0} \quad (7.7)$$

это так называемое уравнение Михаэлиса — Ментен. Оно иллюстрирует гиперболическую зависимость скорости ферментативной реакции от начальной концентрации субстрата и линейную зависимость — от концентрации фермента.

Произведение $k_{\text{кат}}[E]_0$, имеющее размерность скорости реакции, обычно называют максимальной скоростью реакции и обозначают r_{max} (из уравнения (7.7) видно, что при $[S]_0 \gg K_{M(\text{каж})}$ выполняется равенство $r = r_{\text{max}}$).

Более строго уравнение (7.7) можно вывести, исходя из предположения о стационарном режиме протекания ферментативной реакции (7.1). В этом случае скорость образования фермент-субстратного комплекса ES должна быть практически равна скорости его расходования:



$$k_1[E][S] = (k_2 + k_{-1})[ES] \quad (7.9)$$

так что концентрация $[ES]$ должна оставаться постоянной (стационарной) в ходе ферментативной реакции, во всяком случае в начальный период реакции (при $[S] \approx [S]_0$). Это предположение является логичным, если принять во внимание высокую реакционную способность фермент-субстратных промежуточных соединений (что уже доказано в ряде случаев экспериментально). Комбинируя выражения (7.3), (7.4) и (7.9), найдем уравнение скорости двухстадийной ферментативной реакции (7.8), протекающей в стационарном режиме:

$$r = \frac{k_2[E]_0[S]_0}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + [S]_0} \quad (7.10)$$



Очевидно, что уравнение (7.10) является частным случаем уравнения

$$(7.7) \text{ при } k_{\text{кат}} = k_2 \text{ и } K_M = \frac{k_2 + k_{-1}}{k_1}$$

Таким образом, константа Михаэлиса даже в двухстадийных ферментативных реакциях в общем случае является кинетической, а не равновесной константой (переходя в константу равновесия лишь в случае $k_{-1} \gg k_2$, что, впрочем, часто имеет место в реальных системах). Поэтому при дальнейшем изложении константы $k_{\text{кат}}$ и $K_{\text{м(каж)}}$ будут называться в общем случае *кинетическими параметрами ферментативных реакций*.

Следует отметить, что рассмотренная выше кинетическая схема ферментативных реакций описывает лишь кинетику в гомогенных условиях.

Чаще всего для анализа кинетических схем ферментативного катализа используют метод стационарных концентраций ($k_2 \gg k_1$). Применение этого метода к простейшей схеме катализа дает *уравнение Михаэлиса–Ментен*:

$$r = \frac{r_{\text{max}} [S]}{K_M + [S]}$$

где $r_{\text{max}} = k_2 [E]_0$ – максимальная скорость реакции (при бесконечно большой концентрации субстрата),

Константа Михаэлиса (K_M) равна концентрации субстрата, при которой скорость реакции равна половине максимальной скорости. Константа Михаэлиса характеризует специфичность фермента по отношению к субстрату (чем меньше константа, тем больше специфичность). Типичные значения K_M – от 10^{-6} до 10^{-2} моль·л⁻¹ (таблица 7.1).

Константу скорости k_2 , которая характеризует активность фермента, иногда называют *частотой оборотов* фермента. Она равна числу молекул



субстрата, которые превращаются на активном центре фермента в единицу времени, и может изменяться в пределах от 0.5 до 10^6 с^{-1} (таблица 7.1).

Таблица 7.1. Константа Михаэлиса и частота оборотов для некоторых ферментов

| Фермент | Субстрат | Константа Михаэлиса K_m , мкмоль/л | Частота оборотов k_2 , с^{-1} |
|----------------|--------------------------------|--|---|
| Карбоангидраза | CO_2 | 8000 | 600 000 |
| Химотрипсин | Ацетил-L- триптофанамида | 5000 | 100 |
| Пенициллиназа | Бензилпенициллин | 50 | 2 000 |
| Лизоцим | Гекса - N - ацетиглюкозамин | 6 | 0,5 |

Скорость ферментативной реакции зависит от многих факторов: от концентрации субстрата и фермента, температуры, природы фермента, pH среды, наличия различных регуляторных веществ, способных увеличивать или снижать активность ферментов.

Влияние концентрации субстрата и фермента на скорость ферментативной реакции

Рассмотрим влияние концентрации субстрата на скорость ферментативной реакции (рисунок 7.1). При низких концентрациях субстрата скорость прямо пропорциональна его концентрации, далее с ростом концентрации скорость реакции увеличивается медленнее, а при очень высоких концентрациях субстрата скорость практически не зависит от его концентрации и достигает своего максимального значения (Γ_{\max}). При таких концентрациях субстрата все молекулы фермента находятся в составе фермент-субстратного комплекса, и достигается полное



насыщение активных центров фермента, именно поэтому скорость реакции в этом случае практически не зависит от концентрации субстрата.

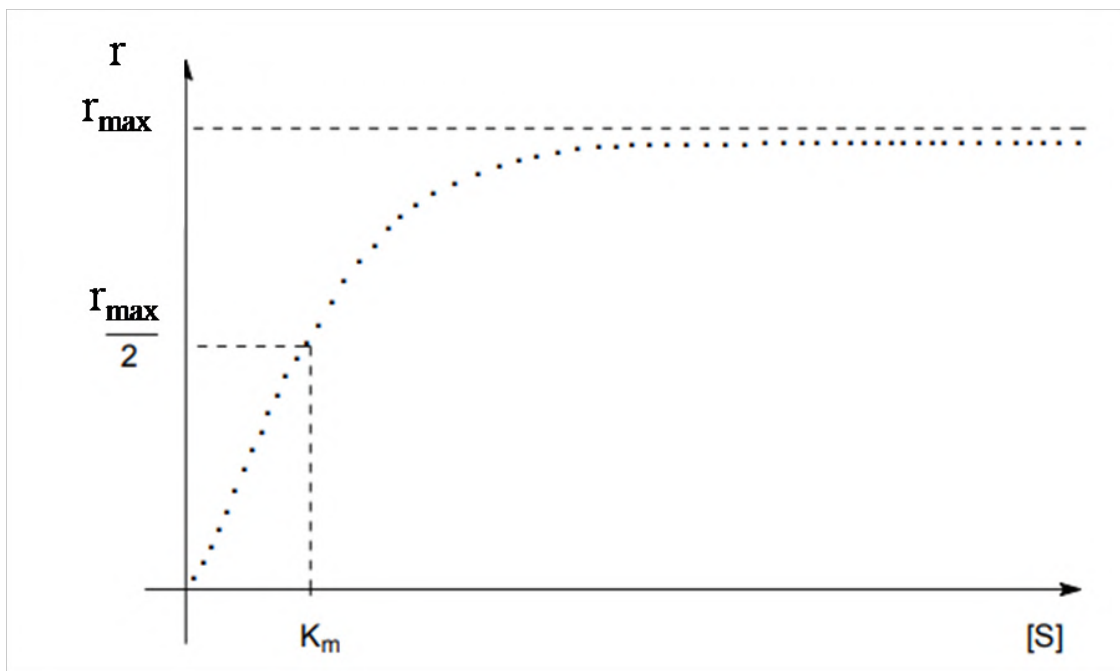


Рисунок 7.1. Зависимость скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата

График зависимости активности фермента от концентрации субстрата описывается уравнением Михаэлиса – Ментен, которое получило свое название в честь выдающихся ученых Леонора Михаэлиса и Мод Леоноры Ментен, внесших большой вклад в исследование кинетики ферментативных реакций:

$$r = \frac{r_{\max} [S]}{K_M + [S]}$$

где r – скорость ферментативной реакции;

r_{\max} – максимальная скорость ферментативной реакции;

$[S]$ – концентрация субстрата;

K_M – константа Михаэлиса, характеризует сродство данного фермента к тому или иному субстрату.

Скорость ферментативной реакции зависит и от концентрации фермента (рисунок 7.2). Эта зависимость носит прямолинейный характер.





Рисунок 7.2. Зависимость скорости ферментативной реакции от концентрации фермента

Определение кинетических параметров ферментативных реакций из экспериментальных данных

Существуют различные способы линеаризации зависимости начальной скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата. Наиболее распространенным способом является линеаризация экспериментальных данных в координатах $(1/r, 1/[S]_0)$, называемых координатами *Лайнуивера-Берка* или координатами «двойных обратных величин».

Как следует из выражения

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{r_{\max}} + \frac{K_{m(\text{каж})}}{r_{\max}} \frac{1}{[S]_0} \quad (7.12)$$

график зависимости (7.7) в координатах Лайнуивера-Берка имеет вид прямой линии, пересекающей ось абсцисс и ординат в точках $—1/K_{m(\text{каж})}$, и $1/r_{\max}$ соответственно (рисунок 7.3).



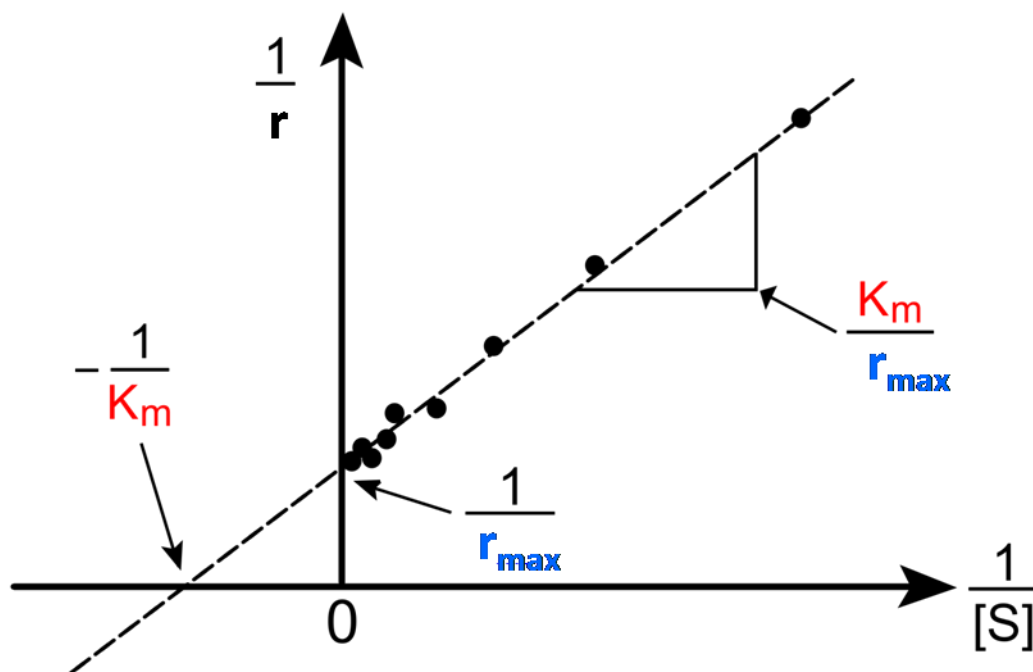


Рисунок 7.3. Общий вид графика Лайнуивера-Бэрка.

Для более удобного графического представления экспериментальных данных Г. Лайнуивер и Д. Бэрк преобразовали уравнение Бриггса–Холдейна по методу двойных обратных величин исходя из того принципа, что если существует равенство между двумя какими-либо величинами, то и обратные величины также будут равны. В частности, если

$$r = \frac{r_{\max}[S]}{K_m + [S]}, \text{ то } \frac{1}{r} = \frac{K_m + [S]}{r_{\max}[S]} \text{ или } \frac{1}{r} = \frac{K_m}{r_{\max}[S]} + \frac{[S]}{r_{\max}[S]}$$

то после преобразования получаем уравнение:

$$\frac{1}{r} = \frac{K_m}{r_{\max}[S]} + \frac{1}{r_{\max}}$$

которое получило название уравнения Лайнуивера–Бэрка. Это уравнение прямой линии: $y = ax + b$. Если теперь в соответствии с этим уравнением построить график в координатах $1/r$ (y) от $1/[S]_0$ (x), то получим прямую линию (рисунок 7.4), тангенс угла наклона которой будет равен величине K_m/r_{\max} ; отрезок, отсекаемый прямой от оси ординат,



представляет собой $1/r_{\max}$ (обратная величина максимальной скорости). Если продолжить прямую линию за ось ординат, тогда на абсциссе отсекается отрезок, соответствующий обратной величине константы Михаэлиса – $1/K_m$ (рисунок 7.4). Таким образом, величину K_m можно вычислить из данных наклона прямой и длины отрезка, отсекаемого от оси ординат, или из длины отрезка, отсекаемого от оси абсцисс в области отрицательных значений.

Недостатком метода линеаризации Лайнуивера–Бэрка является то, что наклон прямой определяется в области малых значений переменных, а это значительно снижает точность определения параметров.

Довольно часто для обработки кинетических данных ферментативных реакций используют так называемое *уравнение Иди-Хофсти* (7.13), которое также легко получить преобразованием уравнения (7.7):

$$r = r_{\max} - K_{m(\text{каж})} \frac{r}{[S]_0} \quad (7.13)$$

При графическом построении экспериментальных данных в координатах Иди-Хофсти (рисунок 7.4) полученная прямая линия пересекает ось ординат в точке V_m и имеет тангенс угла наклона, равный — $K_{m(\text{каж})}$.



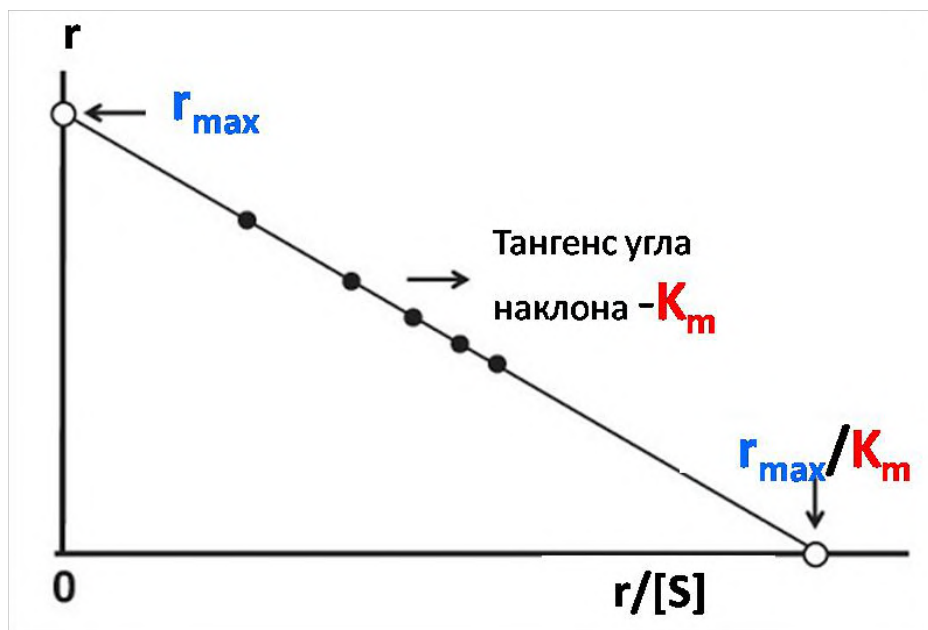


Рисунок 7.4. Линеаризация зависимости начальной скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата в координатах Иди-Хофсти.

Недостатком метода Иди-Хофсти является то, что зависимая переменная r входит в обе координаты и это сильно снижает точность определения K_m и r_{\max} .

Существуют и другие методы линеаризации зависимости скорости реакции от концентрации субстрата: метод Хайнса-Вульфа, метод Эйзенталя и Корнищ-Бодена, представленные более подробно в приложении 9.



Экспериментальная часть

Материалы и оборудование

1. анализатор рН-метр-иономер-БПК-термооксиметр «ЭКСПЕРТ-001» с кислородным электродом (датчиком);
2. раствор фермента глюкозооксидазы с концентрацией $0,1\text{г/см}^3$ ($0,01\text{г}$ на 100 мкл воды) (или биочувствительный элемент с иммобилизованным ферментом, или бактериями *Paraccocus yeei*);
3. диализная мембрана;
4. фосфатный буферный раствор $\text{pH}=6,8$;
5. раствор глюкозы 1 моль/дм^3 или $0,1\text{ моль/дм}^3$;
6. автоматические пипетки переменного объема;
7. магнитная мешалка с якорем;
8. кювета объемом 5 см^3 .

Порядок выполнения работы

1. Для проведения измерений используется кислородный электрод, модифицированный ферментом и анализатор термооксиметр «ЭКСПЕРТ-001» (ОАО «Эконикс-Эксперт», Москва) подключенный к персональному компьютеру (рисунок 7.5).



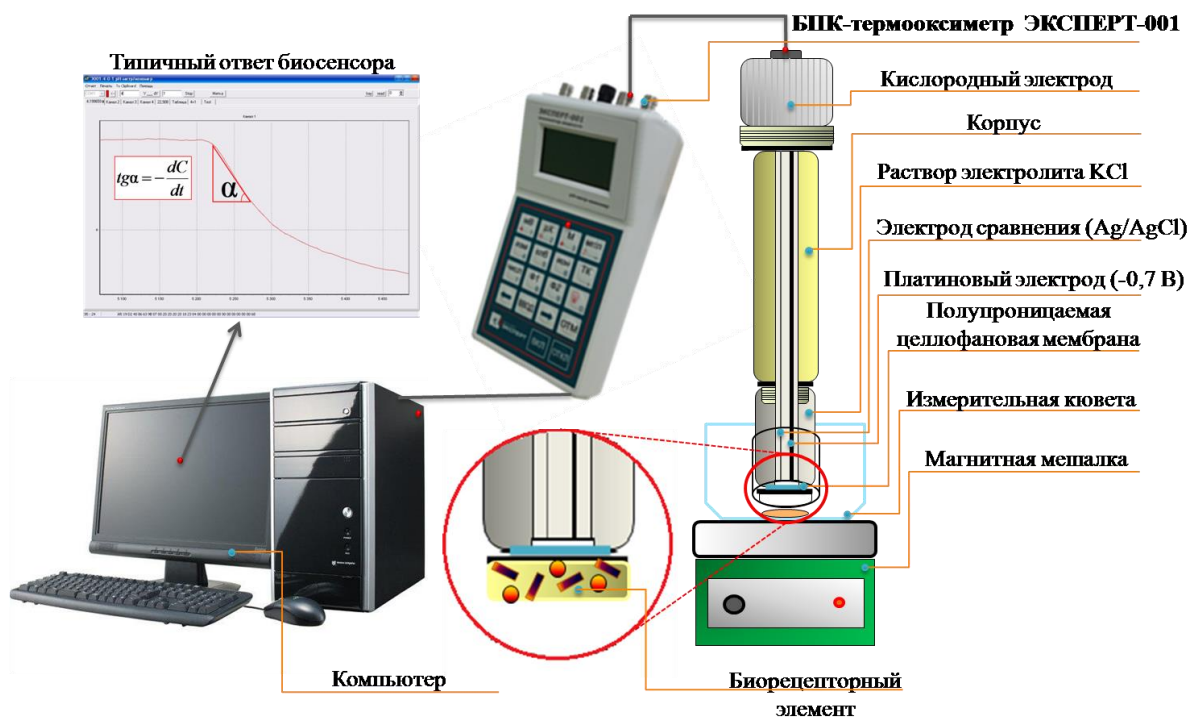


Рисунок 7.5 Биосенсорная установка на основе кислородного электрода

2. Для модификации кислородного электрода наносят 10 мкл суспензии фермента глюкозооксидазы на диализную мембрану (Sigma, США) и фиксируют на электроде с помощью резинового кольца (рисунок 7.6).





Рисунок 7.6 Иммобилизация фермента на кислородном электроде с применением диализной мембраны: 1 – платиновый электрод; 2 – серебряная проволока; 3 – раствор фермента; 4 – газопроницаемая мембрана; 5 – диализная мембрана; 6 – резиновое кольцо фиксации; 7 – кислородный электрод с иммобилизованным ферментом ГО (или бактериями *P. yeii*).

1. Управление прибором и обработка результатов измерений проводится с помощью программы «EXP2PR», установленной на персональном компьютере.

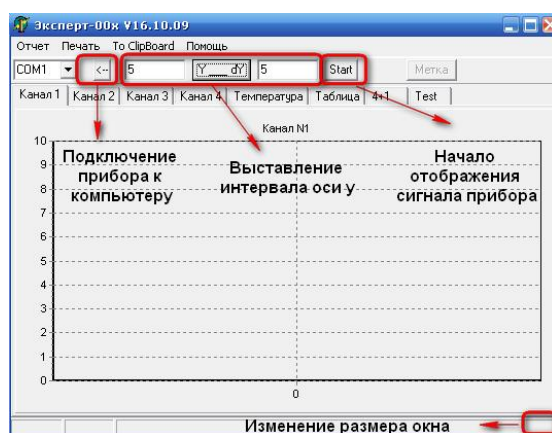
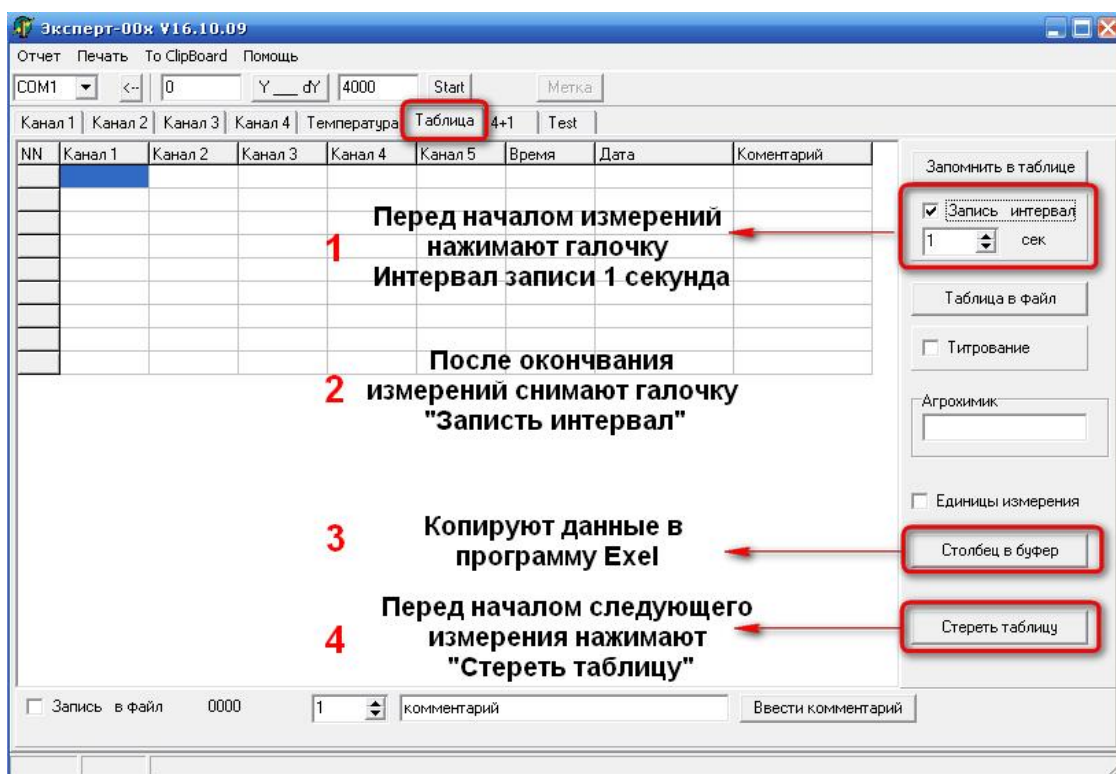


Рисунок 7.7. Окно программы «EXP2PR»



3. Во вкладке программы «Таблица» выставляют интервал записи 1 секунду, нажимают галочку «Запись интервал» и вводят в кювету раствор глюкозы. При введении субстрата в измерительную ячейку фермент окисляет его, в приэлектродном пространстве снижается концентрация кислорода, что регистрируется с помощью датчика растворенного кислорода, подключенного к анализатору «Эксперт – 001».



4. После окончания измерения кювету снова промывают буферным раствором, до восстановления начальных параметров (содержание кислорода).

5. После снятия ответа данные копируют в программу Excel и проводят их обсчет, выбирая максимальный тангенс угла наклона

(коэффициент при x в уравнении прямой). Измеряемым параметром (ответом биосенсора) является максимальная скорость (по модулю) изменения выходного сигнала биосенсора при добавлении субстрата (рисунок 7.9)

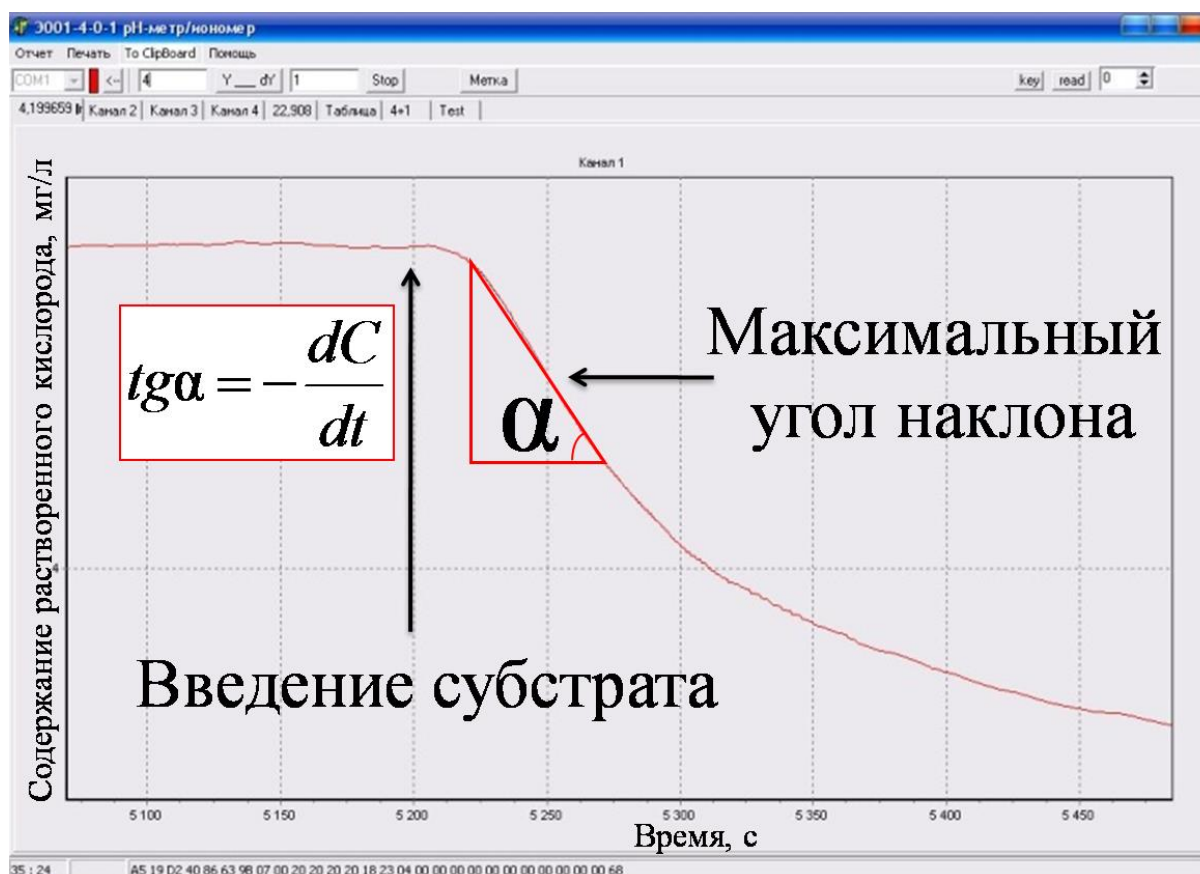


Рисунок 7.9 Ответ биосенсора (R) при добавлении субстрата

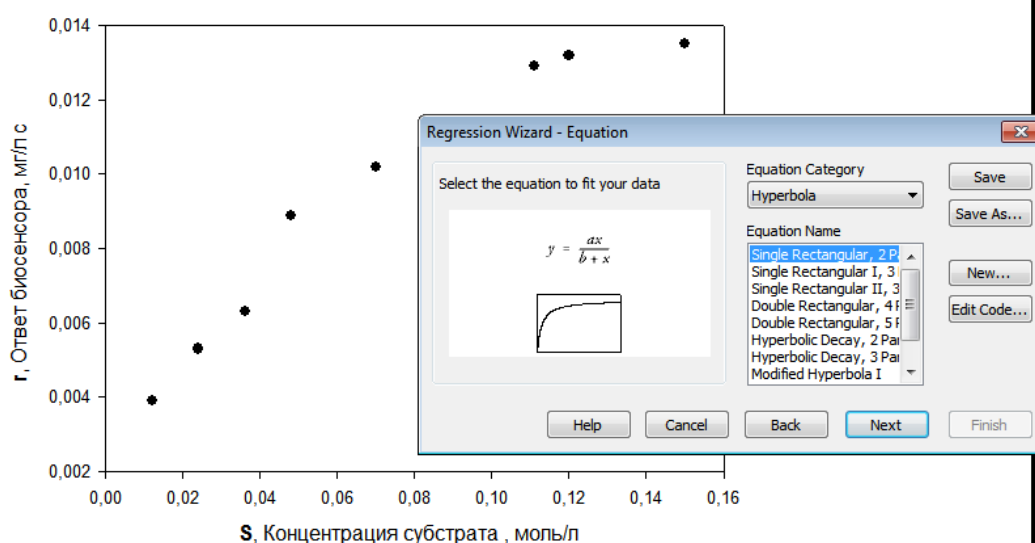
6. Данные измерений заносят в таблицу

| № | Объем пробы глюкозы, мкл | Концентрация глюкозы в кювете (S), моль/дм ³ | Скорость реакции (r), мг/ дм ³ с |
|---|-----------------------------|---|--|
| 1 | 50 | | |
| 2 | 100 | | |
| 3 | 150 | | |
| 4 | 200 | | |

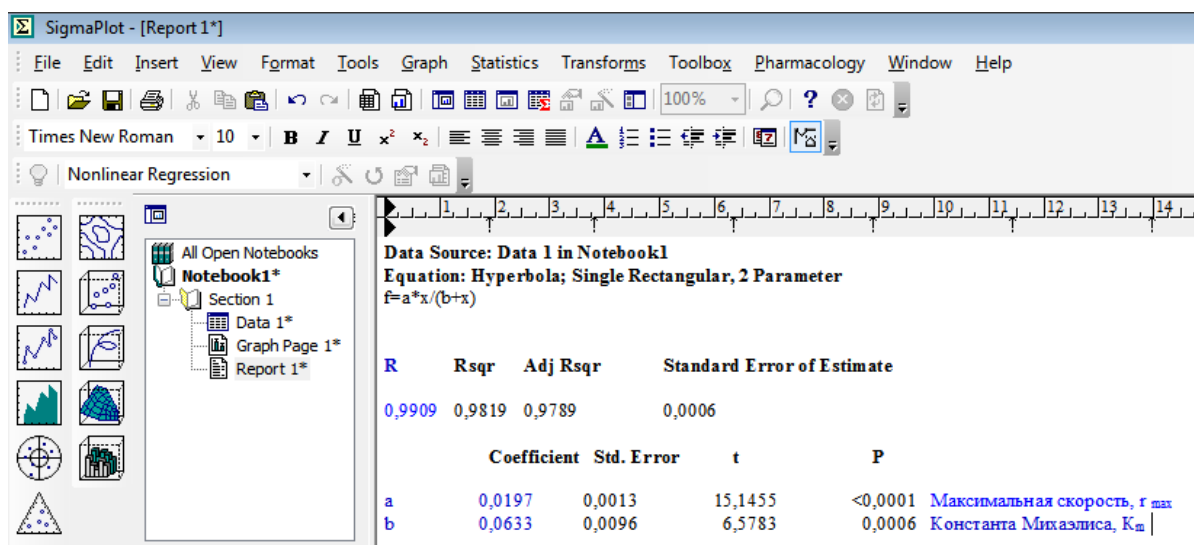


| | | | |
|---|-----|--|--|
| 5 | 300 | | |
| 6 | 500 | | |
| 7 | 700 | | |

11. По полученным экспериментальным и расчетным данным строят зависимость ответа биосенсора от концентрации глюкозы в кювете в программе SigmaPlot. Обрабатывают данную зависимость гиперболической функцией.



Определяют константу Михаэлиса (K_M) (коэффициент b из уравнения гиперболы) и максимальную скорость ферментативной реакции (r_{max}) (коэффициент a из уравнения гиперболы) из вкладки «Report».



7. Строят график в программе Excel в двойных обратных координатах по методу Лайнуивера-Берка по данным таблицы

| № | Концентрация глюкозы в кювете (S), моль/дм ³ | Скорость реакции (r), мг/ дм ³ с | 1/S | 1/r |
|---|--|---|-----|-----|
| 1 | | | | |
| 2 | | | | |
| 3 | | | | |
| 4 | | | | |
| 5 | | | | |
| 6 | | | | |
| 7 | | | | |

Данная зависимость также описывается уравнением прямой ($y=ax+b$). В случае отклонения от линейности при необходимости можно удалить несколько точек, т.к. метод хорошо работает только в области малых значений переменных. Максимальная скорость (r_{\max}) ферментативной реакции соответствует обратной величине свободного члена уравнения (коэффициент b). Константа Михаэлиса может быть найдена как графически ($-1/\text{отсекаемый отрезок на оси } x$) (рисунок 7.3) , так и аналитически как произведение тангенса угла наклона прямой (коэффициент a в уравнении) на r_{\max} .



8. Строят график в программе Excel в обратных координатах по методу Иди-Хофсти по данным таблицы

| № | Концентрация глюкозы в кювете (S), моль/дм ³ | Скорость реакции (r), мг/ дм ³ с | r/S |
|---|--|---|-----|
| 1 | | | |
| 2 | | | |
| 3 | | | |
| 4 | | | |
| 5 | | | |
| 6 | | | |
| 7 | | | |

Данная зависимость описывается уравнением прямой ($y=ax+b$), где константа Михаэлиса (K_m) равна тангенсу угла наклона (коэффициент a), а максимальная скорость (r_{max}) соответствует коэффициент b (рисунок 7.4).

9. Проводят сравнение констант рассчитанных тремя способами и делают вывод по работе

Контрольные вопросы

1. Ферментативная кинетика.
2. Физический смысл константы Михаэлиса. Что такое кажущаяся константа Михаэлиса?
3. Почему константа Михаэлиса является кинетическим параметром ферментативной реакций, а не равновесной константой?



4. Методы определения параметров уравнения Михаэлиса-Ментен.
5. Суть метода Иди-Хофсти
6. Суть метода Лайнуивера-Берка

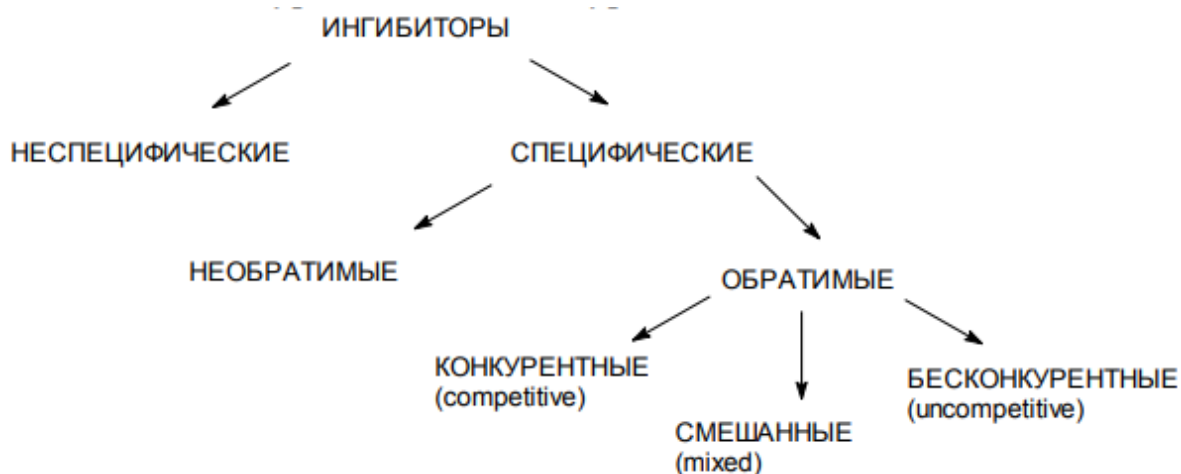


ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №8. ФЕРМЕНТАТИВНАЯ КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ГЛЮКОЗЫ В ПРИСУТСТВИИ ИНГИБИТОРА

Цель работы: выявить влияние обратимых ингибиторов на кинетику ферментативной реакции окисления глюкозы ферментом глюкозооксидазой (или бактериями).

Теоретические сведения

На активность всех ферментов могут влиять неспецифические факторы, такие как температура и pH. Кроме того, существуют вещества, которые в очень низких концентрациях повышают активность ферментов (активаторы), или, напротив, снижают ее (ингибиторы). Активаторы и ингибиторы могут действовать в активном центре или в удалённом от него, аллостерическом центре молекулы фермента.



Рассмотрим схему взаимодействия конкурентных и неконкурентных ингибиторов на фермент в присутствии субстрата (рисунок 8.1).



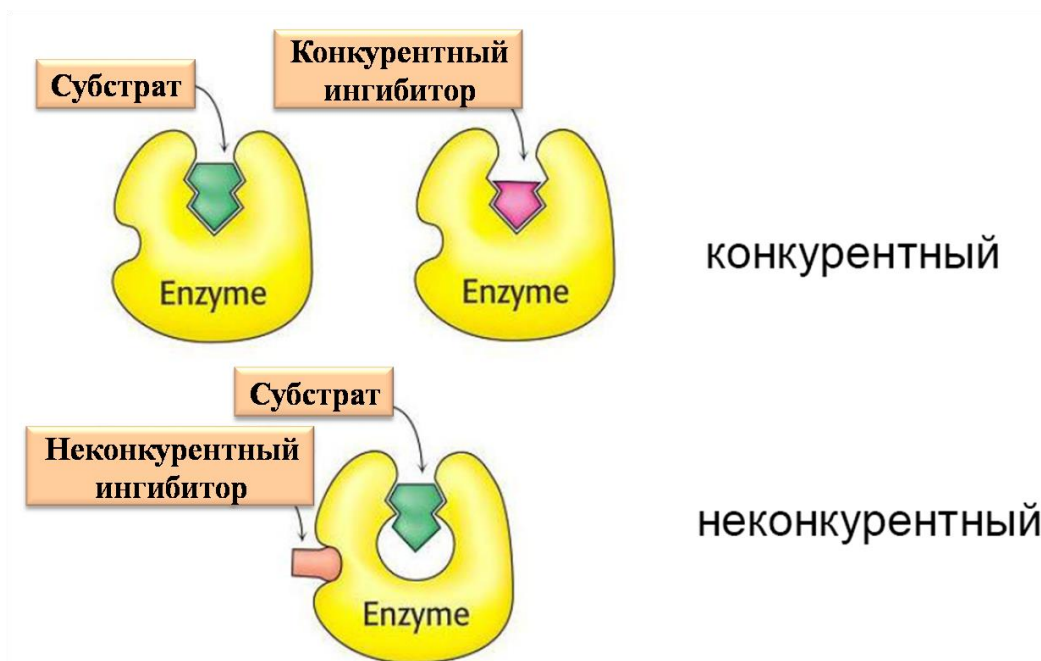


Рисунок 8.1. Сравнение конкурентного и неконкурентного ингибирования.

В общем случае влияние обратимо действующих ингибиторов на двухстадийную ферментативную реакцию может быть передано схемой (рисунок 8.2). В этой схеме предусмотрено взаимодействие ингибиторов (I) как со свободной формой фермента (E), так и с фермент-субстратным комплексом (ES).

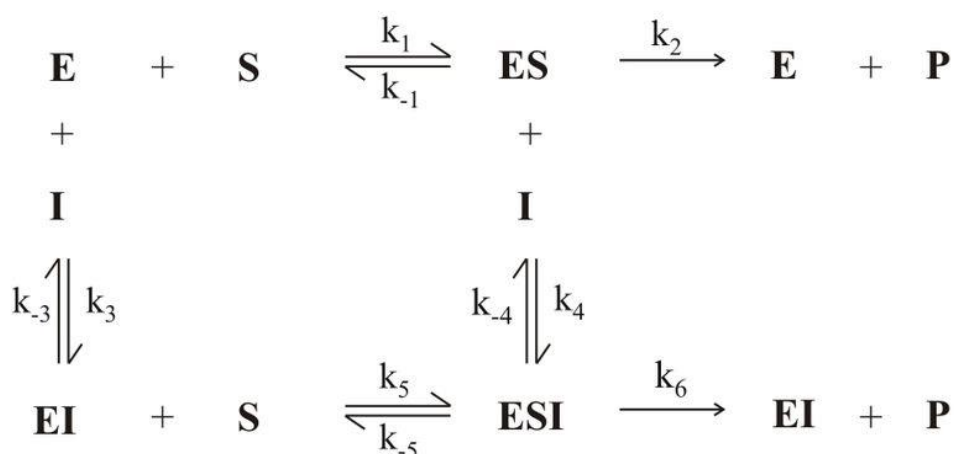


Рисунок 8.2. Общая схема ингибирования, где:

E – фермент;

S – субстрат;

ES – фермент-субстратный комплекс;



EI – комплекс фермента с ингибитором;

ESI – комплекс фермента с ингибитором и субстратом;

P – продукт.

Конкурентное ингибирование

Конкурентный ингибитор – это соединение, обладающее структурным сходством с субстратом. При таком виде ингибирования ингибитор конкурирует с субстратом за активный центр (за контактный участок), что приводит к уменьшению связывания субстрата с ферментом и снижению катализа. Схему конкурентного ингибирования можно представить следующим образом (рисунок 8.3):

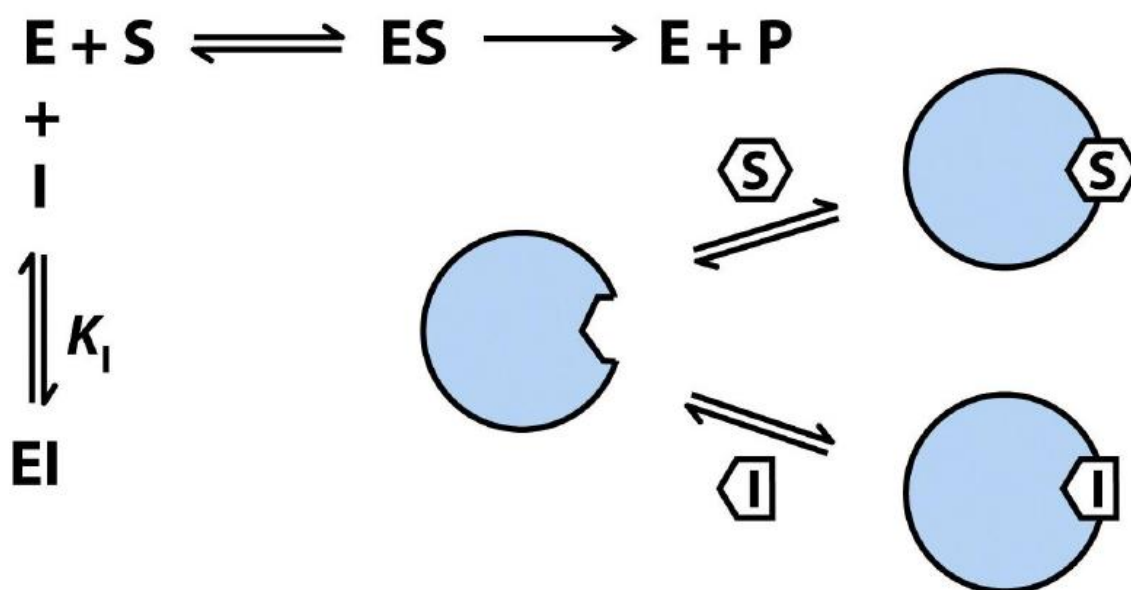
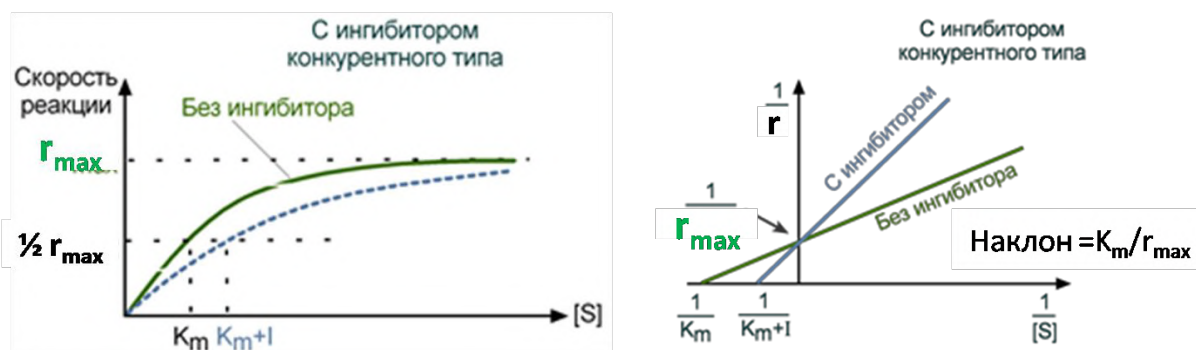


Рисунок 8.3. Схема конкурентного ингибирования

Используя терминологию кинетики Михаэлиса-Ментен можно сказать, что конкурентный ингибитор уменьшает сродство фермента к субстрату, повышая константу Михаэлиса (K_m), а максимальная скорость реакции (V_{max}) остается при этом неизменной.





В координатах Михаэлиса-Ментен

В координатах Лайнуивера-Берка

Рисунок 8.4. Зависимость скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата в присутствии ингибитора конкурентного типа.

Зависимость в координатах Лайнуивера-Берка имеет вид пучка прямых, пересекающихся на оси ординат. Конкурентный ингибитор увеличивает K_m и не изменяет r_{max} .

Степень ингибирования зависит от концентраций субстрата и ингибитора, и при достаточно большой концентрации субстрата ингибирование может быть подавлено.

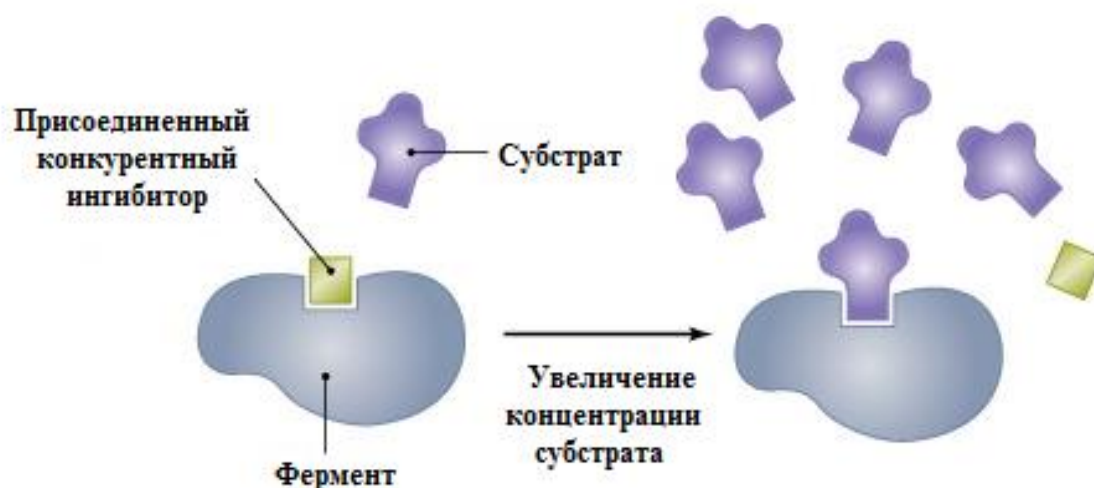


Рисунок 8.5. Схема подавления конкурентного ингибирования



Неконкурентное ингибирование

В случае неконкурентного ингибирования ингибитор не оказывает влияния на взаимодействие субстрата с активным центром фермента. Особенностью неконкурентного ингибитора является его способность связываться вне активного центра фермента, при этом изменение концентрации субстрата никак не влияет на это связывание. В результате формируется тройной комплекс фермент-субстрат-ингибитор (E-S-I), в котором фермент уже не способен изменить свою конформацию и обеспечить проведение реакции. Количество "работоспособных" комплексов E-S при этом снижается.

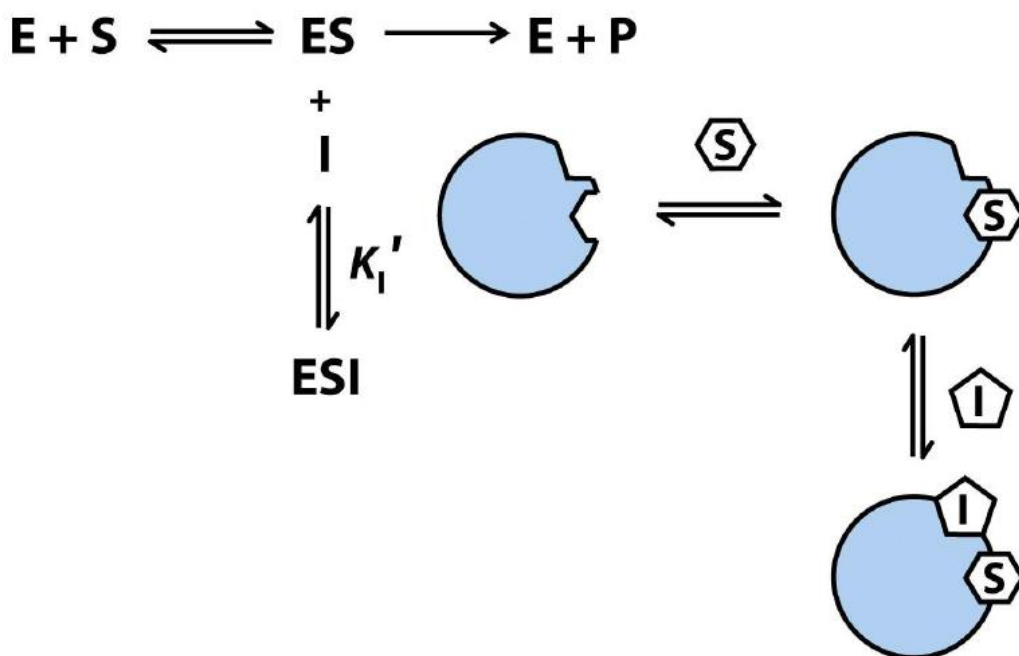
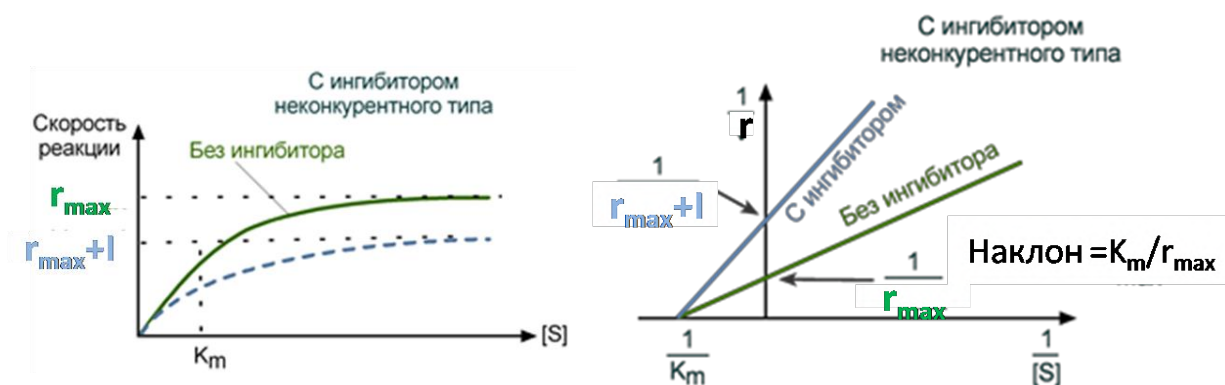


Рисунок 8.6. Схема неконкурентного ингибирования

Максимальная скорость реакции (r_{\max}) при неконкурентном ингибировании снижается, константа Михаэлиса (K_m) не изменяется, т.е. добавление дополнительного субстрата не может повлиять на состояние активного центра и работу фермента.





В координатах Михаэлиса-Ментен В координатах Лайнуивера-Берка

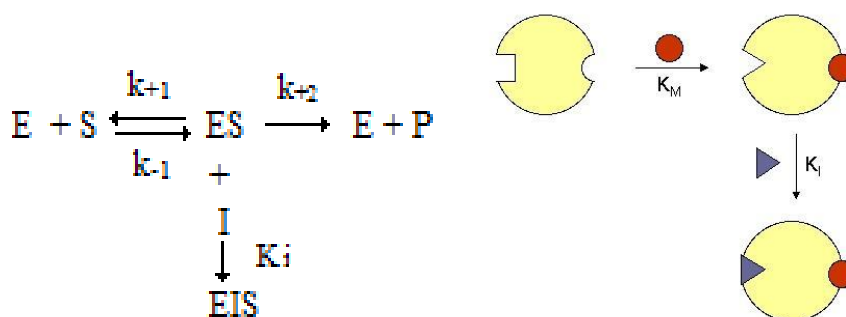
Рисунок 8.7. Зависимость скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата в присутствии ингибитора конкурентного типа.

Зависимость в координатах Лайнуивера-Берка имеет вид пучка прямых, пересекающихся на оси абсцисс.

Степень ингибирования зависит от концентрации ингибитора и не зависит от концентрации субстрата.

Бесконкурентное ингибирование

Бесконкурентный ингибитор способен связываться только с уже образовавшимся комплексом E-S, но не со свободным ферментом. Связывание происходит либо на молекуле субстрата, либо с ферментом, уже начавшим катализ и изменившим свою конформацию. Образовавшийся тройной комплекс E-S-I также непродуктивен.



Максимальная скорость реакции (r_{\max}) и константа Михаэлиса (K_m) при бесконкурентном ингибировании снижаются. Добавление



дополнительного субстрата не может повлиять на состояние активного центра и работу фермента.

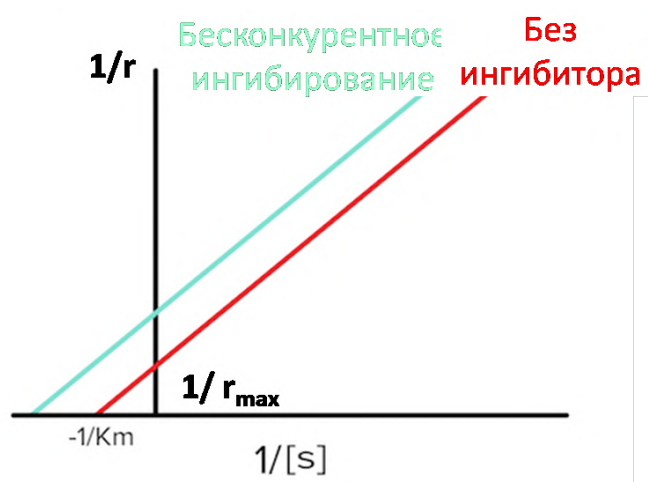


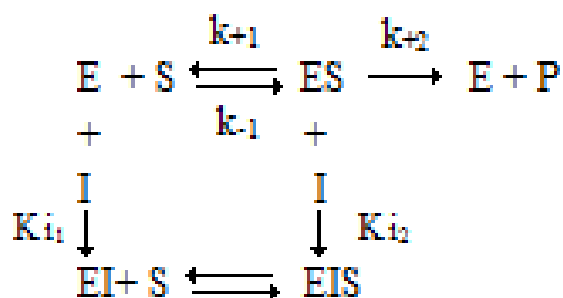
Рисунок 8.8. График бесконкурентного ингибирования в координатах Лайнуивера-Берка

Так как и константа Михаэлиса и максимальная скорость изменяются в равной степени, то в координатах Лайнуивера-Берка графики имеют вид параллельных прямых (рисунок 8.8.).

Смешанные типы ингибирования

Типы ингибирования, рассмотренные выше, являются предельными случаями в широком спектре возможных эффектов. В случае двусубстратных реакций, при определенной концентрации ингибитора, часто можно наблюдать ингибирование смешанного типа. При смешанном (mixed) ингибировании ингибитор взаимодействует и с самим ферментом, и с фермент субстратным комплексом. При этом константы диссоциации (ингибирования) обоих комплексов могут и не совпадать.





При этом $K_{i1} \neq K_{i2}$. Изменяются как константа Михаэлиса, так и максимальная скорость, но не в одинаковой степени.

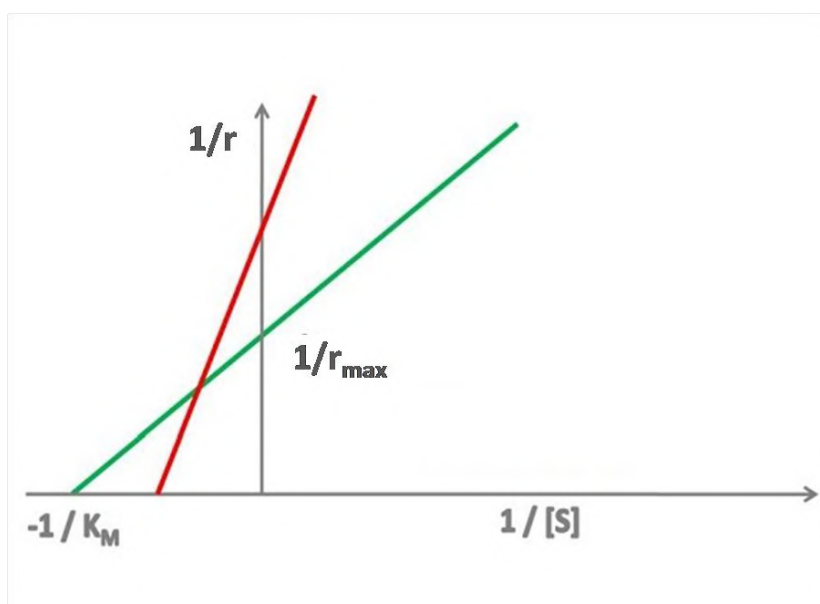


Рисунок 8.9 Смешанное ингибирование.

В случае смешанных типов ингибирования или активации графики в координатах Лайнуивера-Берка имеют вид пучка прямых, соответствующих различным концентрациям ингибитора и пересекающихся в общей точке в правом верхнем, левом верхнем или левом нижнем квадранте (в зависимости от степени связывания ингибитора) (рисунок 8.9).

Смешанное конкурентное-неконкурентное ингибирование. В этом варианте константа ингибирования $K_{i2} > K_{i1}$. Сродство фермента к субстрату



в присутствии ингибитора данного типа увеличивается, а максимальная скорость ферментативной реакции снижается

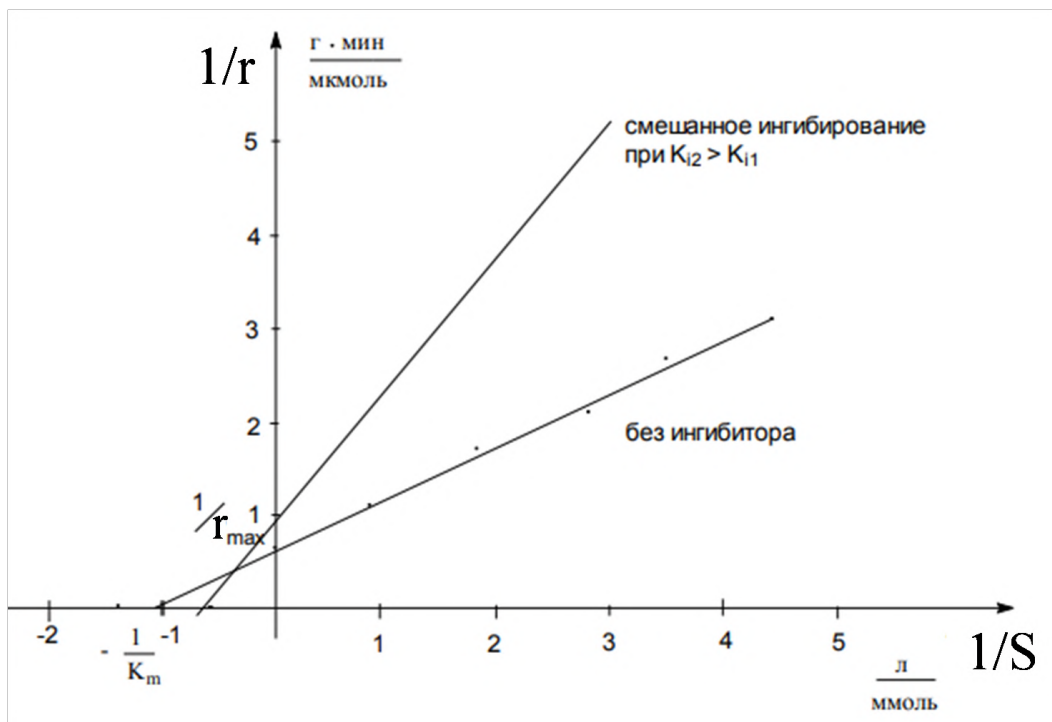


Рисунок 8.10 Смешанное конкурентное-неконкурентное ингибирование.

Смешанное неконкурентное-бесконкурентное ингибирование. В этом случае $K_{i1} > K_{i2}$. Этот ингибитор снижает и константу Михаэлиса и максимальную скорость реакции

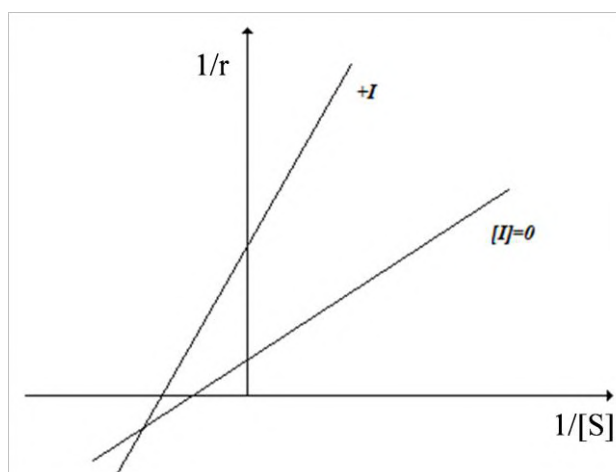


Рисунок 8.11. Смешанное неконкурентное-бесконкуоентное ингибирование.



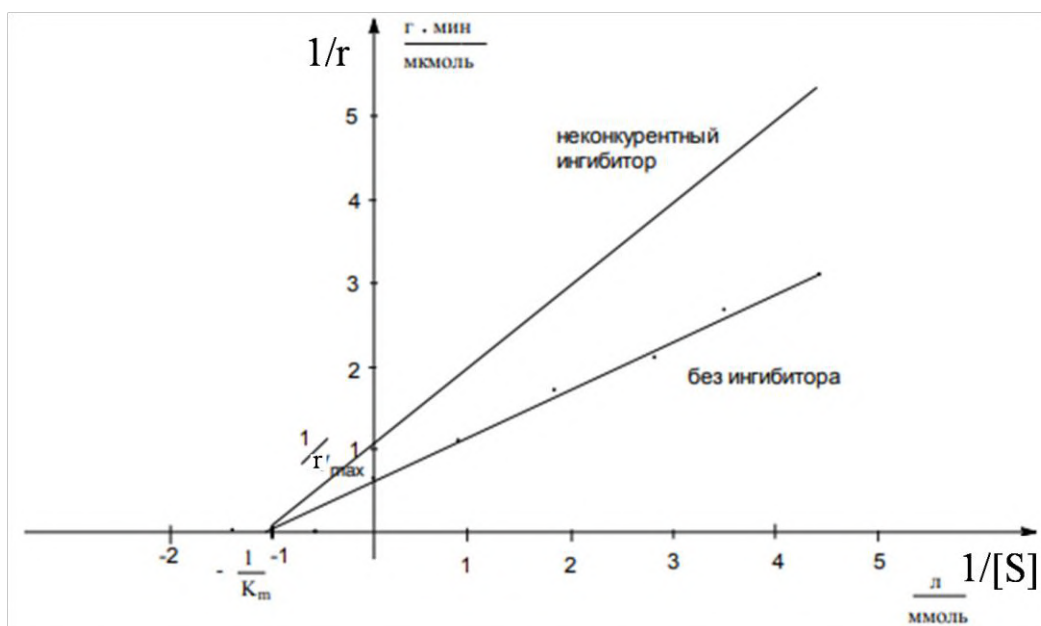


Рисунок 8.12. Смешанное ингибирование при равных константах связывания в обратных координатах.

Таким образом, неконкурентное ингибирование – частный случай смешанного при численном совпадении обеих констант ингибирования.

На рисунке 8.13 представлено сравнение зависимостей скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата в присутствии ингибиторов различного типа.

Конкурентное ингибирование

Неконкурентное ингибирование

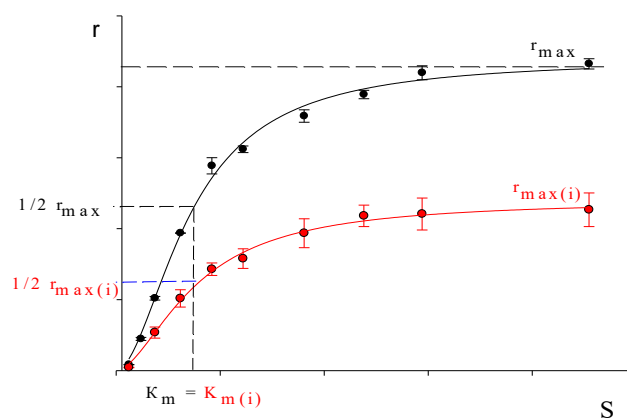
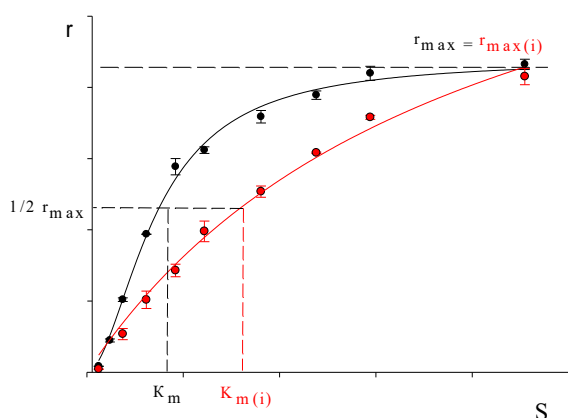


Рисунок 8.13. Сравнение зависимостей скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата в присутствии ингибиторов различного типа.



Константа ингибирования и методы ее определения

Характерная черта обратимого ингибирования – наличие равновесия между ферментом и ингибитором. При этом константа равновесия или константа ингибирования (K_i) служит мерой сродства фермента и ингибитора и выражает эффективность действия ингибитора.

Величины K_i можно измерить различными методами, как экспериментально, так и при помощи расчетов.

Если известна только одна концентрация ингибитора, то константу ингибирования можно определить, используя графики в координатах Лайнуивера-Берка. Найдя кажущиеся и истинные значения константы Михаэлиса и максимальной скорости для двух графиков (в отсутствии и в присутствии ингибитора) и подставив эти значения в формулы из таблицы.

| | Вид уравнения Михаэлиса-Ментен | Уравнения для нахождения константы ингибирования |
|--|--|--|
| Конкурентное | $r = \frac{r_{\max} [S]}{K_{m(\text{каж})} + [S]}$ | $K_{m(\text{каж})} = K_m + \frac{[I]}{K_i}$ |
| Неконкурентное | $r = \frac{r_{\max(\text{каж})} [S]}{K_m + [S]}$ | $r_{\max(\text{каж})} = \frac{r_{\max}}{1 + \frac{[I]}{K_i}}$ |
| Бесконкурентное | $r = \frac{r_{\max(\text{каж})} [S]}{K_{m(\text{каж})} + [S]}$ | $r_{\max(\text{каж})} = \frac{r_{\max}}{1 + \frac{[I]}{K_i}} \quad K_{m(\text{каж})} = \frac{K_m}{1 + \frac{[I]}{K_i}}$ |
| Смешанное конкурентно- неконкурентное | $r = \frac{r_{\max(\text{каж})} [S]}{K_{m(\text{каж})} + [S]}$ | $r_{\max(\text{каж})} = \frac{r_{\max}}{1 + \frac{[I]}{K_{i2}}} \quad K_{m(\text{каж})} = \frac{K_m + \frac{[I]}{K_{i1}}}{1 + \frac{[I]}{K_{i2}}}$ |
| Смешанное неконкурентно- бесконкурентное | $r = \frac{r_{\max(\text{каж})} [S]}{K_{m(\text{каж})} + [S]}$ | $r_{\max(\text{каж})} = \frac{r_{\max}}{1 + \frac{[I]}{K_{i2}}} \quad K_{m(\text{каж})} = \frac{K_m}{1 + \frac{[I]}{K_{i2}}}$ |



Наиболее удобен для определения константы ингибирования метод Диксона. Этот простой графический метод позволяет определять K_i непосредственно. Если определять скорость реакции в условиях постоянной концентрации субстрата и различных концентраций ингибитора, то график зависимости $1/r$ от $[I]$ будет представлять собой прямую (рисунок 8.14).

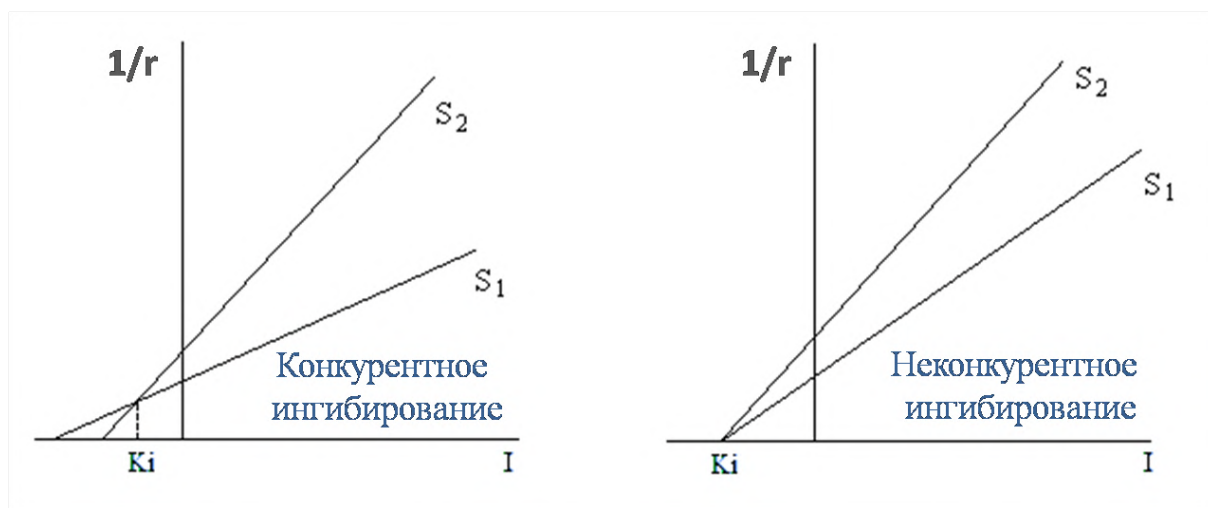


Рисунок 8.14. Графическое определение ингибиторных констант (метод Диксона). Во всех случаях концентрация ингибитора $S_1 > S_2$.

В этом случае для определения ингибиторной константы достаточно определить скорость реакции всего для двух концентраций субстрата.



Экспериментальная часть

Материалы и оборудование

1. анализатор рН-метр-иономер-БПК-термооксиметр «ЭКСПЕРТ-001» с кислородным электродом (датчиком);
2. раствор фермента глюкозооксидазы с концентрацией $0,1\text{г/см}^3$ ($0,01\text{г}$ на 100 мкл воды) (или биочувствительный элемент с иммобилизованным ферментом или с бактериями *Paracoccus yeei*);
3. диализная мембрана;
4. фосфатный буферный раствор $\text{pH}=6,8$;
5. раствор глюкозы 1 моль/дм^3 или $0,1\text{ моль/дм}^3$;
6. автоматические пипетки переменного объема;
7. магнитная мешалка с якорем;
8. кювета объемом 5 см^3 .

Порядок выполнения работы

1. Для проведения измерений используется кислородный электрод, модифицированный ферментом и анализатор термооксиметр «ЭКСПЕРТ-001» (ОАО «Эконикс-Эксперт», Москва).





Рисунок 8.15 Биосенсорная установка на основе кислородного электрода

2. Для модификации кислородного электрода наносят 10 мкл суспензии фермента глюкозооксидазы на диализную мембрану (Sigma, США) и фиксируют на электроде с помощью резинового кольца (рисунок 8.16).

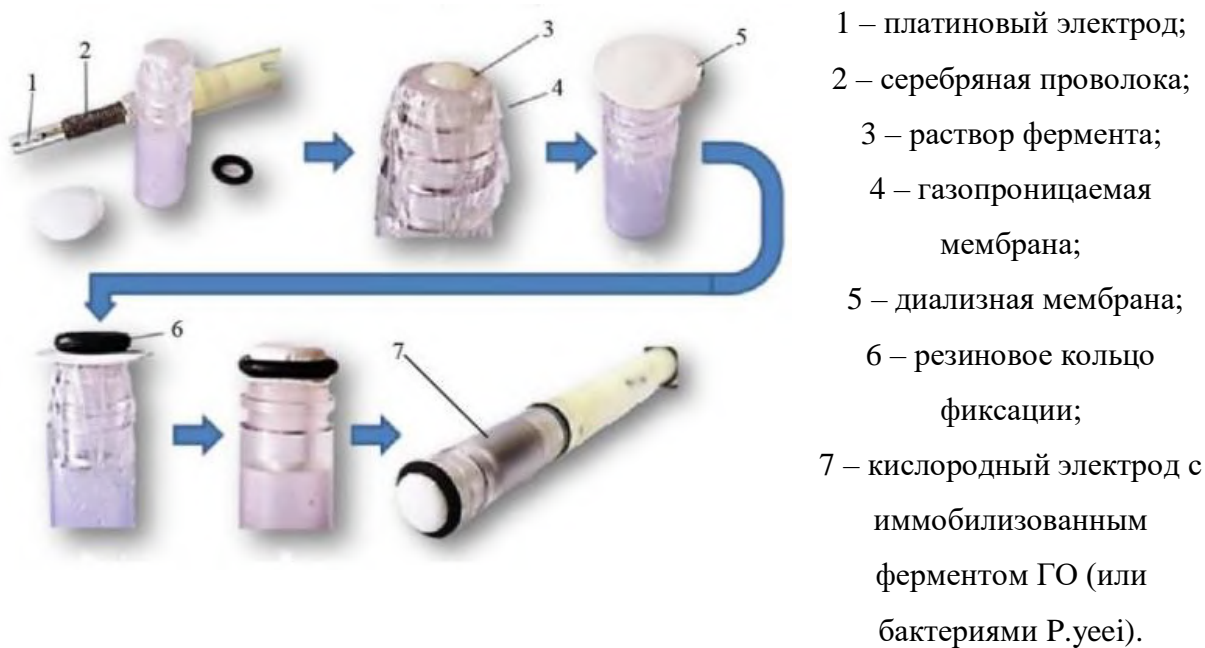


Рисунок 8.16 Иммобилизация фермента на кислородном электроде с применением диализной мембраны:



3. Управление прибором и обработка результатов измерений проводится с помощью программы «EXP2PR», установленной на персональном компьютере.

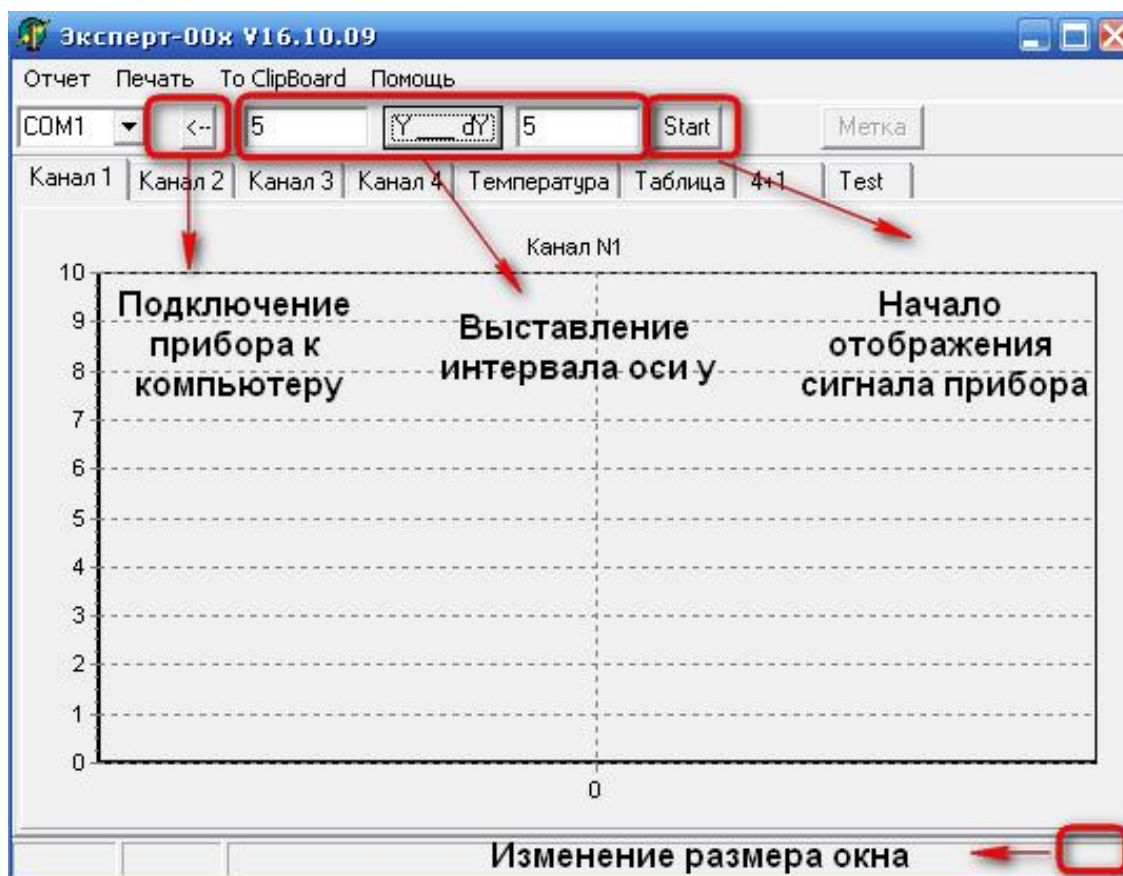


Рисунок 8.17 Интерфейс программы «EXP2PR»

1. В кювету вносят 4 см³ буферного раствора и погружают в нее электрод с иммобилизованным ферментом. Дожидаются установления стационарного содержания растворенного кислорода (от 4 до 8 мг/дм³).
2. Во вкладке программы «Таблица» устанавливают интервал записи 1 сек, нажимают галочку «Запись интервал» и вводят в кювету раствор глюкозы (рисунок 8.18).



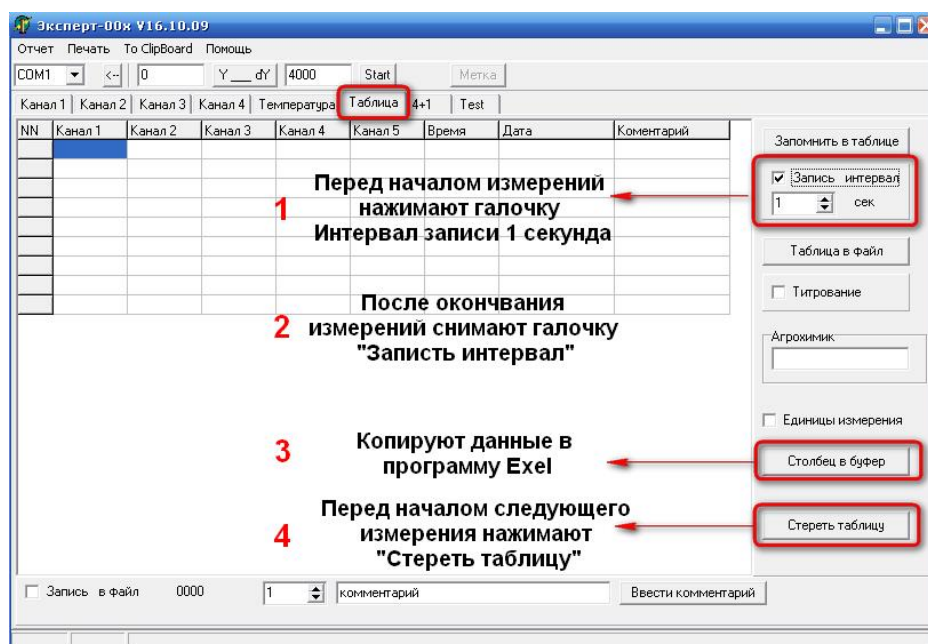


Рисунок 8.18 Вкладка «Таблица» программы «EXP2PR»

При введении субстрата в измерительную ячейку фермент окисляет его, в приэлектродном пространстве снижается концентрация кислорода, что регистрируется с помощью датчика растворенного кислорода, подключенного к анализатору «Эксперт – 001».

3. После окончания измерения кювету снова промывают буферным раствором, до восстановления начальных параметров (содержание кислорода).

4. После снятия ответа данные копируют в программу Excel и проводят их обсчет. Измеряемым параметром (ответом биосенсора) является максимальная скорость (по модулю) изменения выходного сигнала биосенсора при добавлении субстрата (рисунок 8.19)



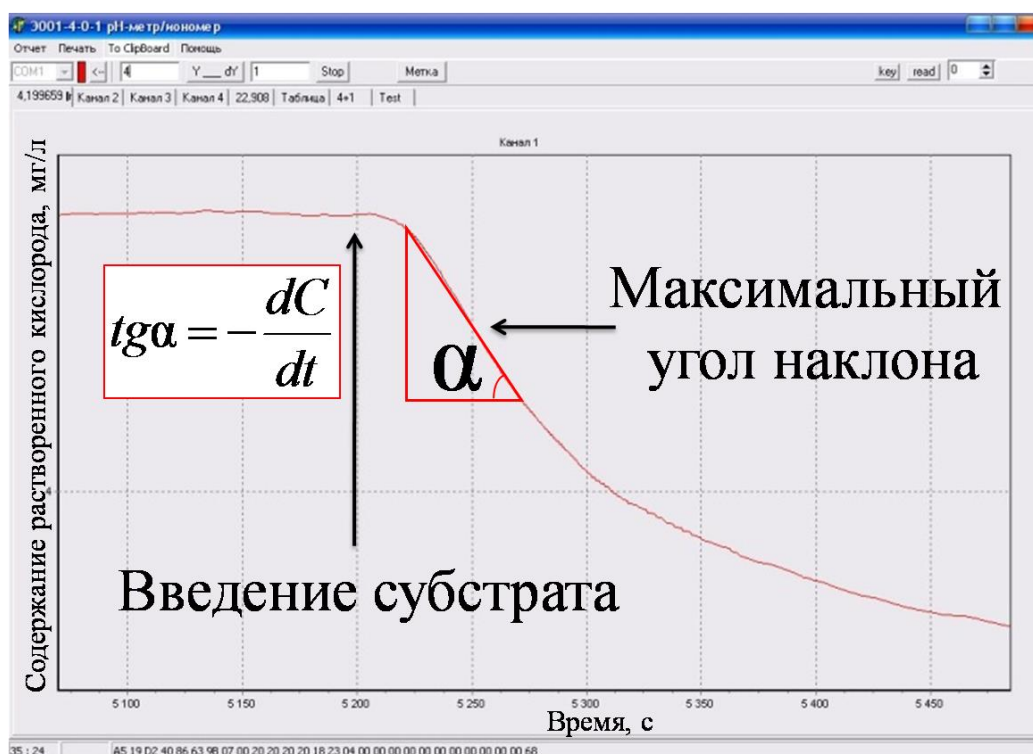


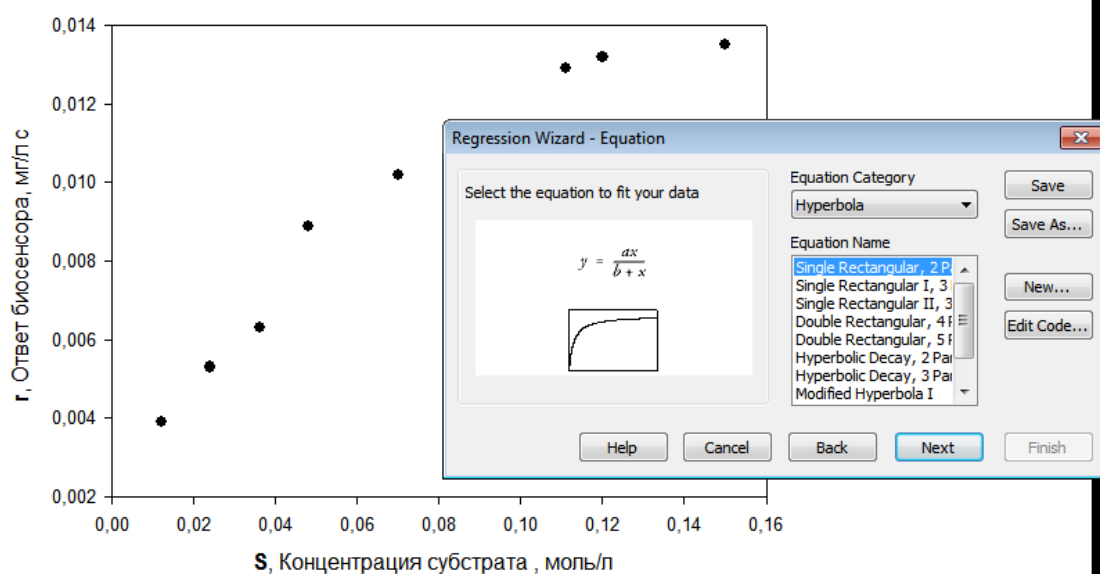
Рисунок 8.19 Изменение выходного сигнала биосенсора при добавлении субстрата.

5. Снятие ответов биосенсора на глюкозу в присутствии и отсутствии ингибитора проводят поочередно. Данные заносят в таблицу.

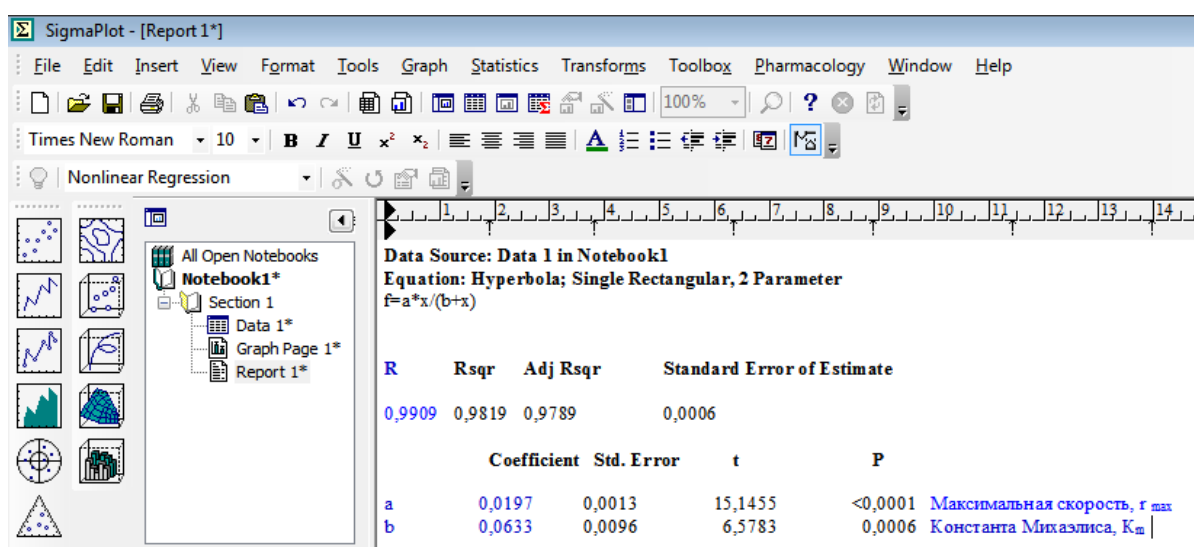
| № | Объем пробы глюкозы, мкл | Концентрация глюкозы в кювете (S), моль/дм ³ | Скорость реакции (r), мг/ дм ³ с | Скорость реакции (r) в присутствии ингибитора, мг/ дм ³ с |
|---|-----------------------------------|--|--|---|
| 1 | 50 | | | |
| 2 | 100 | | | |
| 3 | 150 | | | |
| 4 | 200 | | | |
| 5 | 300 | | | |
| 6 | 500 | | | |
| 7 | 700 | | | |



В программе SigmaPlot строят зависимость ответа биосенсора от концентрации глюкозы в кювете на основе полученных экспериментальных и расчетных данных из таблицы. Построение и обработку графиков (в присутствии и отсутствии ингибитора) ведут поочередно. Обработывают данные зависимости гиперболической функцией.



Определяют константу Михаэлиса (K_M) (коэффициент b из уравнения гиперболы) и максимальную скорость ферментативной реакции (r_{max}) (коэффициент a из уравнения гиперболы) из вкладки «Report».



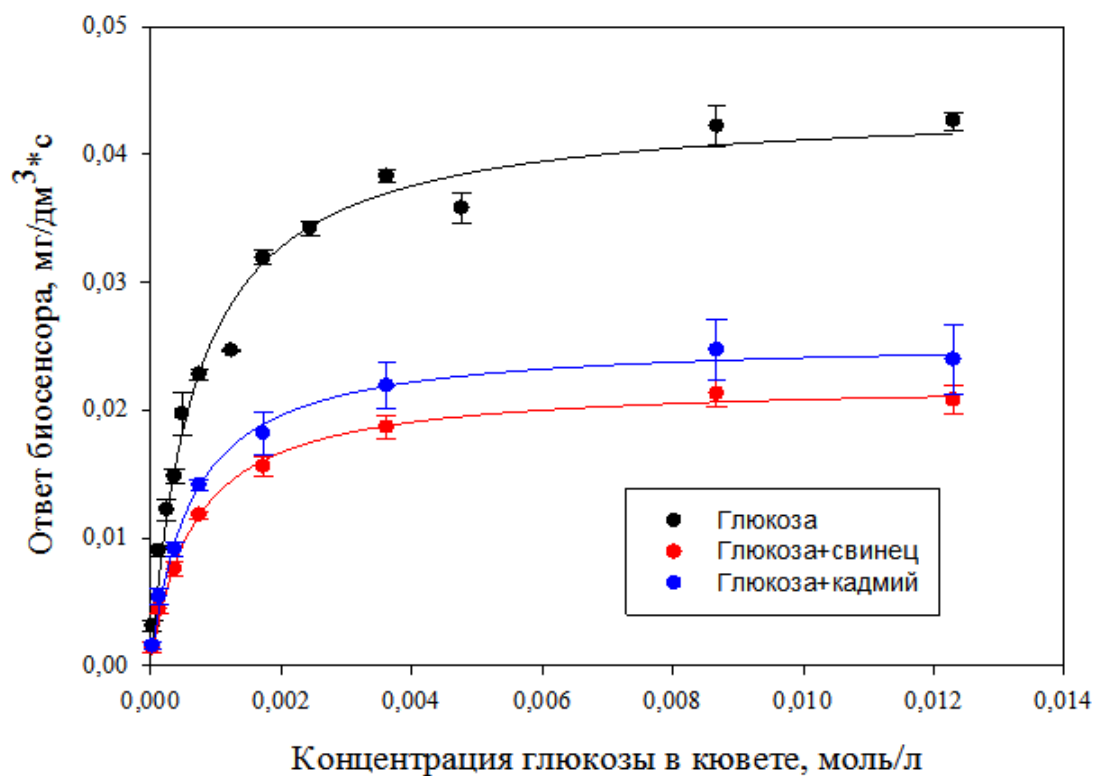


Рисунок 8.20. Зависимость ответа биосенсора от концентрации глюкозы в кювете в присутствии ингибиторов (пример)

1. Строят графики в программе Excel в присутствии и отсутствии ингибитора в двойных обратных координатах по методу Лайнуивера-Берка по данным таблицы

| № | Концентрация глюкозы в кювете (S), моль/дм ³ | Скорость реакции (r), мг/ дм ³ с | 1/S | 1/r |
|---|---|---|-----|-----|
| 1 | | | | |
| 2 | | | | |
| 3 | | | | |
| 4 | | | | |
| 5 | | | | |
| 6 | | | | |
| 7 | | | | |



Данная зависимость описывается уравнением прямой ($y=ax+b$). В случае отклонения от линейности при необходимости можно удалить несколько точек, т.к. метод хорошо работает только в области малых значений переменных. Максимальная скорость (r_{\max}) ферментативной реакции соответствует обратной величине свободного члена уравнения (коэффициент b). Константа Михаэлиса может быть найдена как графически ($-1/\text{отсекаемый отрезок на оси } x$), так и аналитически как произведение тангенса угла наклона прямой (коэффициент a в уравнении) на r_{\max} .

2. Проводят сравнение кинетических параметров зависимости ответа биосенсора в присутствии и отсутствии ингибитора. Определяют тип ингибирования, и объясняют процессы, происходящие при этом типе ингибирования. Делают вывод по работе.

Контрольные вопросы

1. Что такое ингибирование и активация?
2. Типы обратимого ингибирования?
3. Конкурентное ингибирование? Особенности кинетики
4. Кинетическое описание неконкурентного ингибирования
5. Способы определения константы ингибирования



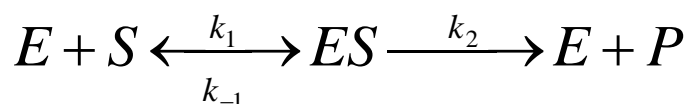
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №9. ВЫЯВЛЕНИЕ ЛИМИТИРУЮЩИХ СТАДИЙ БИОЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ СУБСТРАТА ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ ФЕРМЕНТАМИ (КЛЕТКАМИ)

Цель работы: выявить лимитирующие стадии процесса биоэлектrokatalитического окисления субстрата иммобилизованными ферментами (клетками)

Теоретические сведения

Ферментативные реакции, лежащие в основе биосенсорного анализа, чаще всего подчиняются общим законам катализа, но вследствие сложности состава и строения ферментов, являются многостадийными процессами. На процесс протекания ферментативных реакций влияют разные факторы, такие как: ингибирование и активация субстратом, pH среды, температура, процессы диффузии и т.п.

Для нахождения кинетических параметров ферментативных реакций используют разнообразные методы. Простейшим из них является анализ начальных скоростей, в основу которого положено уравнение Михаэлиса – Ментен. Простейшей схемой для описания кинетики ферментативных реакций является так называемая двухстадийная схема Михаэлиса:



в которой E — фермент;

S — субстрат;

P — продукт;

ES — фермент-субстратный комплекс;



k_1 и k_{-1} - константа скорости образования и распада фермент-субстратного комплекса, соответственно;

k_2 - константа скорости первого порядка распада фермент-субстратного комплекса ES с образованием продуктов реакции P и регенерацией фермента.

Данная кинетическая схема описывается уравнением Михаэлиса-Ментен:

$$r = \frac{k_{кат}[E]_0[S]_0}{K_{m(каж)} + [S]_0} = \frac{r_{max}[S]_0}{K_{m(каж)} + [S]_0}, \text{ где}$$

r — скорость ферментативной реакции;

$[S]_0$ — начальная концентрация субстрата;

$K_{m(каж)}$ - **кажущаяся** (т.к. зависит от pH среды, присутствия в системе ингибиторов или активаторов, наличия дополнительных стадий в схеме) **константа Михаэлиса** - равна концентрации субстрата при скорости ферментативной реакции, равной половине максимальной скорости и характеризует сродство данного фермента к тому или иному субстрату.

r_{max} - максимальная скорость реакции при данной концентрации фермента в оптимальных условиях проведения реакции.



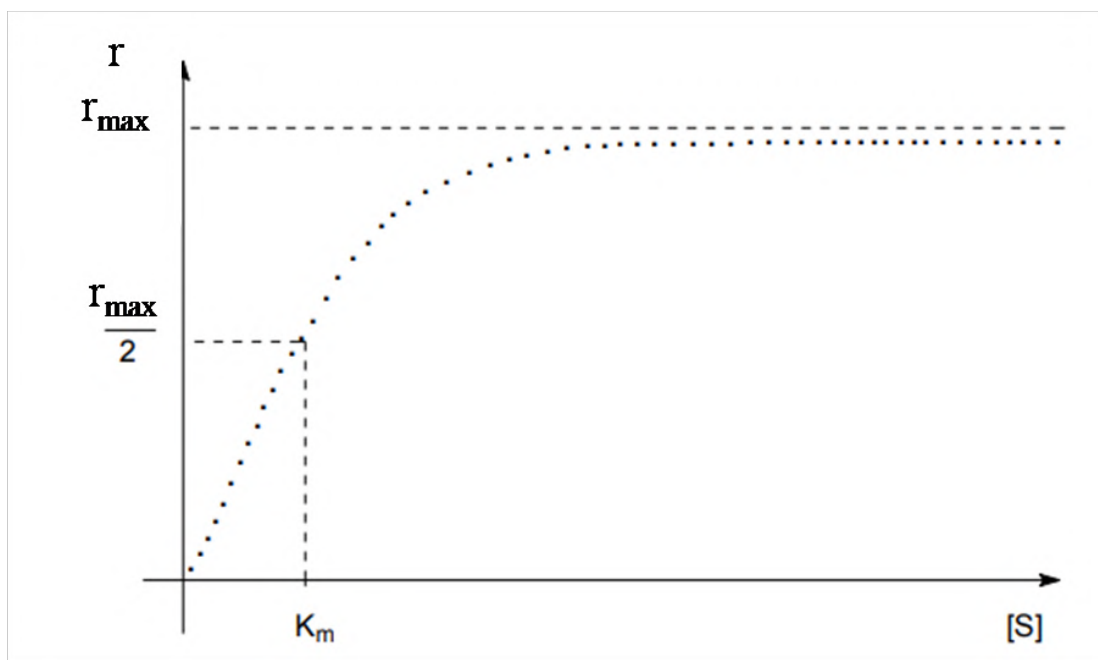


Рисунок 9.1. Зависимость скорости реакции от концентрации субстрата S .

Для выявления скоростьопределяющей стадии процессов, протекающих на ферментных электродах, используется подход, разработанный Элбери и Бартлетом, в котором биоэлектродокаталитическое окисление субстрата на электроде представляют в виде модели, учитывающей различные стадии: перенос субстрата через электродную мембрану к ферментным системам бактериальных клеток, реакцию его с ферментом, регенерацию фермента окисленным медиатором и окисление восстановленного медиатора на электроде (рисунок 9.2).



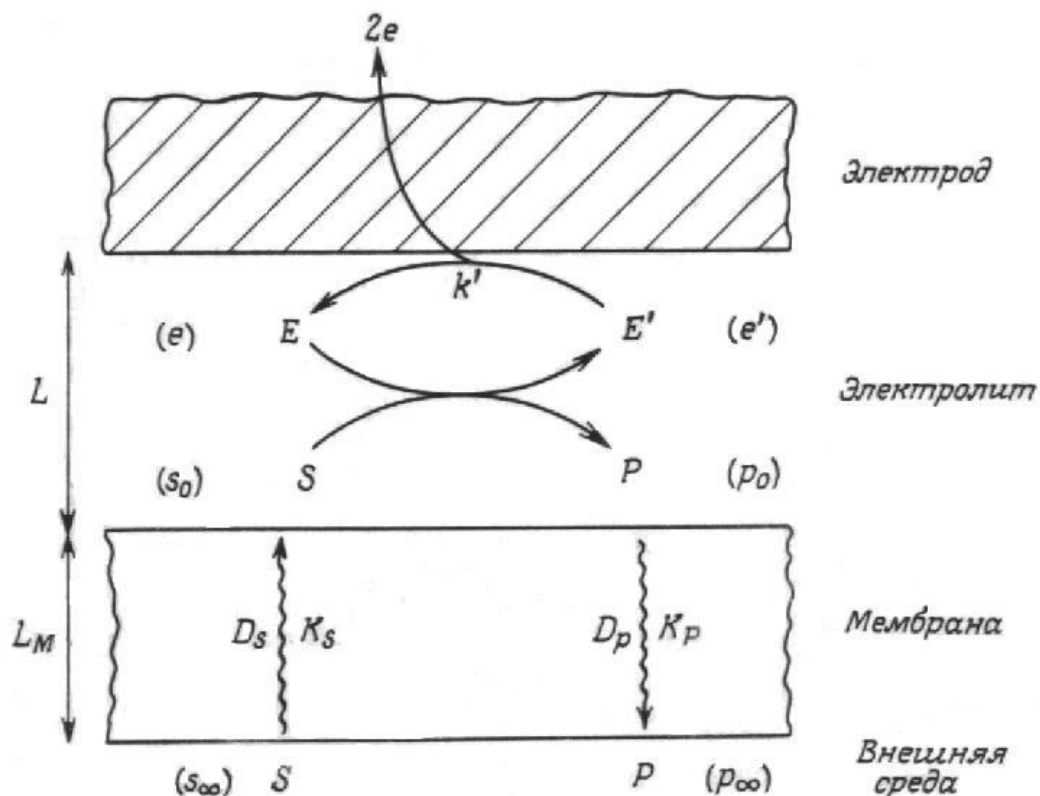


Рисунок 9.2. Схема процессов и реакций, протекающих у поверхности ферментного электрода

Математический анализ модели ферментного электрода, проведенный Элбери У. Дж. и Крестоном Д. Х., основанный на равенстве потоков веществ через каждую стадию процесса в стационарном состоянии и при условии, что ферментативная реакция протекает в рамках кинетики Михаэлиса-Ментен, приводит к уравнению зависимости потока генерируемых в электрокаталитическом процессе электронов от концентрации субстрата, аналогичному уравнению Хэйнеса :

$$\frac{S_\infty}{j} = \frac{1}{k'_{ME}} \left[1 + \frac{S_\infty}{K_{ME}} \left(1 - \frac{j}{k'_s S_\infty} \right) \right] \quad (9.1)$$

где j – поток, рассчитываемый по формуле:

$$j = \frac{I}{nFA} \quad (9.2)$$

I – сила тока, протекающего через электрод;



n – число электронов;

F – постоянная Фарадея;

A – площадь электрода;

S – концентрация субстрата в кювете;

k'_{ME} – эффективная константа скорости электрохимической реакции

на микробном электроде;

K_{ME} – константа, эквивалентная константе Михаэлиса для ферментного электрода;

k'_S – константа скорости массопереноса субстрата.

По смыслу K_{ME} аналогична константе Михаэлиса для кинетики гомогенной ферментативной реакции. При концентрациях меньше K_{ME} система является ненасыщенной. В этом случае ток пропорционален концентрации субстрата и определяется константой скорости K_{ME} . При концентрациях выше K_{ME} система становится насыщенной и поток j достигает максимального значения j_{max} .

Первая стадия нахождения лимитирующей стадии процессов, протекающих на ферментном электроде заключается в нахождении k'_{ME} по графику зависимости S_{∞}/j от S_{∞} . Из уравнения (9.1) следует при $S_{\infty} \rightarrow 0$ данная зависимость имеет предельное значение:

$$\left(\frac{S_{\infty}}{j} \right)_0 = \frac{1}{k'_{ME}} \quad (9.3)$$

Далее для значений S_{∞}/j , значительно больших, чем $(S_{\infty}/j)_0$, рассчитываем значения ρ , где

$$\rho = \frac{j/S_{\infty}}{(j/S_{\infty})_0} \leq 1$$



Параметры ρ и y , которые не имеют конкретного физического смысла, но позволяют представить экспериментальные данные в необходимом для анализа виде.

$$\rho = \frac{(j/S)}{(j/S)_0} = \frac{j}{S k'_{ME}} \quad (9.4)$$

Из уравнений (9.3) и (9.4) следует:

$$\frac{j}{S} = \rho k'_{ME} \quad (9.5)$$

С учетом (9.3)-(9.5) выражение (9.1) можно преобразовать к виду:

$$\frac{S}{j} = \left(\frac{S}{j} \right)_0 \left[1 + \frac{S}{K_{ME}} \left(1 - \frac{\rho k'_{ME}}{k'_S} \right) \right] \quad (9.6)$$

Принимая, что:

$$y = \frac{1}{K_{ME}} \left(1 - \frac{\rho k'_{ME}}{k'_S} \right) \quad (9.7)$$

и учитывая уравнение (9.4), выражение (9.7) можно привести к виду:

$$y = \frac{\rho^{-1} - 1}{S} \quad (9.8)$$

Уравнение (9.8) предсказывает, что зависимость y от ρ должна быть прямолинейной.



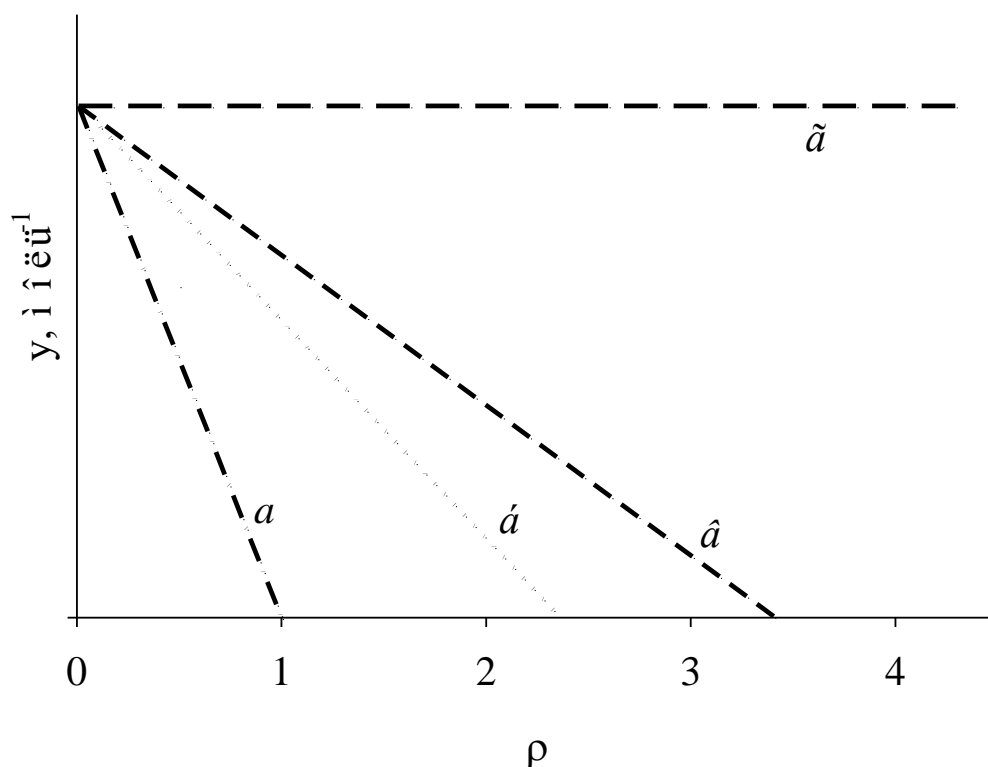


Рисунок 9. 3. Теоретические зависимости y от ρ для случаев, когда протекающие в микробных медиаторных биосенсорах процессы:

- а – лимитирует диффузия субстрата через мембрану;
- б, в – определяются в равной степени диффузией субстрата и ферментативной реакцией;
- г – лимитирует кинетика ферментативной реакции.

Положение прямой на графике y от ρ позволяет оценить относительный вклад кинетики ферментативной реакции и транспорта через мембрану в наблюдаемое значение k'_{ME} . Для этого рассмотрим два случая:

1. скорость процессов, протекающих в ферменте биосенсоре лимитирует диффузия субстрата.

Если на графике y от ρ значение ρ_0 (отрезок, отсекаемый прямой на оси абсцисс) равен единице (рисунок 9.3 а), то соблюдается условие:

при $y = 0$ $\rho_0 = 1$. Подставляя значения $y = 0$ в выражение (9.7), имеем:



$$\rho_0 = \frac{k'_s}{k'_{ME}} \quad (9.9)$$

При $\rho_0 = 1$, получаем, что эффективная константа скорости микробного электрода k'_{ME} определяется константой скорости массопереноса k'_s , следовательно, протекающие в биосенсоре процессы лимитируются диффузией субстрата к активным центрам ферментов.

2. скорость процессов, протекающих в ферментном биосенсоре лимитируют ферментативные процессы.

$$\frac{\rho_0 - 1}{\rho_0 k'_{ME}} = \frac{K_M}{k_{kat} e_{\Sigma} L} \quad (9.10)$$

Если на графике y от ρ получается горизонтальная линия, соответствующая $\rho_0 = \infty$ (рисунок 9.3 з), то уравнение (9.10) преобразуется к виду:

$$\frac{1}{k'_{ME}} = \frac{K_M}{k_{kat} e_{\Sigma} L} \quad (9.11)$$

Можно заключить, что при $\rho_0 = \infty$, значение эффективной константы скорости ферментного электрода k'_{ME} определяется кинетикой ферментативной реакции.

Если прямая на графике y от ρ пересекает ось абсцисс в любой другой точке, кроме $\rho_0 = 1$ (рисунок 9.3 б, в), то с учетом уравнения (9.9) имеем $\rho_0 = \frac{k'_s}{k'_{ME}} \neq 1$, это означает, что в протекающие в ферментном электроде процессы вносят соизмеримый вклад и диффузия субстрата, и ферментативные реакции.

Таким образом, анализ характера зависимости y от ρ является удобным методом для оценки стадии, лимитирующей скорость процессов протекающих в биосенсорах.

В случае, когда лимитирует электрохимическая реакция регенерации медиатора, ответы сенсора не будут зависеть от концентрации субстрата



(зависимость генерируемого биосенсором тока I от концентрации субстрата S будет иметь вид прямой линии, параллельной оси абсцисс).

Экспериментальная часть

Материалы и оборудование

1. Автоматические пипетки переменного объема,
2. Магнитная мешалка ПЭ-6100 (диапазон частоты вращения якоря не менее 1000 об/мин),
3. Гальванопотенциостат IPC-micro,
4. персональный компьютер;
5. угольно-пастовый электрод с иммобилизованным биоматериалом (клетки или ферменты)

Программа работы

Для расчета лимитирующих стадий требуется предварительное определение зависимости ответа биосенсора от концентрации субстрата (по аналогии с лабораторной работой №7). Далее выявление лимитирующих стадий ведется расчетными методами с помощью компьютерных программ Microsoft Excel и Sigma Plot.

Математическая модель

Для определения лимитирующих стадий биоэлектрокаталитического окисления глюкозы иммобилизованными ферментами (клетками) принимаем во внимание следующую модель: процесс диффузии состоит из диффузии субстрата через подложку, в которую иммобилизован фермент (клетка). Таким образом, скорость процессов, протекающих в биосенсоре, лимитируется либо процессами диффузии субстрата через мембрану к активным центрам ферментов (скорость определяется константой скорости массопереноса k'_s), либо ферментативной реакцией (эффективная



константа скорости ферментного электрода k'_{ME} определяется кинетикой ферментативной реакции). Ферментативная реакция протекает в рамках кинетики Михаэлиса-Ментен.

Основные этапы определения лимитирующих стадий.

1. Построить зависимость ответа биосенсора от концентрации субстрата в программе SigmaPlot и обработать гиперболической функцией (в соответствии с уравнением Михаэлиса-Ментен).

2. Найти параметры гиперболической зависимости (V_{max} – максимальная скорость ферментативной реакции (параметр а) и $K_{m(каж)}$ – кажущаяся константа Михаэлиса (параметр b))(вкладка «Report» в программе Sigma Plot).

3. В программе Microsoft Excel создать таблицу и рассчитать скорости реакции по уравнению Михаэлиса-Ментен

$$r = \frac{r_{max} [S]_0}{K_{m(каж)} + [S]_0}$$

Заполнить таблицу для построения градуировочной зависимости и определения лимитирующих стадий

| № | $[S]_0$ | $r = \frac{r_{max} [S]_0}{K_{m(каж)} + [S]_0}$ | $\rho = \frac{r}{[S]_0 K_{ME}}$ | ρ^{-1} | $y = \frac{\rho^{-1} - 1}{[S]_0}$ | $[S]_0/r$ |
|-----|---------|--|---------------------------------|-------------|-----------------------------------|-----------|
| 1 | | | | | | |
| 2 | | | | | | |
| 3 | | | | | | |
| ... | | | | | | |

$[S]_0$ – начальная концентрация субстрата в кювете, моль/ дм³

r- скорость ферментативной реакции (ответ биосенсора);

r_{max} – максимальная скорость ферментативной реакции;

$K_{m(каж)}$ – кажущаяся константа Михаэлиса, моль/ дм³

4. Определить эффективную константу скорости электрохимической реакции биосенсора (K_{ME}) построением графика в



координатах $[S]_0/r$ от $[S]_0$. График обрабатывается линейной функцией, в которой константа скорости электрохимической реакции биосенсора (K_{ME}) является обратной величиной свободного члена уравнения (коэффициент b в уравнении прямой $y=ax+b$).

$$\frac{[S]_0}{r} = \frac{1}{K_{ME}}$$

5. Для определения лимитирующей стадии процесса построить график зависимости y от ρ . Эти величины не имеют конкретного физического смысла, но позволяют представить экспериментальные данные в необходимом для анализа виде.

$$\rho = \frac{r}{[S]_0 K_{ME}}$$

$$y = \frac{\rho^{-1} - 1}{[S]_0}$$

6. Провести анализ построенного графика. На графике может быть выявлено несколько участков:

6.1. Если на графике y от ρ значение ρ_0 (отрезок, отсекаемый прямой на оси абсцисс) равен единице, то соблюдается условие: при $y = 0$ $\rho_0 = 1$. При этом эффективная константа скорости микробного электрода k'_{ME} определяется константой скорости массопереноса k'_s , следовательно, протекающие в биосенсоре процессы лимитируются диффузией субстрата к активным центрам ферментов.

$$y_0 = \frac{1}{k'_{ME}}, \quad k_s = \frac{k'_{ME}}{\rho_0}$$

В этом случае, по данным уравнения для этой прямолинейной зависимости, рассчитывают константу скорости массопереноса k_s .



6.2. Если на графике y от ρ получается горизонтальная линия, соответствующая $\rho_0 = \infty$. То можно заключить, что при $\rho_0 = \infty$, значение эффективной константы скорости ферментного электрода k'_{ME} определяется кинетикой ферментативной реакции.

$$y_0 = \frac{1}{k'_{ME}}$$

В этом случае, по данным уравнения для этой прямолинейной зависимости, рассчитывают константу скорости ферментативного электрода k'_{ME} .

6.3. Если прямая на графике y от ρ пересекает ось абсцисс в точке $\rho_0 \neq 1$. В этом случае $\rho_0 = \frac{k'_s}{k'_{ME}} \neq 1$, это означает, что в протекающие в ферментном электроде процессы вносят соизмеримый вклад и диффузия субстрата, и ферментативные реакции.

Контрольные вопросы

1. Двухстадийная схема Михаэлиса для описания кинетики ферментативных реакций?
2. Описание модели для выявления скоростьопределяющих стадий в ферментативных процессах происходящих на электроде
3. Какие бывают лимитирующие стадии?
4. Способ определения лимитирующих стадий, применяемый в данной лабораторной работе?



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Задачи по физической химии: учебное пособие (В.В. Еремин, С.И. Каргов, И.А. Успенская, Н.Е. Кузьменко, В.В. Лунин – М.: Издательство «Экзамен», 2003. – 320 с.
2. Задачи практикума по физической химии «Кинетика каталитических реакций» / М.В. Жирякова, Л.А. Тифлова, Е.В. Голубина, Е.В. Скокан. – М.: МГУ. – 2020. – 45 с.
3. Ипполитов, Е.Г. Физическая химия: учебник для вузов / Е.Г.Ипполитов, А.В.Артемов, В.В.Батраков; под ред.Е.Г.Ипполитова.— М. : Академия, 2005 .— 448с.
4. Основы физической химии: учебник в 2 ч. Ч.1: Теория / В.В. Еремин, С.И. Каргов, И.А. Успенская. – 6-е изд. – М.: Лаборатория знаний, 2021. – 348с. – ил. – (Учебник для высшей школы).
5. Семиохин И. А. Физическая химия. – М. : Изд-во МГУ, 2001. — 272 с.
6. Справочные материалы по физической и коллоидной химии: Справочное пособие/Сост. Н.В. Кирсанова, Ю.В. Тарасова. – Кемеровский технологический институт пищевой промышленности. - Кемерово, 2005. – 89 с.
7. Физическая химия. Учебное пособие / Н. А. Колпакова, В. А. Колпаков, С.В. Романенко. – Томск: Изд. ТПУ, 2004. — Ч. 1. — 168 с.
8. Физическая химия: Справочные материалы к лабораторным и практическим занятиям / Е.И. Степановских Екатеринбург: Изд-во УГТУ-УПИ, 2005. 39 с.



9. Химическая кинетика: [учеб. пособие] / В.А. Черепанов, Т.В. Аксенова; М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал. Федер. Ун-т. – Екатеринбург: Изд-во Урал. Ун-та, 2016. – 132 с.
10. Шершавина, А.А. Физическая и коллоидная химия. Методы физико-химического анализа : учеб.пособие / А.А.Шершавина .— М. : Новое знание, 2005 .— 800 с.
11. Эткинс П., де Паула Дж. Физическая химия. В 3-х ч. Ч.1: Равновесная термодинамика / Пер. с англ. И.А. Успенской, В.А. Иванова.- М. : Мир, 2007.- 494 с.
12. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. Равдель А. А. и Пономаревой А.М. — М. ООО «ТИД «Аз-book», 2009. – 240 с., ил.
13. Галимова М.Х. Ферментативная кинетика: Справочник по механизмам реакции// М.: КомКнига, 2007. – 320 с.



ПРИЛОЖЕНИЕ

Приложение 1. Единицы измерения физических величин

Международная система единиц СИ. Основные единицы СИ

| <i>Название величины</i> | <i>Единицы измерения</i> | <i>Обозначения</i> |
|--------------------------|--------------------------|--------------------|
| Длина | метр | м |
| Масса | килограмм | кг |
| Время | секунда | с |
| Сила электрического тока | ампер | А |
| Температура | градус Кельвина | К |
| Сила света | кандела | кд |
| Количество вещества | моль | моль |

Производные единицы системы СИ и некоторые внесистемные единицы, которые продолжают использоваться

| <i>Название величины</i> | <i>Единицы измерения</i> | <i>Обозначения</i> | <i>Размерность</i> |
|-----------------------------|----------------------------|--------------------|---|
| Объем | кубический метр | м ³ | |
| Объем | кубический дециметр (литр) | л | 1 л = 10 ⁻³ м ³ = 1 дм ³ |
| Сила | Ньютон | Н | |
| Давление | Паскаль | Па | м кг с ⁻² |
| Давление | мм.рт.ст. | мм.рт.ст. | |
| Энергия | Джоуль | Дж | м кг с ⁻² |
| Энергия | калория | кал | |
| Электрический заряд | Кулон | Кл | А с |
| Электрический потенциал | Вольт | В | Дж А ⁻¹ с ⁻¹ |
| Электрическое сопротивление | Ом | Ом | В А ⁻¹ |
| Длина | Ангстрем | А° | 1 А° = 10 ⁻¹⁰ м |



Десятичные приставки к названиям единиц

| <i>Приставка</i> | <i>Обозначение</i> | <i>Множитель</i> |
|------------------|--------------------|------------------|
| Тера | Т | 10^{12} |
| Гига | Г | 10^9 |
| Мега | М | 10^6 |
| кило | к | 10^3 |
| гекто | г | 10^2 |
| дека | да | 10 |
| деци | д | 10^{-1} |
| санти | с | 10^{-2} |
| милли | м | 10^{-3} |
| микро | мк | 10^{-6} |
| нано | н | 10^{-9} |
| пико | п | 10^{-12} |
| фемто | ф | 10^{-15} |
| атто | а | 10^{-18} |



Приложение 2. Физические постоянные

| <i>Постоянная</i> | <i>Символ</i> | <i>Значение</i> |
|--------------------------|---------------|--|
| Скорость света в вакууме | c | $2,997925 \cdot 10^8 \text{ м с}^{-1}$ $2,997925 \cdot 10 \text{ см с}^{-1}$ |
| Число Авогадро | N_A | $6,0225 \cdot 10^{23} \text{ частиц/моль}$ |
| Постоянная Планка | h | $6,6256 \cdot 10^{-34} \text{ Дж с}$ $6,6256 \cdot 10^{-27} \text{ эрг с}$ |
| Постоянная Ридберга | R_∞ | 10973731 м^{-1} $109737,31 \text{ см}^{-1}$ |
| Газовая постоянная | R | $8,3143 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$ $1,9872 \text{ кал К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$ |
| Постоянная Фарадея | F | $9,648456 \cdot 10^4 \text{ Кл/моль}$ |
| Постоянная Больцмана | k | $1,380662 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$ |
| Атомная единица массы | а.е.м. | $1,66053 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$ |
| Заряд электрона | e | $1,60219 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$ $4,80298 \cdot 10^{-10} \text{ эл.-ст. ед}$ |
| Масса покоя электрона | m_e | $9,1096 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$ $9,1096 \cdot 10^{-28} \text{ г}$ $0,00055 \text{ а.е.м.}$ |
| Радиус электрона | | $2,8177 \cdot 10^{-15} \text{ м}$ $2,8177 \cdot 10^{-13} \text{ см}$ |
| Масса покоя протона | m_p | $1,6725 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$ $1,6725 \cdot 10^{-24} \text{ г}$ $1,007277 \text{ а.е.м.}$ |
| Масса покоя нейтрона | m_n | $1,6748 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$ $1,6748 \cdot 10^{-24} \text{ г}$ |



Приложение 3. Предельные подвижности ионов

Предельные подвижности λ_0 ионов в водном растворе

при 25 °С, Ом⁻¹см²г-экв⁻¹

| Катионы | λ^0 | Анионы | λ^0 |
|---|-------------|---|-------------|
| H ⁺ | 349.8 | OH ⁻ | 198.3 |
| Li ⁺ | 38.68 | F ⁻ | 55.4 |
| Na ⁺ | 50.10 | Cl ⁻ | 76.35 |
| K ⁺ | 73.50 | Br ⁻ | 78.14 |
| Rb ⁺ | 77.81 | I ⁻ | 78.84 |
| Ag ⁺ | 61.90 | ClO ₃ ⁻ | 64.6 |
| NH ₄ ⁺ | 73.55 | ClO ₄ ⁻ | 67.36 |
| N(CH ₃) ₄ ⁺ | 44.92 | BrO ₃ ⁻ | 55.74 |
| $\frac{1}{2}$ Mg ²⁺ | 53.05 | CN ⁻ | 78 |
| $\frac{1}{2}$ Ca ²⁺ | 59.50 | NO ₃ ⁻ | 71.46 |
| $\frac{1}{2}$ Ba ²⁺ | 63.63 | CH ₃ COO ⁻ | 40.90 |
| $\frac{1}{2}$ Zn ²⁺ | 56.6 | C ₆ H ₅ COO ⁻ | 35.8 |
| $\frac{1}{2}$ Cd ²⁺ | 54 | H ₂ PO ₄ ⁻ | 36 |
| $\frac{1}{3}$ Al ³⁺ | 63 | $\frac{1}{2}$ SO ₄ ²⁻ | 80.02 |
| $\frac{1}{3}$ La ³⁺ | 69.7 | $\frac{1}{2}$ S ₂ O ₆ ²⁻ | 93 |



Приложение 4. Коэффициенты активности

Средние ионные коэффициенты активности в водных растворах при 25°C.

| m , моль·кг ⁻¹ | HCl | HNO ₃ | H ₂ SO ₄ | KCl | KNO ₃ | NaCl | NaNO ₃ | Na ₂ SO ₄ |
|--------------------------------|-------|------------------|--------------------------------|-------|------------------|-------|-------------------|---------------------------------|
| 0.001 | 0.965 | 0.965 | 0.830 | 0.965 | 0.965 | 0.965 | 0.966 | 0.887 |
| 0.002 | 0.952 | 0.951 | 0.757 | 0.952 | 0.951 | 0.952 | 0.953 | 0.847 |
| 0.005 | 0.928 | 0.927 | 0.639 | 0.927 | 0.926 | 0.928 | 0.929 | 0.778 |
| 0.01 | 0.904 | 0.902 | 0.544 | 0.902 | 0.898 | 0.903 | 0.905 | 0.714 |
| 0.02 | 0.875 | 0.871 | 0.453 | 0.869 | 0.862 | 0.872 | 0.873 | 0.642 |
| 0.05 | 0.830 | 0.823 | 0.340 | 0.816 | 0.799 | 0.822 | 0.821 | 0.536 |
| 0.1 | 0.796 | 0.791 | 0.265 | 0.770 | 0.739 | 0.778 | 0.762 | 0.445 |
| 0.2 | 0.767 | 0.754 | 0.209 | 0.718 | 0.663 | 0.735 | 0.703 | 0.365 |
| 0.5 | 0.757 | 0.720 | 0.156 | 0.649 | 0.545 | 0.681 | 0.617 | 0.266 |
| 1.0 | 0.809 | 0.724 | 0.132 | 0.604 | 0.443 | 0.657 | 0.548 | 0.201 |
| 2.0 | 1.009 | 0.793 | 0.128 | 0.573 | 0.333 | 0.668 | 0.478 | 0.152 |
| 3.0 | 1.316 | 0.909 | 0.142 | 0.569 | 0.269 | 0.714 | 0.437 | 0.137 |



Приложение 5. Кинетические параметры реакций

Кинетические параметры гомогенных реакций

Первый порядок в газовой фазе

| Реакция | $A, \text{с}^{-1}$ | $E, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ |
|--|---------------------|--------------------------------------|
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HBr}$ | $7.2 \cdot 10^{12}$ | 218.0 |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HCl}$ | $4 \cdot 10^4$ | 247.5 |
| $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_4$ | $3.2 \cdot 10^{12}$ | 200.5 |
| $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + 1/2 \text{O}_2$ | $4.6 \cdot 10^{13}$ | 103.5 |
| $\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{NO}_2$ | 10^{16} | 54.4 |
| Циклопропан \rightarrow пропен | $1.5 \cdot 10^{15}$ | 272.8 |
| $\text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{Cl}$ | $2 \cdot 10^{13}$ | 356.2 |

Второй порядок в газовой фазе

| Реакция | $A, \text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ | $E, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ |
|--|---|--------------------------------------|
| $\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$ | $4 \cdot 10^{13}$ | 180.5 |
| $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ | $1.6 \cdot 10^{14}$ | 165.5 |
| $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ | $9.2 \cdot 10^{13}$ | 186.4 |
| $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$ | $9.4 \cdot 10^{12}$ | 112.6 |
| $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$ | $1.03 \cdot 10^4$ | 0 |
| $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{BF}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{NH}_2\text{BF}_3$ | $7.9 \cdot 10^{11}$ | 0 |
| $\text{Br} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HBr} + \text{CH}_3$ | $5 \cdot 10^{13}$ | 76.6 |
| $\text{Br} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{H}$ | $6.9 \cdot 10^{13}$ | 74.2 |
| $\text{Cl} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HCl} + \text{CH}_3$ | $2.5 \cdot 10^{13}$ | 16.3 |
| $\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}$ | $9.5 \cdot 10^{13}$ | 23.0 |

Третий порядок в газовой фазе

| Реакция | $A, \text{см}^6 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ | $E, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ |
|---|---|--------------------------------------|
| $2\text{NO} + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{NOBr}$ | $2.7 \cdot 10^{10}$ | 5.44 |
| $2\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NOCl}$ | $4.6 \cdot 10^9$ | 15.5 |
| $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ | $1.0 \cdot 10^9$ | -4.7 |



Второй порядок в растворе

| Реакция | Растворитель | $A, \text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ | $E, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ |
|--|---------------------------------|---|--|
| $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | H_2O | $1.4 \cdot 10^{10}$ | 46.9 |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{OH}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Br}^-$ | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | $4.3 \cdot 10^{14}$ | 89.6 |
| $\text{CH}_3\text{Br} + \text{I}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{I} + \text{Br}^-$ | H_2O | $1.7 \cdot 10^{13}$ | 76.6 |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{I} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{NaI}$ | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | $1.5 \cdot 10^{14}$ | 86.2 |
| $\text{CO}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HCO}_3^-$ | H_2O | $1.5 \cdot 10^{13}$ | 38.2 |
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \rightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+ + \text{Br}^-$ | C_6H_6 | $2.8 \cdot 10^2$ | 46.9 |
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \rightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+ + \text{Br}^-$ | CH_3COCH_3 | $8.5 \cdot 10^3$ | 49.0 |



**Приложение 6. Энергия активации реакций разложения в
отсутствии или присутствии катализатора**

| Реакция разложения | Катализатор | E_a , кДж/моль |
|--|-----------------------|------------------|
| Пероксида водорода | Без катализатора | 75,4 |
| | Йодид-ион | 56,5 |
| | Коллоидная платина | 49,0 |
| Трихлоруксусной кислоты | Вода (растворитель) | 155,0 |
| | Анилин (растворитель) | 118,5 |
| Диэтилового эфира в газовой фазе | Без катализатора | 224,0 |
| | Молекулярный йод | 143,6 |
| Тринитробензойной кислоты в нитробензоле | Без катализатора | 146,4 |
| | Примесь воды | 90,8 |
| Йодистого этила в газовой фазе | Без катализатора | 154,8 |
| | Йод атомарный | 52,3 |
| Гидролиз сахарозы в водном растворе | Без катализатора | Не идет |
| | Ионы водорода | 106,94 |
| | Сахараза (фермент) | 36,40 |



Приложение 7. Константы диссоциации

| Кислота | Формула | T, °C | K_a | pK_a |
|------------------------------|---|-------|----------------------|--------|
| Азотистая (0,5 М) | HNO ₂ | 18 | $4 \cdot 10^{-4}$ | 3,4 |
| Азотная | HNO ₃ | 25 | $4,36 \cdot 10$ | -1,64 |
| Азотноватистая | H ₂ N ₂ O ₂ | 18 | $2 \cdot 10^{-8}$ | 7,7 |
| | | | $2 \cdot 10^{-12}$ | 11,7 |
| Алюминиевая (мета) | HAlO ₂ | 18 | $4 \cdot 10^{-13}$ | 12,4 |
| | | 25 | $6 \cdot 10^{-13}$ | 12,22 |
| Борная (мета) | H ₃ BO ₂ | 18 | $7,5 \cdot 10^{-10}$ | 9,12 |
| Борная (орто) | H ₃ BO ₃ | 25 | $5,8 \cdot 10^{-10}$ | 9,24 |
| | | 20 | $1,8 \cdot 10^{13}$ | 12,74 |
| | | | $1,6 \cdot 10^{-14}$ | 13,80 |
| Бромоводородная | HBr | 25 | $1 \cdot 10^9$ | -9 |
| Бромноватая | HBrO ₃ | 18 | $2 \cdot 10^{-1}$ | 0,7 |
| Бромноватистая | HBrO | 25 | $2,06 \cdot 10^{-9}$ | 8,7 |
| Ванадиевая (орто) | H ₃ VO ₄ | 25 | $3,24 \cdot 10^{-5}$ | 4,49 |
| | | | $1,12 \cdot 10^{-9}$ | 8,95 |
| | | | $7,41 \cdot 10^{-2}$ | 11,13 |
| Вольфрамовая | H ₂ WO ₄ | 25 | $6,3 \cdot 10^{-5}$ | 4,2 |
| Галлиевая (орто) | H ₃ GaO ₃ | 18 | $5 \cdot 10^{-11}$ | 10,3 |
| | | | $2 \cdot 10^{-12}$ | 11,7 |
| Германиевая (мета) | H ₂ GeO ₃ | 25 | $1,7 \cdot 10^{-9}$ | 8,77 |
| | | | $1,9 \cdot 10^{-13}$ | 12,72 |
| Германиевая (орто) | H ₄ GeO ₄ | 25 | $1,7 \cdot 10^{-9}$ | 8,78 |
| | | | $2 \cdot 10^{-3}$ | 12,7 |
| Гидросернистая (дитионистая) | H ₂ S ₂ O ₄ | 18 | $4 \cdot 10^{-3}$ | 2,4 |
| Димолибденовая | H ₂ Mo ₂ O ₇ | 25 | $9,55 \cdot 10^{-6}$ | 5,02 |
| Дифосфорная | H ₄ P ₂ O ₇ | 18 | $1,4 \cdot 10^{-1}$ | 0,85 |
| | | 25 | $1,1 \cdot 10^{-2}$ | 1,95 |



| Кислота | Формула | T, °C | K_a | pK_a |
|----------------------|--------------|-------|-----------------------|--------|
| | | | $2,1 \cdot 10^{-7}$ | 6,68 |
| | | | $4,1 \cdot 10^{-10}$ | 9,39 |
| Дихромовая | $H_2Cr_2O_7$ | 25 | $2,3 \cdot 10^{-2}$ | 1,64 |
| Иодоводородная | HI | 25 | $1 \cdot 10^{-11}$ | -11 |
| Йодная (орто) | H_5IO_6 | 25 | $3,09 \cdot 10^{-2}$ | 1,51 |
| | | | $7,08 \cdot 10^{-9}$ | 8,15 |
| | | 16 | $2,5 \cdot 10^{-13}$ | 12,6 |
| Йодная (мета) | HIO_4 | 25 | $2,3 \cdot 10^{-2}$ | 1,64 |
| Йодноватая | HIO_3 | 18 | $1,9 \cdot 10^{-1}$ | 0,72 |
| | | 25 | $1,7 \cdot 10^{-1}$ | 0,77 |
| Йодноватистая | HIO | 25 | $2,29 \cdot 10^{-11}$ | 10,64 |
| Кремниевая (орто) | H_4SiO_4 | 25 | $2 \cdot 10^{-10}$ | 9,7 |
| | | | $2 \cdot 10^{-12}$ | 11,7 |
| | | 30 | $1 \cdot 10^{-12}$ | 12 |
| | | | $1 \cdot 10^{-12}$ | 12 |
| Кремниевая (мета) | H_2SiO_3 | 18 | $2,2 \cdot 10^{-10}$ | 9,66 |
| | | | $1,6 \cdot 10^{-12}$ | 11,8 |
| Ксеноновая | H_4XeO_6 | 25 | $1 \cdot 10^{-2}$ | 2 |
| | | | $1 \cdot 10^{-6}$ | 6 |
| | | | $1 \cdot 10^{-11}$ | 11 |
| Марганцовистая | H_2MnO_4 | 25 | $7,1 \cdot 10^{-11}$ | 10,15 |
| Марганцовая | $HMnO_4$ | 25 | $2 \cdot 10^2$ | -2,3 |
| Молибденовая | H_2MoO_4 | 18 | $1 \cdot 10^{-6}$ | 6 |
| Мышьяковая (орто) | H_3AsO_4 | 25 | $5,98 \cdot 10^{-3}$ | 2,22 |
| | | | $1,05 \cdot 10^{-7}$ | 6,98 |
| | | 18 | $3,89 \cdot 10^{-12}$ | 11,41 |
| Мышьяковистая (орто) | H_3AsO_3 | 25 | 610^{-10} | 9,2 |
| | | 16 | $1,7 \cdot 10^{-14}$ | 13,77 |
| Мышьяковистая (мета) | $HAsO_2$ | 25 | $6 \cdot 10^{-10}$ | 9,2 |
| Пероксид водорода | H_2O_2 | 30 | $2,63 \cdot 10^{-12}$ | 11,58 |
| | | 18 | $1 \cdot 10^{-25}$ | 25 |



| Кислота | Формула | T, °C | K_a | pK_a |
|---------------------|--------------|-------|-----------------------|--------|
| Одовянистая | H_2SnO_2 | 18 | $6 \cdot 10^{-8}$ | 17,2 |
| Оловянная (мета) | H_2SnO_3 | 25 | $4 \cdot 10^{-10}$ | 9,4 |
| Пероксодифосфорная | $H_4P_2O_8$ | 25 | $6,61 \cdot 10^{-6}$ | 5,18 |
| | | | $2,09 \cdot 10^{-8}$ | 7,68 |
| Рениевая | $HReO_4$ | 25 | 17,78 | -1,25 |
| Свинцовистая | H_2PbO_2 | 18 | $2 \cdot 10^{-16}$ | 15,7 |
| Селенистая | H_2SeO_3 | 25 | $3,5 \cdot 10^{-3}$ | 2,26 |
| | | | $5 \cdot 10^{-8}$ | 7,3 |
| Селеноводородная | H_2Se | 18 | $1,7 \cdot 10^{-4}$ | 3,77 |
| | | | $1 \cdot 10^{-11}$ | 11 |
| Селеновая | H_2SeO_4 | 25 | $1 \cdot 10^3$ | -3 |
| | | | $1,2 \cdot 10^{-2}$ | 1,9 |
| Селеноциановая | $HSeCN$ | 25 | $2,19 \cdot 10^{-2}$ | 1,66 |
| Серная | H_2SO_4 | 25 | $1 \cdot 10^3$ | -3 |
| | | | $1,2 \cdot 10^{-2}$ | 1,9 |
| Сернистая | H_2SO_3 | 25 | $1,58 \cdot 10^{-2}$ | 1,8 |
| | | | $6,3 \cdot 10^{-8}$ | 7,2 |
| Сероводородная | H_2S | 25 | $6 \cdot 10^{-8}$ | 7,2 |
| | | | $1 \cdot 10^{-14}$ | 14 |
| | | | | |
| Сульфаминовая | NH_2SO_2OH | 25 | $9,77 \cdot 10^{-2}$ | 1,01 |
| Супероксид водорода | HO_2 | 25 | $6,3 \cdot 10^{-3}$ | 2,2 |
| Сурьмяная (орто) | H_3SbO_4 | 18 | $4 \cdot 10^{-5}$ | 4,4 |
| Сурьмянистая (мета) | $HSbO_2$ | 18 | $1 \cdot 10^{-11}$ | 11 |
| Теллуристая | H_2TeO_3 | 25 | $3 \cdot 10^{-3}$ | 2,5 |
| | | | $2 \cdot 10^{-8}$ | 7,7 |
| Телуроводородная | H_2Te | 25 | $1,0 \cdot 10^{-3}$ | 3 |
| Теллуровая (мета) | H_2TeO_4 | 25 | $2,29 \cdot 10^{-8}$ | 7,64 |
| | | 18 | $6,46 \cdot 10^{-12}$ | 11,19 |
| Теллуровая(орто) | H_6TeO_6 | 25 | $2 \cdot 10^{-8}$ | 7,7 |
| | | | $1,1 \cdot 10^{-11}$ | 10,95 |
| | | | $1 \cdot 10^{-15}$ | 15 |



| Кислота | Формула | T, °C | K_a | pK_a |
|-----------------------------------|----------------|-------|---|---------------|
| Тетраборная | $H_2B_4O_7$ | 25 | $8,13 \cdot 10^{-5}$ | 4,09 |
| | | | $1,05 \cdot 10^{-7}$ | 6,98 |
| | | | | |
| Тиосерная | $H_2S_2O_3$ | 25 | $2,2 \cdot 10^{-1}$ | 0,66 |
| | | | $2,8 \cdot 10^{-2}$ | 1,56 |
| Тиоциановая (родановодородная) | HSCN | 18 | $1,4 \cdot 10^{-1}$ | 0,85 |
| Трифосфорная | $H_5P_3O_{10}$ | 25 | $1,26 \cdot 10^{-1}$ | 0,9 |
| | | | $8,13 \cdot 10^{-5}$ | 4,09 |
| | | | $1,05 \cdot 10^{-7}$ | 6,98 |
| | | | $1,17 \cdot 10^{-10}$ | 9,93 |
| Тритиоугольная | H_2CS_3 | 20 | $2,09 \cdot 10^{-3}$ | 2,68 |
| | | | $6,03 \cdot 10^{-9}$ | 8,22 |
| Угольная (истинная константа) | H_2CO_3 | 25 | $1,32 \cdot 10^{-4}$ | 3,88 |
| Угольная (кажущиеся константы) | H_2CO_3 | 25 | $4,45 \cdot 10^{-7}$ $4,69 \cdot 10^{-11}$ | 6,35 10,33 |
| Фосфористая | H_3PO_3 | 25 | $1,6 \cdot 10^{-2}$ | 1,8 |
| | | | $6,3 \cdot 10^{-7}$ | 6,2 |
| Фосфорная (орто) | H_3PO_4 | 25 | $7,52 \cdot 10^{-3}$ | 2,12 |
| | | | $6,31 \cdot 10^{-8}$ | 7,2 |
| | | | $1,26 \cdot 10^{-12}$ | 11,9 |
| Фосфорноватистая | H_3PO_2 | 25 | $7,9 \cdot 10^{-2}$ | 1,1 |
| Фтороводородная | HF | 25 | $6,61 \cdot 10^{-4}$ | 3,18 |
| Фтороводородная (димер) | H_2F_2 | 25 | $2,63 \cdot 10^{-3}$ | 2,58 |
| Фторофосфорная | $H_2[PO_3F]$ | 25 | $2,8 \cdot 10^{-1}$ | 0,55 |
| | | | $1,6 \cdot 10^{-5}$ | 4,8 |
| | | | | |
| Хлористая | $HCIO_2$ | 18 | $5 \cdot 10^{-3}$ | 2,3 |
| Хлороводородная (соляная) | HCl | 25 | $1 \cdot 10^7$ | -7 |
| Хлорноватистая | $HCIO$ | 25 | $5,01 \cdot 10^{-8}$ | 7,3 |
| Хлорсульфоновая | $ClSO_3H$ | 20 | $2,69 \cdot 10^{10}$ | -10,43 |
| Хромовая | H_2CrO_4 | 25 | $1 \cdot 10$ | -1 |



| Кислота | Формула | Т,°С | K_a | pK_a |
|--------------------------------|----------------|------|----------------------|--------|
| | | | $3,16 \cdot 10^{-7}$ | 6,5 |
| Циановодородная (синильная) | HCN | 25 | $7,9 \cdot 10^{-10}$ | 9,1 |
| Циановая | HCNO | 18 | $1,2 \cdot 10^{-4}$ | 3,92 |
| 1,3,5-Триазин-2,4,6-триол | $H_3C_3N_3O_3$ | 25 | $1,8 \cdot 10^{-7}$ | 6,75 |
| Циклотриметафосфорная | $H_3P_3O_9$ | 25 | $8,91 \cdot 10^{-3}$ | 2,05 |



**Приложение 8. Градуировочные зависимости для определения
концентрации йода**

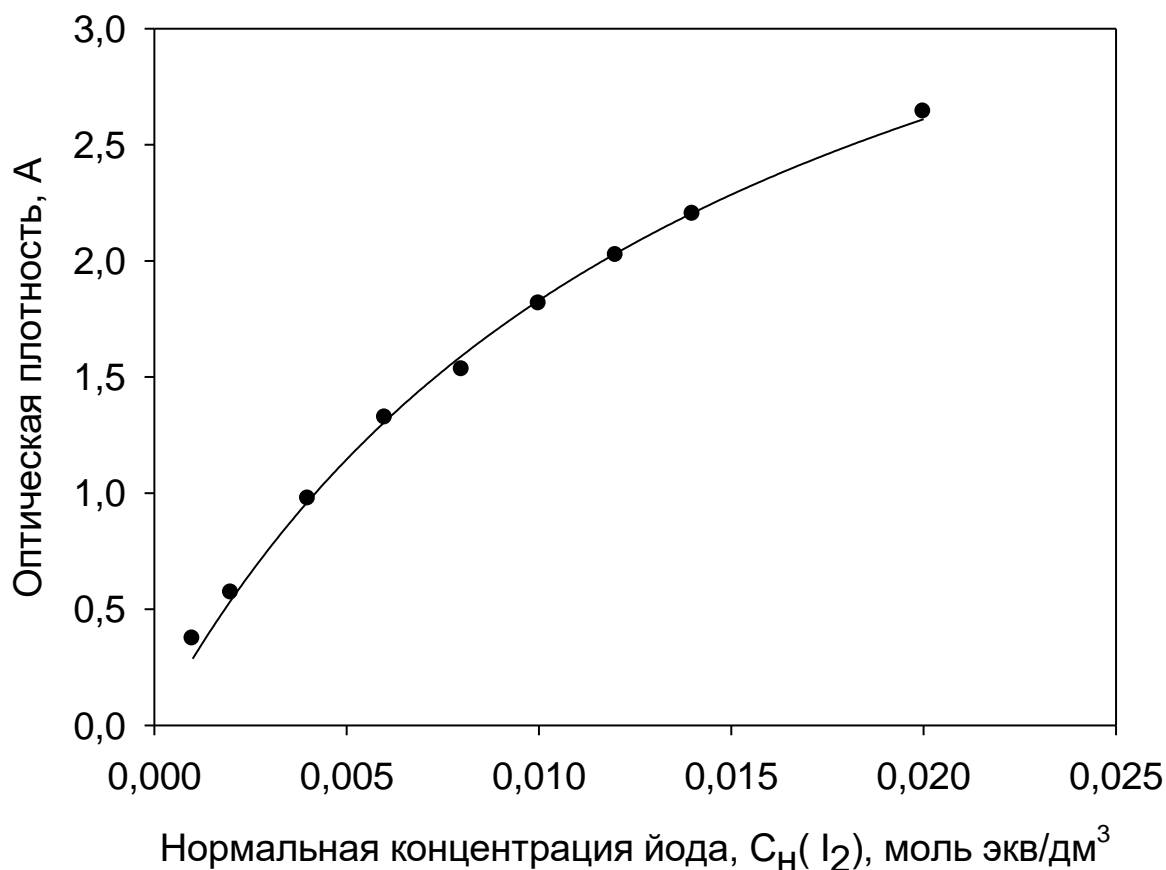
Определение значений оптической плотности растворов йода различных концентраций проведено с использованием фотометра «Эксперт-003» при длине волны $\lambda=470$ нм.

Значения оптической плотности

| Нормальной концентрации йода $C_n (I_2)$, моль·экв/дм ³ | Оптическая плотность раствора, А |
|--|----------------------------------|
| 0,001 | 0,372 |
| 0,002 | 0,570 |
| 0,004 | 0,975 |
| 0,006 | 1,324 |
| 0,008 | 1,531 |
| 0,01 | 1,815 |
| 0,012 | 2,023 |
| 0,014 | 2,201 |
| 0,02 | 2,641 |



В области концентраций от 0,001 до 0,02 моль·экв/дм³ зависимость оптической плотности от нормальной концентрации йода ($C_n(I_2)$) имеет вид гиперболы.



Уравнение градуировочной зависимости в гиперболическом виде:

$$A = \frac{4,55 \cdot C_n}{0,0149 + C_n}$$

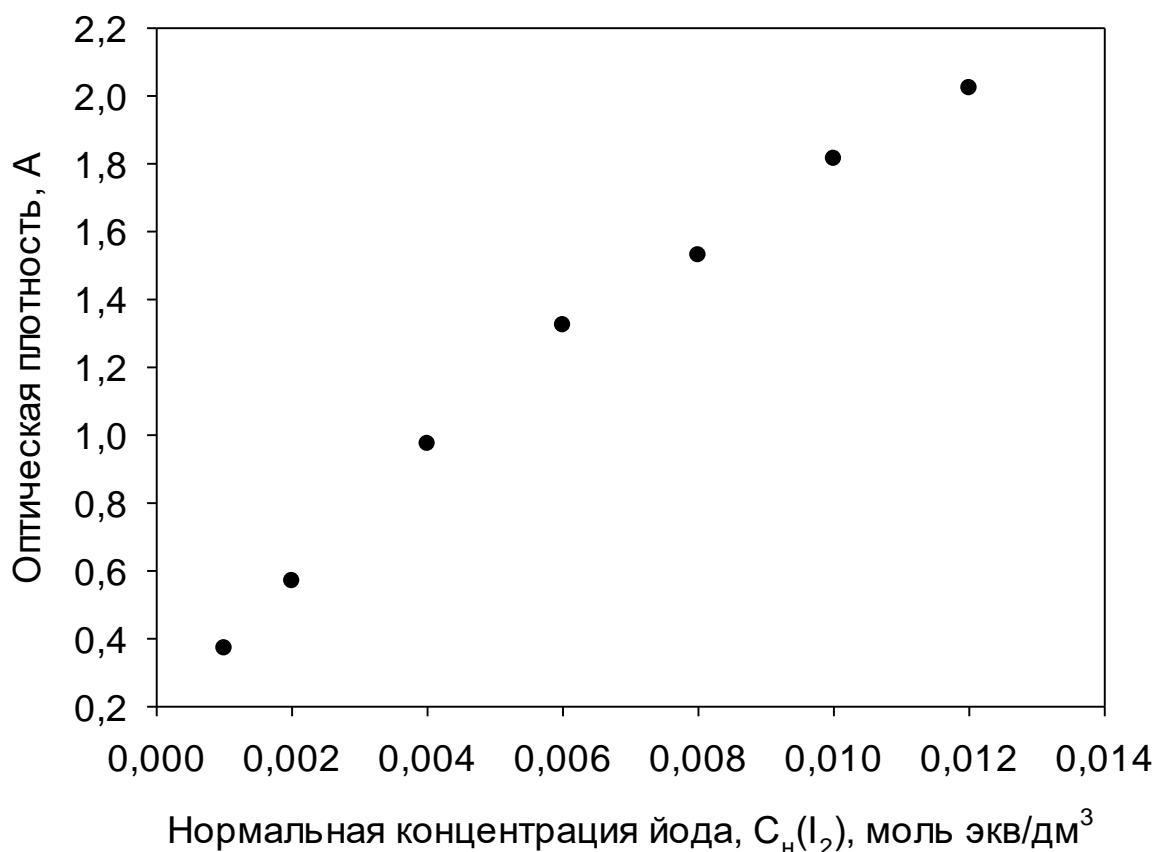
Коэффициент корреляции $R=0,9985$

Для расчета нормальной концентрации йода в области концентраций от 0,001 до 0,02 моль·экв/дм³ необходимо воспользоваться следующим уравнением:

$$C_{n(I_2)} = \frac{0,0149 \cdot A}{4,55 - A}$$



Для определения низких концентраций йода (0,001-0,012 моль·экв/дм³) можно использовать градуировочный график обработанный уравнением прямой.



Уравнение градуировочной зависимости:

$$A = 160 \cdot C_{\text{н}} + 0,27$$

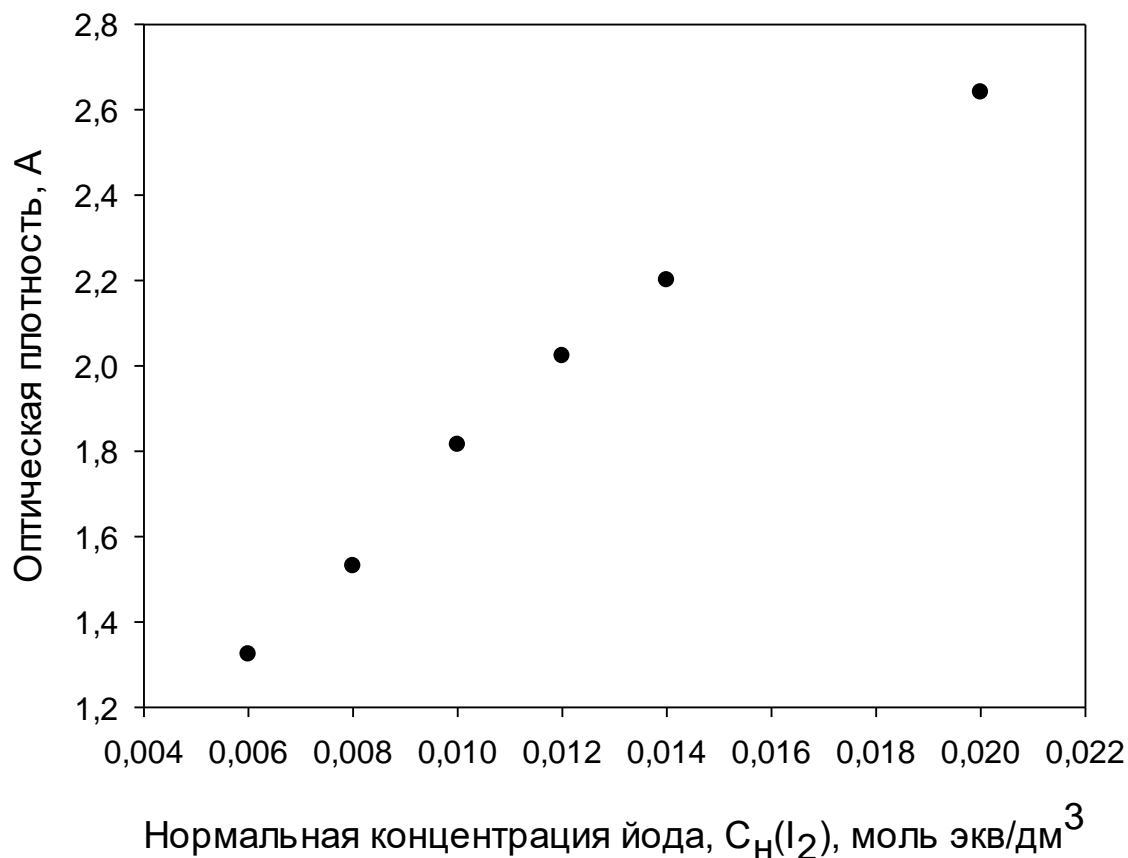
Коэффициент корреляции R=0,9936

Для расчета нормальной концентрации йода в области концентраций от 0,001 до 0,012 моль·экв/дм³ необходимо воспользоваться следующим уравнением:

$$C_{\text{н}(I_2)} = \frac{A - 0,27}{160}$$



Для определения высоких концентраций йода (0,006-0,02 моль·экв/дм³) можно использовать градуировочный график обработанный уравнением прямой.



Уравнение градуировочной зависимости:

$$A = 94,7 \cdot C_{н} + 0,82$$

Коэффициент корреляции $R=0,9905$

Для расчета нормальной концентрации йода в области концентраций от 0,006 до 0,02 моль·экв/дм³ необходимо воспользоваться следующим уравнением

$$C_{н(I_2)} = \frac{A - 0,82}{94,7}$$



**Приложение 9. Варианты линеаризации зависимости скорости
реакции от концентрации субстрата**

$$v = \frac{k_{+2}[E_0][S]}{K_m + [S]}$$

или

$$v = \frac{V s}{K_m + s}$$

Метод Лайнуивера-Берка

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{V} + \frac{K_m}{V} \frac{1}{s}$$

Метод Хайнса-Вульфа

$$\frac{s}{v} = \frac{K_m}{V} + \frac{s}{V}$$

Метод Иди-Хофсти.

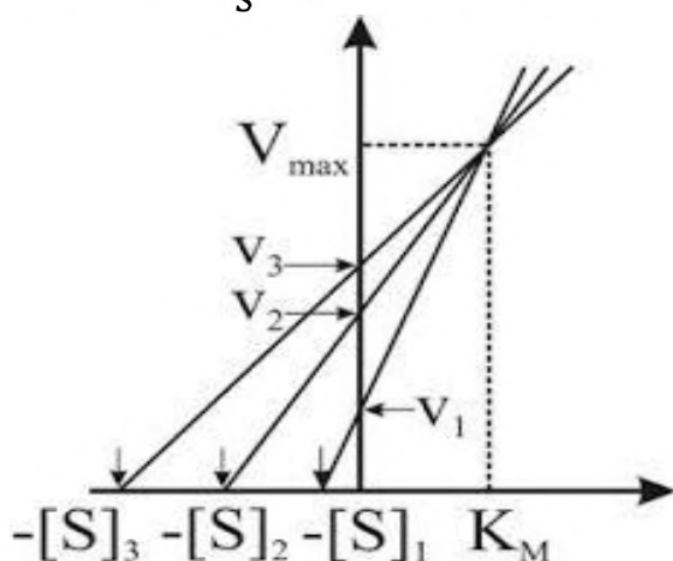
$$v = V_{max} - K_m \frac{v}{s}$$

Метод Эйзенталя и
Корниш-Боудена.

$$V_{max} = v + \frac{v}{s} K_m$$

Метод Эйзенталя и Корниш-Боудена

$$V = v + \frac{v}{s} K_m \quad \text{Эйзенталя и Корниш-Боудена}$$



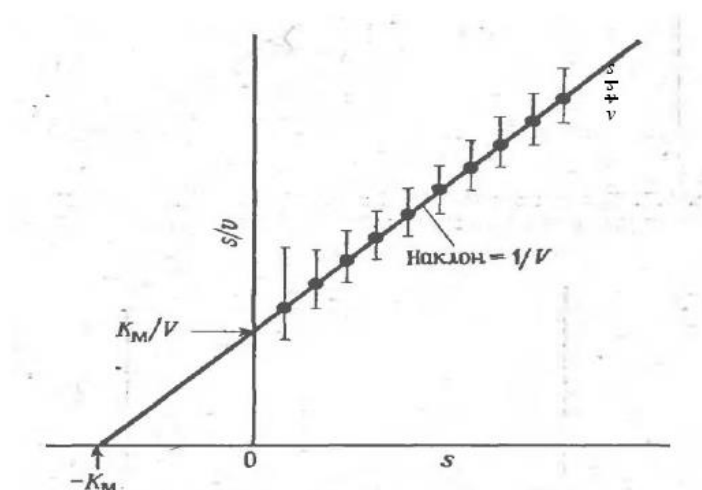
Строятся прямые по парным значениям s и v на осях. Точка их пересечения дает значения параметров. Наиболее подходящий для определения параметров способ.



Метод Хайнса-Вульфа

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{V} + \frac{K_m}{V} \frac{1}{s}$$

$$\frac{s}{v} = \frac{K_m}{V} + \frac{s}{V}$$



Недостаток – определение параметров в области малых значений s , что сильно снижает точности их определения.



**Приложение 10. Стандартные температуры фазовых переходов
и их теплоты испарения**

| <i>Вещество</i> | <i>T_{кип}, К</i> | <i>ΔH_{исп}, кДж/моль</i> |
|---|---------------------------|-----------------------------------|
| HCl | 188,1 | 16,2 |
| HF | 292,7 | 32,6 |
| HBr | 206,4 | 17,6 |
| HI | 237,8 | 19,8 |
| H ₂ S | 212,8 | 18,7 |
| H ₂ Se | 231,7 | 19,9 |
| H ₂ Te | 271,0 | 23,4 |
| NH ₃ | 239,8 | 23,4 |
| PH ₃ | 185,7 | 14,7 |
| AsH ₃ | 210,7 | 16,7 |
| SbH ₃ | 255,0 | 21,1 |
| H ₂ O | 373,2 | 41,1 |
| CCl ₄ | 349,8 | 30,0 |
| HCOOH | 373,6 | 36,2 |
| CH ₃ OH | 337,7 | 50,8 |
| CCl ₃ OH | 334,3 | 54,4 |
| C ₂ H ₅ OH | 351,7 | 38,6 |
| CH ₃ COOH | 391,0 | 78,9 |
| CH ₂ ClCOOH | 463,0 | 56,5 |
| C ₆ H ₆ | 353,2 | 30,8 |
| C ₆ H ₅ Cl | 405,0 | 42,8 |
| C ₆ H ₅ I | 462,0 | 46,8 |
| C ₆ H ₅ Br | 429,0 | 42,7 |
| C ₆ H ₅ NO ₂ | 483,6 | 53,3 |
| C ₆ H ₅ OH | 351,4 | 25,8 |
| HCl | 159,0 | 1,99 |
| NH ₃ | 195,5 | 5,65 |
| H ₂ O | 273,2 | 6,01 |
| CCl ₄ | 250,2 | 2,51 |
| C ₂ H ₅ OH | 156,2 | 5,02 |
| C ₆ H ₆ | 278,6 | 9,83 |
| C ₇ H ₈ | 178,2 | 6,53 |



**Стандартные температуры фазовых переходов и их теплоты
плавления**

| <i>Вещество</i> | <i>T_{пл}, K</i> | <i>ΔH_{пл}, кДж/моль</i> |
|-------------------|--------------------------|----------------------------------|
| Al | 933,2 | 10,8 |
| Cu | 1356,1 | 13,0 |
| Hg | 234,21 | 2,3 |
| H ₂ O | 273,15 | 6,1 |
| S | 392,4 | 1,72 |
| SO ₂ | 197,6 | 7,4 |
| SbCl ₃ | 346,3 | 13 |
| Sn | 505 | 7,2 |
| Fe | 1812,1 | 13,8 |
| Pb | 600,5 | 4,77 |
| Zn | 692,7 | 7,2 |



Приложение 11. Термодинамические свойства простых веществ, соединений и ионов в водных растворах

$\Delta H_{f,298}^0$ [кДж/моль] – изменение стандартной энтальпий (теплоты образования) при образовании (индекс *f*–formation) данного вещества из простых веществ, термодинамически устойчивых при 101,325 кПа (1 атм) и при выбранной температуре 298 К,.

S_{298}^0 [Дж/моль·К] - стандартные значения энтропии веществ при 298 К,

$\Delta G_{f,298}^0$ [кДж/моль] - изменение стандартной энергии Гиббса при 101,325 кПа (1 атм) и при выбранной температуре 298 К,.

$C_{p,298}^0$ [Дж/моль·К] стандартные значения изобарной теплоемкости веществ при 298 К,

Теплоемкость при температуре T в указанном в таблице температурном интервале выражается уравнениями:

$$C_p^o = a + bT + \frac{c}{T^2} \quad \text{или}$$

$$C_p^o = a + bT + cT^{-2}$$

Свойства ионов в растворах даны при $a = 1$ по отношению к H^+ , соответствующие характеристики которого приняты равным нулю.



| Вещество | $\Delta H_{f,298}^0$ | S_{298}^o | $\Delta G_{f,298}^0$ | $C_{p,298}^0$ | Коэффициенты уравнения | | | Температурный интервал, К |
|----------------------|--|-------------|----------------------|---------------|-----------------------------------|----------------|--------------------|---------------------------|
| | | | | | $C_p^o = a + bT + c \hat{T}^{-2}$ | | | |
| | | | | | a | $b \cdot 10^3$ | $c' \cdot 10^{-5}$ | |
| Простые вещества | | | | | | | | |
| Ag (кр.) | 0 | 42,55 | 0 | 25,44 | 23,97 | 5,27 | -0,25 | 273-1234 |
| Al (кр.) | 0 | 28,33 | 0 | 24,35 | 20,67 | 12,38 | — | 273-932 |
| As (серый) | 0 | 35,61 | 0 | 24,74 | 23,28 | 5,74 | — | 298-800 |
| Au (кр.) | 0 | 47,40 | 0 | 25,36 | 23,68 | 5,19 | — | 298-1336 |
| B (кр.) | 0 | 5,86 | 0 | 11,09 | 16,78 | 9,04 | -7,49 | 298-1700 |
| Ba (α) | 0 | 60,67 | 0 | 28,28 | 22,26 | 13,81 | — | 298-643 |
| Ba (β) | ^(α→β) ΔH ₆₄₃ 0,63 | — | — | — | 10,46 | 29,29 | — | 643-983 |
| Be (кр.) | 0 | 9,54 | 0 | 16,44 | 19,16 | 8,87 | -4,77 | 298-1556 |
| Bi (кр.) | 0 | 56,90 | 0 | 26,02 | 18,79 | 22,59 | — | 298-544,5 |
| Br (г.) | 111,88 | 174,90 | 82,44 | 20,79 | 19,98 | 1,34 | 0,36 | 298-1000 |
| Br ⁻ (г.) | -218,87 | 163,39 | -238,67 | 20,79 | 20,79 | — | — | До 20000 К |
| Br ₂ (ж.) | 0 | 152.21 | 0 | 75,69 | 75,69 | — | — | 298-332 |



| Вещество | $\Delta H^0_{f,298}$ | S^o_{298} | $\Delta G^0_{f,298}$ | $C^0_{p, 298}$ | Коэффициенты уравнения | | | Температурный интервал, К |
|----------------------|----------------------|-------------|----------------------|----------------|-----------------------------------|----------------|--------------------|---------------------------|
| | | | | | $C^o_p = a + bT + c \hat{T}^{-2}$ | | | |
| | | | | | a | $b \cdot 10^3$ | $c' \cdot 10^{-5}$ | |
| Br ₂ (г.) | 30,91 | 245,37 | 3,14 | 36,07 | 37,32 | 0,50 | -1,26 | 298-1600 |
| C (алмаз) | 1,83 | 2,37 | 2,83 | 6,11 | 9,12 | 13,22 | -6,19 | 298-1200 |
| C (графит) | 0 | 5,74 | 0 | 8,54 | 16,86 | 4,77 | -8,54 | 298-2500 |
| C (г.) | 716,67 | 157,99 | 671,28 | 20,84 | 20,84 | — | — | 298-1600 |
| C ₂ (г.) | 830,86 | 199,31 | 774,86 | 43,21 | 30,67 | 3,97 | 10,19 | 298-2000 |
| Ca (α) | 0 | 41,63 | 0 | 26,36 | 22,22 | 13,93 | — | 273-713 |
| Cd (α) | 0 | 51,76 | 0 | 25,94 | 22,22 | 12,30 | — | 273-594 |
| Cl (г.) | 121,34 | 165,08 | 105,35 | 21,84 | 23,14 | -0,67 | -0,96 | 298-2000 |
| Cl ⁻ (г.) | -233,63 | 153,25 | -239,86 | 20,79 | 20,79 | — | — | До 20 000 К |
| Cl ₂ (г.) | 0 | 222,98 | 0 | 33,93 | 37,03 | 0,67 | -2,85 | 298-3000 |
| Co (α) | 0 | 30,04 | 0 | 24,81 | 19,83 | 16,75 | — | 298-700 |
| Cr (кр.) | 0 | 23,64 | 0 | 23,35 | 24,43 | 9,87 | 3,68 | 298-2000 |
| Cs (кр.) | 0 | 84,35 | 0 | 31,38 | 31,38 | — | — | 273-301,8 |
| Cu (кр.) | 0 | 33,14 | 0 | 24,43 | 22,64 | 6,28 | — | 298-1357 |
| D (г.) | 221,67 | 123,24 | 206,52 | 20,79 | 20,79 | — | — | До 20 000 К |



| Вещество | $\Delta H_{f,298}^0$ | S_{298}^0 | $\Delta G_{f,298}^0$ | $C_{p,298}^0$ | Коэффициенты уравнения $C_p^o = a + bT + c \hat{T}^{-2}$ | | | Температурный интервал, К |
|---------------------|----------------------|-------------|----------------------|---------------|---|----------------|--------------------|---------------------------------|
| | | | | | a | $b \cdot 10^3$ | $c' \cdot 10^{-5}$ | |
| D ₂ (г.) | 0 | 144,86 | 0 | 29,20 | 28,58 | 0,88 | 1,96 | 298-1500 |
| F (г.) | 79,38 | 158,64 | 62,30 | 22,75 | 23,70 | -3,21 | — | 298-500 |
| F- (г.) | -259,68 | 145,47 | -266,61 | 20,79 | 20,79 | -0,10 | 2,67 | До 20 000 К |
| F ₂ (г.) | 0 | 202,67 | 0 | 31,33 | 34,56 | 2,51 | -3,51 | 298-2000 |
| Fe (α) | 0 | 27,15 | 0 | 24,98 | 17,24 | 24,77 | — | 298-700 |
| Ga (кр.) | 0 | 41,09 | 0 | 26,07 | 26,07 | — | — | 298-302,9 |
| Ge (кр.) | 0 | 31,09 | 0 | 23,35 | 25,02 | 3,43 | -2,34 | 298-1210 |
| H (г.) | 217,98 | 114,60 | 203,28 | 20,79 | 20,79 | — | — | до 20 000 К |
| H+ (г.) | 1536,21 | 108,84 | 1517 | 20,79 | 20,79 | — | — | до 20 000 К |
| H- (г.) | 139,03 | 108,85 | 132,26 | 20,79 | 20,79 | — | — | до 20 000 К |
| H ₂ (г.) | 0 | 130,52 | 0 | 28,83 | 27,28 | 3,26 | 0,50 | 298-3000 |
| Hg (ж.) | 0 | 75,90 | 0 | 27,99 | 26,94 | 0,00 | 0,79 | 298-629,9 |
| Hg (г.) | 61,30 | 174,85 | 31,80 | 20,79 | 20,79 | — | — | до 4 000 К |
| I (г.) | 106,76 | 180,67 | 70,21 | 20,79 | 20,07 | 0,68 | 0,46 | 298-3000 |



| Вещество | $\Delta H_{f,298}^0$ | S_{298}^0 | $\Delta G_{f,298}^0$ | $C_{p,298}^0$ | Коэффициенты уравнения $C_p^0 = a + bT + c \hat{T}^{-2}$ | | | Температурный интервал, К |
|----------------------|----------------------------------|-------------|----------------------|---------------|---|----------------|--------------------|---------------------------------|
| | | | | | a | $b \cdot 10^3$ | $c' \cdot 10^{-5}$ | |
| I- (г.) | -195,02 | 169,15 | -221,92 | 20,79 | 20,79 | — | — | до 20 000 К |
| I ₂ (кр.) | 0 | 116,14 | 0 | 54,44 | 40,12 | 49,79 | — | 298-385 |
| I ₂ (г.) | 62,43 | 260,60 | 19,39 | 36,90 | 37,40 | 0,59 | -0,71 | 298-3000 |
| In (кр.) | 0 | 57,82 | 0 | 26,74 | 20,25 | 21,59 | — | 298-430 |
| K (кр.) | 0 | 64,18 | 0 | 29,58 | 5,61 | 81,17 | — | 298-335 |
| La (кр.) | 0 | 56,90 | 0 | 27,82 | 25,8 | 6,70 | — | 298-1153 |
| Li (кр.) | 0 | 28,24 | 0 | 24,73 | 6,86 | 46,44 | 3,51 | 298-450 |
| Mg (кр.) | 0 | 32,68 | 0 | 24,89 | 22,30 | 10,63 | -0,42 | 298-920 |
| Mn (α) | 0 | 32,01 | 0 | 26,28 | 23,85 | 14,14 | -1,59 | 298-980 |
| Mo (кр.) | 0 | 28,62 | 0 | 24,06 | 21,67 | 6,95 | — | 298-2890 |
| N ₂ (г.) | 0 | 191,50 | 0 | 29,12 | 27,88 | 4,27 | — | 298-2500 |
| Na (кр.) | 0 | 51,21 | 0 | 28,24 | 16,82 | 37,82 | — | 287-371 |
| Na (ж.) | (плавл) ΔH_{371} 2,60 | — | — | — | — | — | — | — |



| Вещество | $\Delta H_{f,298}^0$ | S_{298}^0 | $\Delta G_{f,298}^0$ | $C_{p,298}^0$ | Коэффициенты уравнения $C_p^0 = a + bT + c \hat{T}^{-2}$ | | | Температурный интервал, К |
|---------------------|---|-------------|----------------------|---------------|---|----------------|--------------------|---------------------------------|
| | | | | | a | $b \cdot 10^3$ | $c' \cdot 10^{-5}$ | |
| Ni (α) | 0 | 29,87 | 0 | 26,07 | 16,99 | 29,46 | — | 298-633 |
| Ni (β) | $^{(\alpha \rightarrow \beta)}\Delta H_{633}$ 0,38 | — | — | — | 25,10 | 7,53 | — | 633-1725 |
| O (г.) | 249,17 | 160,95 | 231,75 | 21,91 | 20,80 | 0,01 | 0,98 | 298-3000 |
| O+ (г.) | 1568,78 | 154,85 | 1546,96 | 20,79 | 20,79 | — | — | 298-2500 |
| O- (г.) | 101,43 | 157,69 | 91,20 | 21,67 | 20,84 | -0,02 | 0,75 | 298-3000 |
| O ₂ (г.) | 0 | 205,04 | 0 | 29,37 | 31,46 | 3,39 | -3,77 | 298-3000 |
| O ₃ (г.) | 146,26 | 238,82 | 162,76 | 39,25 | 47,03 | 8,04 | -9,04 | 298-1500 |
| P (бел.) | 0 | 41,09 | 0 | 23,82 | 23,82 | — | — | 273-317 |
| P (ж.) | $^{(\text{плавл})}\Delta H_{317}$ =0,66 | — | — | — | — | — | — | 317-550 |
| P (красн.) | -17,45 | 22,80 | -12,00 | 21,39 | 26,33 | 14,89 | — | 298-870 |
| P ₂ (г.) | 143,85 | 217,94 | 103,37 | 32,05 | 16,95 | 0,85 | - 4,31 | 298-2000 |
| Pb (кр.) | 0 | 64,81 | 0 | 26,82 | 36,16 | 8,71 | — | 298-601 |



| Вещество | $\Delta H_{f,298}^0$ | S_{298}^0 | $\Delta G_{f,298}^0$ | $C_{p,298}^0$ | Коэффициенты уравнения $C_p^0 = a + bT + c \hat{T}^{-2}$ | | | Температурный интервал, К |
|---------------------|---|-------------|----------------------|---------------|---|----------------|--------------------|---------------------------------|
| | | | | | a | $b \cdot 10^3$ | $c' \cdot 10^{-5}$ | |
| Pb (ж.) | ^(плавл) ΔH_{601} 4,77 | — | — | — | 24,23 | -3,09 | — | 601-1200 |
| Pt (кр.) | 0 | 41,55 | 0 | 35,86 | 32,49 | 5,61 | — | 298-2000 |
| Ra (кр.) | 0 | (71,2) | 0 | (27,2) | — | — | — | — |
| Rb (кр.) | 0 | 76,23 | 0 | 30,88 | 30,88 | — | — | 298-310 |
| S (монокл.) | 0,38 | 32,55 | 0,19 | 23,64 | 23,64 | — | — | 368-392 |
| S (ромб.) | 0 | 31,92 | 0 | 22,68 | 22,68 | — | — | 273-368 |
| S (г.) | 278,81 | 167,75 | 238,31 | 23,67 | 23,67 | — | — | — |
| S ₂ (г.) | 128,37 | 228,03 | 79,42 | 32,51 | 36,11 | 1,09 | -3,51 | 298-2000 |
| Sb (кр.) | 0 | 45,69 | 0 | 25,23 | 23,10 | 7,28 | — | 273-900 |
| Se (кр.) | 0 | 42,44 | 0 | 25,36 | 18,95 | 23,01 | — | 273-490 |
| Si (кр.) | 0 | 18,83 | 0 | 19,99 | 22,82 | 3,86 | -3,54 | 298-1685 |
| Sn (бел.) | 0 | 51,55 | 0 | 26,99 | 21,59 | 18,10 | — | 298-505 |
| Sn (ж.) | ^(плавл) ΔH_{505} 7,03 | — | — | — | 21,54 | 6,15 | 12,88 | 505-800 |



| Вещество | $\Delta H_{f,298}^0$ | S_{298}^0 | $\Delta G_{f,298}^0$ | $C_{p,298}^0$ | Коэффициенты уравнения $C_p^o = a + bT + c \hat{T}^{-2}$ | | | Температурный интервал, К |
|-----------------|----------------------|-------------|----------------------|---------------|---|----------------|--------------------|---------------------------------|
| | | | | | a | $b \cdot 10^3$ | $c' \cdot 10^{-5}$ | |
| Sr (кр.) | 0 | 55,69 | 0 | 26,36 | 22,22 | 13,89 | — | 298-830 |
| Te (кр.) | 0 | 49,50 | 0 | 25,71 | 19,12 | 22,09 | — | 298-720 |
| Th (α) | 0 | 53,39 | 0 | 27,32 | 23,56 | 12,72 | — | 298-1600 |
| Ti (α) | 0 | 30,63 | 0 | 25,02 | 21,10 | 10,54 | — | 298-1155 |
| Tl (α) | 0 | 64,18 | 0 | 26,32 | 22,01 | 14,48 | — | 273-500 |
| U (α) | 0 | 50,29 | 0 | 27,66 | 16,19 | 30,63 | 2,05 | 298-940 |
| W (кр.) | 0 | 32,64 | 0 | 24,27 | 22,91 | 4,69 | — | 298-2500 |
| Zn (кр.) | 0 | 41,63 | 0 | 25,44 | 22,38 | 10,04 | — | 273-690 |
| Zr (α) | 0 | 38,99 | 0 | 25,44 | 21,97 | 11,63 | — | 298-1135 |



Продолжение таблицы – неорганические вещества

| Вещество | $\Delta H^{\circ}_{f,298}$, кДж/моль | S°_{298} , Дж/(моль·К) | $\Delta G^{\circ}_{f,298}$, кДж/моль | $C^{\circ}_{p,298}$, Дж/(моль·К) | Коэффициенты уравнения $C_p^{\circ} = a + bT + cT^{-2}$ | | | Температурный интервал, К |
|--|--|------------------------------------|--|--------------------------------------|---|-------------------|---------------------|------------------------------|
| | | | | | a | b·10 ³ | c'·10 ⁻⁵ | |
| AgBr (кр) | -100,42 | 107,11 | -97,02 | 53,3 | 33,18 | 64,43 | - | 298-700 |
| AgCl (кр) | -126,78 | 96,23 | -109,54 | 50,79 | 62,26 | 4,18 | -11,3 | 298-725 |
| AgI (α) | -61,92 | 115,48 | -66,35 | 54,43 | 24,35 | 100,83 | - | 298-420 |
| AgNO ₃ -α | -124,52 | 140,92 | -33,6 | 93,05 | 36,65 | 189,12 | - | 298-433 |
| Ag ₂ O (кр) | -30,54 | 121,75 | -10,9 | 65,86 | 55,48 | 29,46 | - | 298-500 |
| Ag ₂ S (α) | -31,8 | 143,51 | -39,7 | 76,53 | 64,6 | 39,96 | - | 298-449 |
| Ag ₂ SO ₄ (кр) | -715,88 | 200 | -618,36 | 131,38 | 96,65 | 116,73 | - | 298-597 |
| AlBr ₃ (кр) | -513,38 | 180,25 | -490,6 | 100,5 | 49,95 | 169,58 | - | 298-370 |
| AlCl ₃ (кр) | -704,17 | 109,29 | -628,58 | 91 | 77,12 | 47,83 | - | 273-453 |
| AlF ₃ (α) | -1510,42 | 66,48 | -1431,15 | 75,1 | 72,26 | 45,86 | -9,62 | 298-727 |
| Al ₂ O ₃ (корунд) | -1675,69 | 50,92 | -1582,27 | 79,04 | 114,55 | 12,89 | -34,31 | 298-1800 |
| Al ₂ (SO ₄) ₃ (кр) | -3441,8 | 239,2 | -3100,87 | 259,41 | 366,31 | 65,59 | -112,4 | 298-1100 |
| AsCl ₃ (ж) | -305,01 | 216,31 | -259,16 | 133,47 | - | - | - | - |
| AsCl ₃ (г) | -270,34 | 328,82 | -258,04 | 75,48 | 82,09 | 1 | -5,94 | 298-2000 |
| As ₂ O ₃ (клаудетит) | -653,37 | 122,72 | -577,03 | 112,21 | 59,83 | 175,73 | - | 298-582 |
| As ₂ O ₃ (арсенолит) | -656,89 | 108,32 | -576,16 | 95,65 | 35,02 | 203,34 | - | 298-548 |
| As ₂ O ₅ (кр) | -921,32 | 105,44 | -478,69 | 116,52 | - | - | - | - |



Продолжение таблицы– неорганические вещества

| Вещество | $\Delta H^{\circ}_{f,298}$, кДж/моль | S°_{298} , Дж/(моль·К) | $\Delta G^{\circ}_{f,298}$, кДж/моль | $C^{\circ}_{p,298}$, Дж/(моль·К) | Коэффициенты уравнения $C_p^{\circ} = a + bT + cT^{-2}$ | | | Температурный интервал, К |
|--|--|------------------------------------|--|--------------------------------------|--|-------------------|---------------------|------------------------------|
| | | | | | a | b·10 ³ | c'·10 ⁻⁵ | |
| BCl ₃ (г) | -402,96 | 290,08 | -387,98 | 62,63 | 70,54 | 11,97 | -10,21 | 298-1000 |
| BF ₃ (г) | -1136,58 | 254,01 | -1119,93 | 50,46 | 52,05 | 28,03 | -8,87 | 298-1000 |
| B ₂ O ₃ (кр) | -1270,43 | 53,84 | -1191,29 | 62,76 | 36,53 | 106,32 | -5,48 | 298-723 |
| BaCO ₃ (кр) | -1210,85 | 112,13 | -1132,77 | 85,35 | 86,9 | 48,95 | -11,97 | 298-1040 |
| BaCl ₂ (кр) | -859,39 | 123,64 | -811,71 | 75,31 | 71,13 | 13,97 | - | 298-1195 |
| Ba(NO ₃) ₂ (кр) | -992,07 | 213,8 | -797,23 | 151,63 | 125,73 | 149,37 | -16,78 | 298-868 |
| BaO (кр) | -553,54 | 70,29 | -525,84 | 46,99 | 53,3 | 4,35 | -8,28 | 298-1270 |
| Ba(OH) ₂ (кр) | -943,49 | 100,83 | -855,42 | 97,91 | 70,71 | 91,63 | - | 298-681 |
| BaSO ₄ (кр) | -1458,88 | 132,21 | -1348,43 | 102,09 | 141,42 | 0 | -35,27 | 298-1300 |
| BeO (кр) | -598,73 | 14,14 | -569,54 | 25,56 | 35,35 | 16,74 | -13,26 | 298-1175 |
| BeSO ₄ (кр) | -1200,81 | 77,97 | -1089,45 | 85,69 | 71,78 | 99,69 | -13,78 | 298-863 |
| Bi ₂ O ₃ (кр) | -570,7 | 151,46 | -490,23 | 113,8 | 103,51 | 33,47 | - | 298-978 |
| CO (г) | -110,53 | 197,55 | -137,15 | 29,14 | 28,41 | 4,1 | -0,46 | 298-2500 |
| CO ₂ (г) | -393,51 | 213,66 | -394,37 | 37,11 | 44,14 | 9,04 | -8,54 | 298-2500 |
| COCl ₂ (г) | -219,5 | 283,64 | -205,31 | 57,76 | 67,15 | 12,03 | -9,04 | 298-1000 |
| COS (г) | -141,7 | 231,53 | -168,94 | 41,55 | 48,12 | 8,45 | -8,2 | 298-1800 |
| CS ₂ (ж.) | 88,7 | 151,04 | 64,41 | 75,65 | - | - | - | - |
| CS ₂ (г) | 116,7 | 237,77 | 66,55 | 45,48 | 52,09 | 6,69 | -7,53 | 298-1800 |



Продолжение таблицы– неорганические вещества

| Вещество | $\Delta H^\circ_{f,298}$, кДж/моль | S°_{298} , Дж/(моль·К) | $\Delta G^\circ_{f,298}$, кДж/моль | $C^\circ_{p,298}$, Дж/(моль·К) | Коэффициенты уравнения $C_p^\circ = a + bT + cT^{-2}$ | | | Температурный интервал, К |
|--|--|----------------------------------|--|------------------------------------|--|-------------------|---------------------|------------------------------|
| | | | | | a | b·10 ³ | c'·10 ⁻⁵ | |
| CaC ₂ -α | -59,83 | 69,96 | -64,85 | 62,72 | 68,62 | 11,88 | -8,66 | 298-720 |
| CaCO ₃ (кальцит) | -1206,83 | 91,71 | -1128,35 | 83,47 | 104,52 | 21,92 | -25,9 | 298-1200 |
| CaCl ₂ (кр) | -795,92 | 108,37 | -749,34 | 72,59 | 71,88 | 12,72 | -2,51 | 298-1055 |
| CaF ₂ -α | -1220,89 | 68,45 | -1168,46 | 67,03 | 59,83 | 30,46 | 1,97 | 298-1000 |
| CaHPO ₄ (кр) | -1808,56 | 111,38 | -1675,38 | 110,04 | 138,41 | 55,1 | -40,3 | 298-1000 |
| CaHPO ₄ ·2H ₂ O (кр) | -2397,46 | 189,45 | -2148,6 | 197,07 | - | - | - | - |
| Ca(H ₂ PO ₄) ₂ (кр) | -3114,57 | 189,54 | -2811,81 | - | - | - | - | - |
| Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·H ₂ O(кр) | -3408,29 | 259,83 | -3057 | 258,82 | - | - | - | - |
| Ca(NO ₃) ₂ (кр) | -938,76 | 193,3 | -743,49 | 149,33 | 122,88 | 153,97 | -17,2 | 298-800 |
| CaO (кр) | -635,09 | 38,07 | -603,46 | 42,05 | 49,62 | 4,52 | -6,95 | 298-1800 |
| Ca(OH) ₂ (кр) | -985,12 | 83,39 | -897,52 | 87,49 | 105,19 | 12,01 | -19 | 298-600 |
| CaS (кр) | -476,98 | 56,61 | -471,93 | 47,49 | 42,68 | 15,9 | - | 298-1000 |
| CaSO ₄ (ангидрит) | -1436,28 | 106,69 | -1323,9 | 99,66 | 70,21 | 98,74 | - | 298-1400 |
| Ca ₃ (PO ₄) ₂ -α | -4120,82 | 235,98 | -3884,9 | 227,82 | 201,84 | 166,02 | -20,9 | 298-1373 |
| CdCl ₂ (кр) | -390,79 | 115,27 | -343,24 | 73,22 | 61,25 | 40,17 | - | 298-841 |
| CdO (кр) | -258,99 | 54,81 | -229,33 | 43,64 | 48,24 | 6,38 | -4,9 | 298-1500 |
| CdS (кр) | -156,9 | 71,13 | -153,16 | 47,32 | 53,97 | 3,77 | - | 298-1273 |
| CdSO ₄ (кр) | -934,41 | 123,05 | -823,88 | 99,62 | 77,32 | 77,4 | - | 298-1273 |



Продолжение таблицы– неорганические вещества

| Вещество | $\Delta H^\circ_{f,298}$, кДж/моль | S°_{298} , Дж/(моль·К) | $\Delta G^\circ_{f,298}$, кДж/моль | $C^\circ_{p,298}$, Дж/(моль·К) | Коэффициенты уравнения $C_p^\circ = a + bT + cT^{-2}$ | | | Температурный интервал, К |
|-------------------------------------|--|----------------------------------|--|------------------------------------|--|-------------------|---------------------|------------------------------|
| | | | | | a | b·10 ³ | c'·10 ⁻⁵ | |
| ClO ₂ (г) | 104,6 | 257,02 | 122,34 | 41,84 | 48,28 | 7,53 | -7,74 | 298-1500 |
| Cl ₂ O (г) | 75,73 | 266,23 | 93,4 | 45,44 | 53,18 | 3,35 | -7,78 | 298-2000 |
| CoCl ₂ (кр) | -312,54 | 109,29 | -269,69 | 78,49 | 60,29 | 61,09 | - | 298-1000 |
| CoSO ₄ (кр) | -867,76 | 113,39 | -760,83 | 103,22 | - | - | - | - |
| CrCl ₃ (кр) | -556,47 | 123,01 | -486,37 | 91,8 | 79,5 | 41,21 | - | 298-1218 |
| CrO ₃ (кр) | -590,36 | 73,22 | -513,44 | 69,33 | 82,55 | 21,67 | -17,49 | 298-470 |
| Cr ₂ O ₃ (кр) | -1140,56 | 81,17 | -1058,97 | 104,52 | 119,37 | 9,2 | -15,65 | 298-1800 |
| CsCl (кр) | -442,83 | 101,18 | -414,61 | 52,63 | 49,79 | 9,54 | - | 298-918 |
| CsI (кр) | -336,81 | 125,52 | -331,77 | 51,88 | 48,53 | 11,21 | - | 298-894 |
| CsOH (кр) | -406,68 | 77,82 | -354,71 | - | - | - | - | - |
| CuCl (кр) | -137,24 | 87,02 | -120,06 | 48,53 | 38,27 | 34,38 | - | 298-703 |
| CuCl ₂ (кр) | -205,85 | 108,07 | -161,71 | 71,88 | 67,44 | 17,56 | - | 298-766 |
| CuO (кр) | -162 | 42,63 | -134,26 | 42,3 | 43,83 | 16,77 | -5,88 | 298-1359 |
| CuS (кр) | -53,14 | 66,53 | -53,58 | 47,82 | 44,35 | 11,05 | - | 298-1273 |
| CuSO ₄ (кр) | -770,9 | 109,2 | -661,79 | 98,87 | 78,53 | 71,69 | - | 298-900 |
| Cu ₂ O (кр) | -173,18 | 92,93 | -150,56 | 63,64 | 56,57 | 29,29 | - | 298-1500 |
| Cu ₂ S (кр) | -79,5 | 120,92 | -86,27 | 76,32 | 39,25 | 130,54 | - | 298-376 |



Продолжение таблицы– неорганические вещества

| Вещество | $\Delta H_{f,298}^{\circ}$, кДж/моль | S_{298}° , Дж/(моль·К) | $\Delta G_{f,298}^{\circ}$, кДж/моль | $C_{p,298}^{\circ}$, Дж/(моль·К) | Коэффициенты уравнения $C_p^{\circ} = a + bT + cT^{-2}$ | | | Температурный интервал, К |
|-------------------------------------|--|------------------------------------|--|--------------------------------------|--|-------------------|---------------------|------------------------------|
| | | | | | a | b·10 ³ | c'·10 ⁻⁵ | |
| D ₂ O (ж) | -294,6 | 75,9 | -243,47 | 84,31 | - | - | - | - |
| D ₂ O (г) | -249,2 | 198,23 | -234,55 | 34,27 | - | - | - | - |
| FeCO ₃ (кр) | -738,15 | 95,4 | -665,09 | 83,26 | 48,66 | 112,13 | - | 298-855 |
| FeO (кр) | -264,85 | 60,75 | -244,3 | 49,92 | 50,8 | 8,61 | -3,31 | 298-1650 |
| FeS (α) | 100,42 | 60,29 | -100,78 | 50,54 | 0,502 | 167,36 | - | 298-411 |
| FeS (β) | ^(α→β) ΔH ₄₁₁ 4,39 | - | - | - | 50,42 | 11,42 | - | 411-1468 |
| FeSO ₄ (кр) | -927,59 | 107,53 | -819,77 | 100,58 | - | - | - | - |
| FeS ₂ (кр) | -177,4 | 52,93 | -166,05 | 62,17 | 74,81 | 5,52 | -12,76 | 298-1000 |
| Fe ₂ O ₃ (кр) | -822,16 | 87,45 | -470,34 | 103,76 | 97,74 | 72,13 | -12,89 | 298-1000 |
| Fe ₃ O ₄ (кр) | -1117,13 | 146,19 | -1014,17 | 150,79 | 86,27 | 208,92 | - | 298-866 |
| Ga ₂ O ₃ (кр) | -1089,1 | 84,98 | -998,24 | 92,05 | 112,88 | 15,44 | -21 | 298-2068 |
| GeO ₂ (гексаг.) | -554,71 | 55,27 | -500,79 | 52,09 | 68,91 | 9,83 | -17,7 | 298-1390 |
| GeO ₂ (тетраг.) | -580,15 | 39,71 | -521,59 | 50,17 | 66,61 | 11,59 | -17,74 | 298-1300 |



Продолжение таблицы– неорганические вещества

| Вещество | $\Delta H^\circ_{f,298}$, кДж/моль | S°_{298} , Дж/(моль·К) | $\Delta G^\circ_{f,298}$, кДж/моль | $C^\circ_{p,298}$, Дж/(моль·К) | Коэффициенты уравнения $C_p^\circ = a + bT + cT^{-2}$ | | | Температурный интервал, К |
|-----------------------------------|--|----------------------------------|--|------------------------------------|--|-------------------|--------------------------------|------------------------------|
| | | | | | a | b·10 ³ | c·10 ⁻⁵ | |
| HBr (г) | -36,38 | 198,58 | -53,43 | 29,14 | 26,15 | 5,86 | 1,09 | 298-1600 |
| HCN (г) | 132 | 201,71 | 121,58 | 35,9 | 39,37 | 11,3 | -6,02 | 298-2500 |
| HCl (г) | -92,31 | 186,79 | -95,3 | 29,14 | 26,53 | 4,6 | 1,09 | 298-2000 |
| HD (г) | 0,32 | 143,7 | -1,47 | 29,2 | 29,25 | -1,15 | 2,5 (с·10 ⁶) | 298-1500 |
| HF (г) | -273,3 | 173,67 | -275,41 | 29,14 | 26,9 | 3,43 | 1,09 | 298-2500 |
| HI (г) | 26,36 | 206,48 | 1,58 | 29,16 | 26,32 | 5,94 | 0,92 | 298-2000 |
| HNCS (г) | 127,61 | 248,03 | 112,89 | 46,4 | 26,48 | 76,99 | -34,18 (с·10 ⁶) | 298-1000 |
| HNO ₃ (ж) | -173,3 | 156,16 | -79,9 | 109,87 | - | - | - | - |
| HNO ₃ (г) | -133,91 | 266,78 | -73,78 | 54,12 | - | - | - | - |
| H ₂ O (кр) | -298,85 | -39,33 | - | - | 4,41 | 109,5 | 46,47 | 100-273 |
| H ₂ O (ж) | -285,83 | 69,95 | -273,23 | 75,3 | 93,02 | 76,64 | 11,96 | 273-380 |
| H ₂ O (г) | -241,81 | 188,72 | -228,61 | 33,61 | 30 | 10,71 | 0,33 | 298-2500 |
| H ₂ O ₂ (ж) | -187,86 | 109,6 | -120,52 | 89,33 | 53,6 | 117,15 | - | 298-450 |
| H ₂ O ₂ (г) | -135,88 | 234,41 | -105,74 | 42,39 | 52,3 | 11,88 | -11,88 | 298-1500 |
| H ₂ S (г) | -20,6 | 205,7 | -33,5 | 33,44 | 29,37 | 15,4 | - | 298-1800 |



Продолжение таблицы– неорганические вещества

| Вещество | $\Delta H^{\circ}_{f,298}$, кДж/моль | S°_{298} , Дж/(моль·К) | $\Delta G^{\circ}_{f,298}$, кДж/моль | $C^{\circ}_{p,298}$, Дж/(моль·К) | Коэффициенты уравнения $C_p^{\circ} = a + bT + cT^{-2}$ | | | Температурный интервал, К |
|--|--|------------------------------------|--|--------------------------------------|--|-------------------|---------------------|------------------------------|
| | | | | | a | b·10 ³ | c'·10 ⁻⁵ | |
| H ₂ SO ₄ (ж) | -813,99 | 156,9 | -690,14 | 138,91 | 156,9 | 28,3 | -23,46 | 298-553 |
| H ₃ PO ₄ (кр) | -1279,05 | 110,5 | -1119,2 | 106,06 | 49,83 | 189,24 | - | 298-316 |
| H ₃ PO ₄ (ж) | -1266,9 | 200,83 | -1134 | 106,1 | - | - | - | - |
| HgBr ₂ (кр) | -169,45 | 170,31 | -152,22 | 75,32 | 66,58 | 29,29 | - | 298-514 |
| HgCl ₂ (кр) | -228,24 | 140,02 | -180,9 | 73,91 | 69,99 | 20,28 | -1,89 | 298-550 |
| HgI ₂ (α) | -105,44 | 184,05 | -103,05 | 78,24 | 72,84 | 16,74 | - | 273-403 |
| HgO (красн.) | -90,88 | 70,29 | -58,66 | 44,88 | 36,04 | 29,64 | - | 298-800 |
| HgS (красн.) | -58,99 | 82,42 | -51,42 | 48,41 | 43,84 | 15,27 | - | 298-800 |
| Hg ₂ Br ₂ (кр) | -207,07 | 217,7 | -181,35 | - | - | - | - | - |
| H ₂ Cl ₂ (кр) | -265,06 | 192,76 | -210,81 | 101,7 | 92,47 | 30,96 | - | 273-798 |
| Hg ₂ SO ₄ (красн.) | -744,65 | 200,71 | -627,51 | 131,96 | - | - | - | - |
| In ₂ O ₃ (кр) | -925,92 | 107,95 | -831,98 | 92,05 | - | - | - | - |
| In ₂ (SO ₄) ₃ (кр) | -2725,5 | 302,08 | -2385,87 | 275 | 200,2 | 251,04 | - | 298-943 |
| KAl(SO ₄) ₂ (кр) | -2465 | 204,5 | -2235 | 193 | 234,1 | 82,34 | -58,41 | 298-1000 |
| KBr (кр) | -393,8 | 95,94 | -380,6 | 52,3 | 48,37 | 13,89 | - | 298-543 |



Продолжение таблицы– неорганические вещества

| Вещество | $\Delta H_{f,298}^{\circ}$, кДж/моль | S_{298}° , Дж/(моль·К) | $\Delta G_{f,298}^{\circ}$, кДж/моль | $C_{p,298}^{\circ}$, Дж/(моль·К) | Коэффициенты уравнения $C_p^{\circ} = a + bT + cT^{-2}$ | | | Температурный интервал, К |
|--|--|------------------------------------|--|--------------------------------------|--|-------------------|---------------------|------------------------------|
| | | | | | a | b·10 ³ | c'·10 ⁻⁵ | |
| KCl (кр) | -436,68 | 82,55 | -408,93 | 51,49 | 41,38 | 21,76 | 3,22 | 298-1000 |
| KClO ₃ (кр) | -391,2 | 142,97 | -289,8 | 100,25 | - | - | - | - |
| KClO ₄ (кр) | -430,12 | 151,04 | -300,58 | 112,4 | - | - | - | - |
| KI (кр) | -327,9 | 106,4 | -323,18 | 53 | 38,84 | 28,92 | 4,93 | 298-955 |
| KMnO ₄ (кр) | -828,89 | 171,54 | -729,14 | 117,57 | - | - | - | - |
| KNO ₃ (α) | -492,46 | 132,88 | -392,75 | 96,29 | 60,88 | 118,83 | - | 273-401 |
| KOH (кр) | -424,72 | 79,28 | -379,22 | 65,6 | 42,66 | 76,96 | - | 298-522 |
| K ₂ CO ₃ (кр) | -1150,18 | 155,52 | -1064,87 | 114,44 | 80,29 | 109,04 | - | 630-1170 |
| K ₂ CrO ₄ (кр) | -1385,74 | 200 | -1277,84 | 146 | 123,72 | 74,89 | - | 298-939 |
| K ₂ Cr ₂ O ₇ (кр) | -2067,27 | 291,21 | -1887,85 | 219,7 | 153,38 | 229,29 | - | 298-671 |
| K ₂ SO ₄ (кр) | -1433,69 | 175,56 | -1316,04 | 130,01 | 120,37 | 99,58 | -17,82 | 298-856 |
| LaCl ₃ (кр) | -1070,68 | 144,35 | -997,07 | 103,6 | 97,19 | 21,46 | - | 298-1128 |
| LiCl (кр) | -408,27 | 59,3 | -384,3 | 48,39 | 41,42 | 23,4 | - | 298-883 |
| LiNO ₃ (кр) | -482,33 | 71,13 | -374,92 | 83,26 | 38,37 | 150,62 | - | 273-523 |
| LiOH (кр) | -484,67 | 42,78 | -439 | 49,58 | 50,17 | 34,48 | 9,5 | 298-744 |
| Li ₂ CO ₃ (кр) | -1216 | 90,16 | -1132,67 | 96,2 | 42,53 | 177,34 | - | 298-623 |
| Li ₂ SO ₄ (кр) | -1435,86 | 114 | -1321,28 | 117,6 | 118,95 | 93,34 | -27,2 | 298-505 |



Продолжение таблицы– неорганические вещества

| Вещество | $\Delta H^{\circ}_{f,298}$, кДж/моль | S°_{298} , Дж/(моль·К) | $\Delta G^{\circ}_{f,298}$, кДж/моль | $C^{\circ}_{p,298}$, Дж/(моль·К) | Коэффициенты уравнения $C_p^{\circ} = a + bT + cT^{-2}$ | | | Температурный интервал, К |
|--|--|------------------------------------|--|--------------------------------------|--|-------------------|---------------------|------------------------------|
| | | | | | a | b·10 ³ | c'·10 ⁻⁵ | |
| MgCO ₃ (кр) | -1095,85 | 65,1 | -1012,15 | 76,11 | 77,91 | 57,74 | -17,41 | 298-750 |
| MgCl ₂ (кр) | -644,8 | 89,54 | -595,3 | 71,25 | 79,08 | 5,94 | -8,62 | 298-900 |
| MgO (кр) | -601,49 | 27,07 | -569,27 | 37,2 | 48,98 | 3,14 | -11,4 | 298-3000 |
| Mg(OH) ₂ (кр) | -924,66 | 63,18 | -833,75 | 76,99 | 46,99 | 102,85 | - | 298,541 |
| MgSO ₄ (кр) | -1287,42 | 91,55 | -1173,25 | 95,6 | 106,44 | 46,28 | -21,9 | 298-1400 |
| MgSO ₄ ·6H ₂ O (кр) | -3089,5 | 348,1 | -2635,1 | 348,1 | - | - | - | - |
| MnCO ₃ (кр) | -881,66 | 109,54 | -811,4 | 81,5 | 92,01 | 38,91 | -19,6 | 298-700 |
| MnCl ₂ (кр) | -481,16 | 118,24 | -440,41 | 72,97 | 75,48 | 13,22 | -5,73 | 298-923 |
| MnO (кр) | -385,1 | 61,5 | -363,34 | 44,1 | 46,48 | 8,12 | -3,68 | 298-1800 |
| MnO ₂ (кр) | -521,49 | 53,14 | -466,68 | 54,02 | 69,45 | 10,21 | -16,2 | 298-523 |
| MnS (кр) | -214,35 | 80,75 | -219,36 | 49,92 | 47,7 | 7,53 | - | 298-1800 |
| Mn ₂ O ₃ (кр) | -957,72 | 110,46 | -879,91 | 107,5 | - | - | - | - |
| Mn ₃ O ₄ (кр) | -1387,6 | 154,81 | -1282,91 | 148,08 | 144,93 | 45,27 | -9,2 | 298-1445 |
| NH ₃ (ж) | -69,87 | - | - | 80,75 | - | - | - | - |
| NH ₃ (г) | -45,94 | 192,66 | -16,48 | 35,16 | 29,8 | 25,48 | -1,67 | 298-1800 |
| NH ₄ Al(SO ₄) ₂ (кр) | -2353,5 | 216,31 | -2039,8 | 226,4 | - | - | - | - |
| NH ₄ Cl (β) | -314,22 | 95,81 | -203,22 | 84,1 | - | - | - | - |



Продолжение таблицы– неорганические вещества

| Вещество | $\Delta H_{f,298}^{\circ}$, кДж/моль | S_{298}° , Дж/(моль·К) | $\Delta G_{f,298}^{\circ}$, кДж/моль | $C_{p,298}^{\circ}$, Дж/(моль·К) | Коэффициенты уравнения $C_p^{\circ} = a + bT + cT^{-2}$ | | | Температурный интервал, К |
|--|--|------------------------------------|--|--------------------------------------|--|-------------------|--------------------|------------------------------|
| | | | | | a | b·10 ³ | c·10 ⁻⁵ | |
| NH ₄ NO ₃ (кр) | -365,43 | 151,04 | -183,93 | 139,33 | - | - | - | - |
| (NH ₄) ₂ SO ₄ (кр) | -1180,31 | 220,08 | -901,53 | 187,3 | 103,6 | 280,8 | - | 298-600 |
| NO (г) | 91,26 | 210,64 | 87,58 | 29,86 | 29,58 | 3,85 | -0,59 | 298-2500 |
| NOCl (г) | 52,59 | 263,5 | 66,37 | 39,37 | 44,89 | 7,7 | -6,95 | 298-2000 |
| NO ₂ (г) | 34,19 | 240,06 | 52,29 | 36,66 | 41,16 | 11,33 | -7,02 | 298-1500 |
| N ₂ O (г) | 82,01 | 219,83 | 104,12 | 38,62 | 45,69 | 8,62 | -8,53 | 298-2000 |
| N ₂ O ₄ (г) | 11,11 | 304,35 | 99,68 | 79,16 | 83,89 | 39,75 | -14,9 | 298-1000 |
| N ₂ O ₅ (г) | 13,3 | 355,65 | 117,14 | 95,28 | 127,45 | 16,54 | -32,8 | 298-2000 |
| NaAlO ₂ (кр) | -1133,03 | 70,29 | -1069,2 | 73,3 | 87,95 | 17,7 | -17,7 | 298-1900 |
| NaBr (кр) | -361,41 | 86,82 | -349,34 | 51,9 | 47,92 | 13,31 | - | - |
| NaC ₂ H ₃ O ₂ (кр) | -710,4 | 123,1 | -608,96 | 80,33 | - | - | - | - |
| NaCl (кр) | -411,12 | 72,13 | -384,13 | 50,81 | 45,94 | 16,32 | - | 298-1070 |
| NaF (кр) | -573,63 | 51,3 | -543,46 | 46,86 | 43,51 | 16,23 | -1,38 | 298-1265 |
| NaHCO ₃ (кр) | -947,3 | 102,1 | -849,65 | 87,7 | 44,89 | 143,89 | - | 298-500 |
| NaI (кр) | -287,86 | 98,32 | -284,59 | 52,5 | 48,88 | 12,05 | - | 298-933 |
| NaNO ₃ (α) | -466,7 | 116,5 | -365,97 | 93,05 | 25,69 | 225,94 | - | 298-550 |
| NaOH (α) | -426,35 | 64,43 | -380,29 | 59,66 | 7,34 | 125 | 13,38 | 298-566 |
| NaOH (ж) | ^(плавл) ΔH ₅₉₅ 6,36 | - | - | - | 89,58 | -5,86 | - | 595-1000 |



Продолжение таблицы– неорганические вещества

| Вещество | $\Delta H_{f,298}^{\circ}$, кДж/моль | S°_{298} , Дж/(моль·К) | $\Delta G_{f,298}^{\circ}$, кДж/моль | $C_{p,298}^{\circ}$, Дж/(моль·К) | Коэффициенты уравнения $C_p^{\circ} = a + bT + cT^{-2}$ | | | Температурный гервал, К |
|---|--|------------------------------------|--|--------------------------------------|--|-------------------|---------------------|----------------------------|
| | | | | | a | b·10 ³ | c'·10 ⁻⁵ | |
| Na ₂ B ₄ O ₇ (кр) | -3276,7 | 189,5 | -3081,8 | 186,8 | 206,1 | 77,09 | -37,49 | 298-1000 |
| Na ₂ CO ₃ (α) | -1130,8 | 138,8 | -1048,2 | 111,3 | 70,63 | 135,6 | - | 298-723 |
| Na ₂ CO ₃ (ж) | (плавл) ΔH_{1127} 33 | - | - | - | - | - | - | - |
| Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O(кр) | -4077 | 2172 | -3906 | 536 | - | - | - | - |
| NaH ₂ PO ₄ (кр) | -1544,9 | 127,57 | -1394,24 | 116,94 | - | - | - | - |
| Na ₂ HPO ₄ (кр) | -1754,86 | 150,6 | -1615,25 | 135,28 | - | - | - | - |
| Na ₂ O (кр) | -417,98 | 75,06 | -379,26 | 68,89 | 77,11 | 19,33 | -12,59 | 298-1000 |
| Na ₂ O ₂ (α) | -513,21 | 94,81 | -449,81 | 90,89 | 74 | 56,66 | - | 298-785 |
| Na ₂ S (кр) | -374,47 | 79,5 | -358,13 | 84,93 | 82,89 | 6,86 | - | 298-1250 |
| Na ₂ SO ₃ (кр) | -1089,43 | 146,02 | -1001,21 | 120,08 | 107,11 | 43,51 | - | 298-1000 |
| Na ₂ SO ₄ (α) | -1387,21 | 149,62 | -1269,5 | 128,35 | 82,32 | 154,36 | - | 298-522 |
| Na ₂ SO ₄ (β) | (α→β) ΔH_{522} 10,81 | - | - | - | 145,05 | 54,6 | - | 522-980 |
| Na ₂ SO ₄ (γ) | (β→γ) ΔH_{920} 0,33 | - | - | - | 142,68 | 59,31 | - | 980-1157 |
| Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O(кр) | -4324,75 | 591,87 | -3644,09 | 547,46 | - | - | - | - |
| Na ₂ SO ₄ (ж) | (плавл) ΔH_{1157} 23,01 | - | - | - | 197,4 | - | - | 1157-2000 |



Продолжение таблицы– неорганические вещества

| Вещество | $\Delta H_{f,298}^{\circ}$, кДж/моль | S_{298}° , Дж/(моль·К) | $\Delta G_{f,298}^{\circ}$, кДж/моль | $C_{p,298}^{\circ}$, Дж/(моль·К) | Коэффициенты уравнения $C_p^{\circ} = a + bT + cT^{-2}$ | | | Температурный гервал, К |
|---|---|------------------------------------|--|--------------------------------------|--|-------------------|---------------------|----------------------------|
| | | | | | a | b·10 ³ | c'·10 ⁻⁵ | |
| Na ₂ S ₂ O ₃ (кр) | -1117,13 | -225 | (-1043) | 145,98 | - | - | - | - |
| Na ₂ SiF ₆ (кр) | -2849,72 | 214,64 | -2696,29 | - | - | - | - | - |
| Na ₂ SiO ₃ (кр) | -1561,43 | 113,76 | -1467,5 | 111,81 | 130,29 | 40,17 | -27,07 | 298-1362 |
| Na ₂ SiO ₃ (ж) | ^(плавл) ΔH ₁₃₆₁ 51,8 | - | - | - | 177,32 | - | - | 1362-2000 |
| Na ₂ SiO ₄ (стекл.) | -1541,64 | - | - | 179,2 | 179,2 | - | - | 298-2000 |
| Na ₂ Si ₂ O ₅ (α) | -2470,07 | 164,05 | -2324,39 | 156,5 | 185,69 | 70,54 | -44,64 | 298-951 |
| Na ₂ Si ₂ O ₅ (β) | ^(α→β) ΔH ₉₅₁ 0,42 | - | - | - | 292,88 | - | - | 951-1147 |
| Na ₂ Si ₂ O ₅ (ж) | ^(плавл) ΔH ₁₁₄₇ 35,56 | - | - | - | 261,21 | - | - | 1147-2000 |
| Na ₂ Si ₂ O ₅ (стекл.) | -2443,04 | - | - | - | - | - | - | - |
| Na ₃ AlF ₆ (α) | -3309,54 | 283,49 | -3158,53 | 219,51 | 172,27 | 158,45 | - | 298-834 |
| Na ₃ AlF ₆ (β) | ^(α→β) ΔH ₈₃₄ 9,29 | - | - | - | 151,49 | 144,29 | - | 834-1279 |
| Na ₃ AlF ₆ (ж) | ^(плавл) ΔH ₁₂₇₉ 107,28 | - | - | - | 396,22 | - | - | 1279-2500 |
| Na ₃ PO ₄ (кр) | -1924,64 | 224,68 | -1811,31 | 153,57 | 136,1 | 67 | - | 298-1600 |



Продолжение таблицы– неорганические вещества

| Вещество | $\Delta H^{\circ}_{f,298}$, кДж/моль | S°_{298} , Дж/(моль·К) | $\Delta G^{\circ}_{f,298}$, кДж/моль | $C^{\circ}_{p,298}$, Дж/(моль·К) | Коэффициенты уравнения $C_p^{\circ} = a + bT + cT^{-2}$ | | | Температурный интервал, К |
|---------------------------------------|--|------------------------------------|--|--------------------------------------|--|-------------------|---------------------|------------------------------|
| | | | | | a | b·10 ³ | c'·10 ⁻⁵ | |
| Na ₄ SiO ₄ (кр) | -2106,64 | 195,81 | -1976,07 | 184,72 | 162,59 | 74,22 | - | 298-1393 |
| NiCl ₂ (кр) | -304,18 | 98,07 | -258,03 | 71,67 | 73,27 | 13,23 | -4,98 | 298-1300 |
| NiO (α) | -239,74 | 37,99 | -211,6 | 44,31 | -20,88 | 157,23 | 16,28 | 298-525 |
| NiS (кр) | -79,5 | 52,97 | -76,87 | 47,11 | 38,7 | 26,78 | - | 273-597 |
| NiSO ₄ (кр) | -873,49 | 103,85 | -763,76 | 97,7 | 125,94 | 41,51 | - | 298-1200 |
| PCl ₃ (ж) | -320,91 | 218,49 | -274,08 | 131,38 | 131,38 | - | - | 298-340 |
| PCl ₃ (г) | -287,02 | 311,71 | -267,98 | 71,84 | 80,11 | 3,1 | 7,99 | 298-1000 |
| PCl ₅ (кр) | -445,89 | 170,8 | -318,36 | -138 | -138 | - | - | 298-432 |
| PCl ₅ (г) | -374,89 | 364,47 | -305,1 | 112,97 | 129,49 | 2,93 | -16,4 | 298-1500 |
| P ₂ O ₃ (ж) | (-1097) | -142 | (-1023) | 144,4 | - | - | - | - |
| P ₂ O ₅ (кр) | -1507,2 | 140,3 | -1371,7 | -41,8 | 35,06 | 22,61 | - | (298-500) |
| P ₄ O ₁₀ (кр) | -2984,03 | 228,86 | -2697,6 | 211,71 | 93,3 | 407,19 | - | 298-630 |
| P ₄ O ₁₀ (г) | -2894,49 | 394,55 | -2657,46 | 190,79 | - | - | - | - |
| PbBr ₂ (кр) | -282,42 | 161,75 | -265,94 | 80,54 | 77,78 | 9,2 | - | 298-640 |
| PbCO ₃ (кр) | -699,56 | 130,96 | -625,87 | 87,45 | 51,84 | 119,66 | - | 298-800 |



Продолжение таблицы– неорганические вещества

| Вещество | $\Delta H_{f,298}^{\circ}$, кДж/моль | S_{298}° , Дж/(моль·К) | $\Delta G_{f,298}^{\circ}$, кДж/моль | $C_{p,298}^{\circ}$, Дж/(моль·К) | Коэффициенты уравнения $C_p^{\circ} = a + bT + cT^{-2}$ | | | Температурный интервал, К |
|--|--|------------------------------------|--|--------------------------------------|--|-------------------|---------------------|------------------------------|
| | | | | | a | b·10 ³ | c'·10 ⁻⁵ | |
| PbCl ₂ (кр) | -359,82 | 135,98 | -314,56 | 76,99 | 66,78 | 33,47 | - | 298-768 |
| PbCl ₂ (ж) | (плавл) ΔH_{768} 23,85 | - | - | - | 104,18 | - | - | 768-1226 |
| PbCl ₂ (г) | -173,64 | 315,89 | -182,02 | 55,23 | 56,62 | 0,96 | - | 298-2000 |
| PbI ₂ (кр) | -175,23 | 175,35 | -173,56 | 81,17 | 75,31 | 19,66 | - | 298-680 |
| PbO (желт.) | -217,61 | 68,7 | -188,2 | 45,77 | 37,87 | 26,78 | - | 298-1000 |
| PbO (красн.) | -219,28 | 66,11 | -189,1 | 45,81 | 36,15 | 32,47 | - | 298-760 |
| PbO ₂ (кр) | -276,56 | 71,92 | -217,55 | 64,77 | 53,14 | 32,64 | - | 298-1000 |
| Pb ₃ O ₄ (кр) | -723,41 | 211,29 | -606,17 | 146,86 | 177,49 | 34,39 | -29,29 | 298-1500 |
| PbS (кр) | -100,42 | 91,21 | -98,77 | 49,48 | 46,74 | 9,2 | - | 298-1392 |
| PbS (г) | 122,34 | 251,33 | 76,25 | 35,1 | 37,32 | -2,05 | - | 1609-2400 |
| PbSO ₄ (кр) | -920,48 | 148,57 | -813,67 | 103,22 | 45,86 | 129,7 | 17,57 | 298-1100 |
| PtCl ₂ (кр) | -106,69 | 219,79 | -93,35 | -75,52 | 67,78 | 25,98 | - | 298-854 |
| PtCl ₄ (кр) | -229,28 | 267,88 | -163,8 | -150,86 | 112,21 | 129,7 | - | 298-600 |
| RaCl ₂ (кр) | -887,6 | 144,4 | (-842,9) | -80,25 | 77,04 | 10,9 | - | 298-1000 |
| Ra(NO ₃) ₂ (кр) | -992,27 | 217,71 | (-795,5) | - | - | - | - | - |
| RaO (кр) | -544 | -71 | (-513) | -46,5 | 44 | 8,4 | - | 298-1000 |
| RaSO ₄ (кр) | -1473,75 | 142,35 | (-1363,2) | - | - | - | - | - |



Продолжение таблицы– неорганические вещества

| Вещество | $\Delta H_{f,298}^{\circ}$, кДж/моль | S°_{298} , Дж/(моль·К) | $\Delta G_{f,298}^{\circ}$, кДж/моль | $C_{p,298}^{\circ}$, Дж/(моль·К) | Коэффициенты уравнения $C_p^{\circ} = a + bT + cT^{-2}$ | | | Температурный интервал, К |
|--|--|------------------------------------|--|--------------------------------------|--|-------------------|---------------------|------------------------------|
| | | | | | a | b·10 ³ | c'·10 ⁻⁵ | |
| SO ₂ (г) | -296,9 | 248,07 | -300,21 | 39,87 | 46,19 | 7,81 | -7,7 | 298-2000 |
| SO ₂ Cl ₂ (ж) | -394,13 | 216,31 | -321,49 | 133,89 | 133,89 | - | - | 219-342 |
| SO ₂ Cl ₂ (г) | -363,17 | 311,29 | -318,85 | 77,4 | 87,91 | 16,15 | -14,23 | 298-1000 |
| SO ₃ (г) | -395,85 | 256,69 | -371,17 | 50,09 | 64,98 | 11,75 | -16,37 | 298-1300 |
| SbCl ₃ (кр) | -381,16 | 183,26 | -322,45 | 110,46 | 43,1 | 213,8 | - | 273-346 |
| SbCl ₃ (г) | -311,96 | 338,49 | -299,54 | 77,4 | 83,05 | 0 | -4,98 | 298-1000 |
| Sb ₂ O ₃ (кр) | -715,46 | 132,63 | -636,06 | 111,76 | 92,05 | 66,11 | - | 298-930 |
| Sb ₂ O ₅ (кр) | -1007,51 | 125,1 | -864,74 | 117,61 | 45,86 | 241,04 | - | 298-500 |
| Sb ₄ O ₆ (кр) | -1417,12 | 282 | -1263,1 | 223,8 | - | - | - | - |
| Sb ₂ S ₃ (черн.) | -157,74 | 181,59 | -156,08 | 123,22 | 101,29 | 55,23 | - | 273-820 |
| SiCl ₄ (ж) | -687,85 | 239,74 | -620,75 | 145,27 | 145,27 | - | - | 298-330 |
| SiCl ₄ (г) | -657,52 | 330,95 | -617,62 | 90,37 | 101,46 | 6,86 | -11,51 | 298-1000 |
| SiF ₄ (г) | -1614,94 | 282,33 | -1572,66 | 73,64 | 91,46 | 13,26 | -19,66 | 298-1000 |
| SiH ₄ (г) | 34,73 | 204,56 | 57,18 | 42,89 | 46,26 | 36,76 | -12,77 | 298-1500 |
| SiO ₂ (кварц-α) | -910,94 | 41,84 | -856,67 | 44,43 | 46,99 | 34,31 | -11,3 | 298-846 |
| SiO ₂ (кварц-β) | ^(α→β) ΔH ₈₄₆ 0,63 | - | - | - | 60,29 | 8,12 | - | 846-2000 |



Продолжение таблицы– неорганические вещества

| Вещество | $\Delta H_{f,298}^\circ$, кДж/моль | S_{298}° , Дж/(моль·К) | $\Delta G_{f,298}^\circ$, кДж/моль | $C_{p,298}^\circ$, Дж/(моль·К) | Коэффициенты уравнения $C_p^\circ = a + bT + cT^{-2}$ | | | Температурный интервал, К |
|----------------------------------|---|----------------------------------|--|------------------------------------|--|-------------------|---------------------|------------------------------|
| | | | | | a | b·10 ³ | c'·10 ⁻⁵ | |
| SiO ₂ (тридимит-α) | -909,06 | 43,51 | -855,29 | 44,6 | 13,68 | 103,76 | - | 298-390 |
| SiO ₂ (тридимит-β) | ^(α→β) ΔH ₃₉₀ 0,29 | - | - | - | 57,07 | 11,05 | - | 390-2000 |
| SiO ₂ (кristобалит-α) | -909,48 | 42,68 | -855,46 | 44,18 | 17,91 | 88,12 | - | 298-515 |
| SiO ₂ (кristобалит-β) | ^(α→β) ΔH ₅₁₅ 1,3 | - | - | - | 60,25 | 8,54 | - | 515-2000 |
| SiO ₂ (стекл.) | -903,49 | 46,86 | -850,71 | 44,35 | 56,02 | 15,41 | -14,4 | 298-2000 |
| SnCl ₂ (кр) | -330,95 | 131,8 | -288,4 | 75,58 | 50,63 | 83,68 | - | 298-520 |
| SnCl ₂ (ж) | ^(плавл) ΔH ₅₂₀ 14,52 | - | - | - | 96,23 | - | - | 520-925 |
| SnCl ₄ (ж) | -528,86 | 258,99 | -457,74 | 165,27 | 165,27 | - | - | 298-388 |
| SnCl ₄ (г) | -489,11 | 364,84 | -449,55 | 98,32 | 106,98 | 0,84 | -7,82 | 298-1000 |
| SnO (кр) | -285,98 | 56,48 | -256,88 | 44,35 | 39,96 | 14,64 | - | 298-1200 |
| SnO (г) | 20,85 | 232,01 | -2,39 | 31,76 | 35,23 | 1,34 | -3,51 | 298-2000 |
| SnO ₂ (кр) | -580,74 | 52,3 | -519,83 | 52,59 | 73,85 | 10,04 | -21,5 | 298-1500 |
| SnS (α) | -110,17 | 76,99 | -108,24 | 49,25 | 35,69 | 31,3 | 3,77 | 298-875 |
| SnS (β) | ^(α→β) ΔH ₈₇₅ 0,67 | - | - | - | 40,96 | 15,65 | - | 875-1150 |



Продолжение таблицы– неорганические вещества

| Вещество | $\Delta H_{f,298}^{\circ}$, кДж/моль | S_{298}° , Дж/(моль·К) | $\Delta G_{f,298}^{\circ}$, кДж/моль | $C_{p,298}^{\circ}$, Дж/(моль·К) | Коэффициенты уравнения $C_p^{\circ} = a + bT + cT^{-2}$ | | | Температурный интервал, К |
|--|--|------------------------------------|--|--------------------------------------|--|-------------------|---------------------|------------------------------|
| | | | | | a | b·10 ³ | c'·10 ⁻⁵ | |
| SrO (кр) | -592,04 | 54,39 | -562,1 | 45,03 | 50,75 | 5,27 | -6,49 | 298-1800 |
| SrSO ₄ (кр) | -1444,74 | 117,57 | -1332,42 | 107,79 | 91,2 | 55,65 | - | 298-1600 |
| TeCl ₄ (кр) | -323,84 | 200,83 | -236 | 138,49 | 138,49 | - | - | 298-500 |
| TeF ₆ (г) | -1369 | 335,89 | -1273,11 | 117,32 | 152,08 | 3,1 | -31,71 | 298-2000 |
| TeO ₂ (кр) | -323,42 | 74,06 | -269,61 | 63,88 | 65,19 | 14,56 | -5,02 | 298-1000 |
| Th(OH) ₄ (кр) | -1764,7 | 134 | -1588,6 | - | - | - | - | - |
| ThO ₂ (кр) | -1226,75 | 65,23 | -1169,15 | 61,76 | 66,27 | 12,05 | -6,69 | 298-2000 |
| ThS ₄ (кр) | -627,6 | 96,23 | -621,34 | 74,67 | 71,8 | 9,62 | - | 298-2180 |
| Th(SO ₄) ₂ (кр) | -2541,36 | 148,11 | -2306,04 | 173,46 | 104,6 | 230,96 | - | 298-900 |
| TiCl ₄ (ж) | -804,16 | 252,4 | -737,32 | 145,2 | 142,79 | 8,71 | -0,16 | 298-410 |
| TiCl ₄ (г) | -763,16 | 354,8 | -726,85 | 95,45 | 107,18 | 0,47 | -10,55 | 298-2000 |
| TiO ₂ (рутил) | -944,75 | 50,33 | -889,49 | 55,04 | 62,86 | 11,36 | -9,96 | 298-2140 |
| TiO ₂ (анатаз) | -933,03 | 49,92 | -877,65 | 55,21 | 75,04 | 0 | -17,63 | 298-2000 |
| TlCl (кр) | -204,18 | 111,29 | -184,98 | 52,7 | 50,21 | 8,37 | - | 298-700 |
| TlCl (г) | -68,41 | 256,06 | -92,38 | 36,23 | 37,4 | 0 | -1,02 | 298-2000 |
| Tl ₂ O (кр) | -167,36 | 134,31 | -138,57 | 68,54 | 56,07 | 41,84 | - | 298-850 |



Продолжение таблицы– неорганические вещества

| Вещество | $\Delta H_{f,298}^{\circ}$, кДж/моль | S_{298}° , Дж/(моль·К) | $\Delta G_{f,298}^{\circ}$, кДж/моль | $C_{p,298}^{\circ}$, Дж/(моль·К) | Коэффициенты уравнения $C_p^{\circ} = a + bT + cT^{-2}$ | | | Температурный гервал, К |
|--|---|------------------------------------|--|--------------------------------------|--|-------------------|---------------------|----------------------------|
| | | | | | a | b·10 ³ | c'·10 ⁻⁵ | |
| UF ₄ (кр) | -1910,37 | 151,67 | -1819,74 | 115,98 | 107,53 | 29,29 | -0,25 | 298-1309 |
| UF ₄ (ж) | ^(плавл) ΔH ₁₃₀₉ 58,6 | - | - | - | 133,98 | 37,68 | - | 1309-1500 |
| UF ₄ (г) | -1591,55 | 349,36 | -1559,87 | 90,79 | - | - | - | - |
| UF ₆ (кр) | -2188,23 | 227,61 | -2059,82 | 167,49 | 52,72 | 384,93 | - | 273-337 |
| UF ₆ (ж) | ^(плавл) ΔH ₃₃₇ 19,22 | - | - | - | 198,32 | - | - | 337-450 |
| UF ₆ (г) | -2138,61 | 377,98 | -2055,03 | 129,74 | 151,04 | 5,44 | -20,38 | 298-1000 |
| UO ₂ (кр) | -1084,91 | 77,82 | -1031,98 | 63,71 | 80,33 | 6,78 | -16,57 | 298-1500 |
| UO ₂ F ₂ (кр) | -1637,2 | 135,56 | -1541,06 | 103,05 | 222,88 | 8,62 | -19,92 | 298-1500 |
| UO ₂ (NO ₃) ₂ (кр) | -1348,99 | 276,33 | -1114,76 | - | - | - | - | - |
| U ₃ O ₈ (кр) | -3574,81 | 282,42 | -3369 | 237,24 | 282,42 | 36,94 | -49,96 | 298-900 |
| WO ₃ (кр) | -842,91 | 75,9 | -764,11 | 72,79 | 87,65 | 16,17 | -17,5 | 298-1050 |
| WS ₂ (кр) | -259,41 | 64,85 | -249,98 | 63,55 | 68,63 | 15,61 | -8,66 | 298-1500 |
| ZnCO ₃ (кр) | -812,53 | 80,33 | -730,66 | 80,08 | 38,91 | 138,07 | - | 298-500 |
| ZnCl ₂ (кр) | -415,05 | 111,46 | -369,39 | 67,53 | 60,67 | 23,01 | - | 298-590 |
| ZnCl ₂ (г) | -256,68 | 276,56 | -269,24 | 56,9 | 60,25 | 0,84 | - | 1005-2000 |



Продолжение таблицы– неорганические вещества

| Вещество | $\Delta H^{\circ}_{f,298}$, кДж/моль | S°_{298} , Дж/(моль·К) | $\Delta G^{\circ}_{f,298}$, кДж/моль | $C^{\circ}_{p,298}$, Дж/(моль·К) | Коэффициенты уравнения $C_p^{\circ} = a + bT + cT^{-2}$ | | | Температурный интервал, К |
|--------------------------|--|------------------------------------|--|--------------------------------------|--|-------------------|---------------------|------------------------------|
| | | | | | a | b·10 ³ | c'·10 ⁻⁵ | |
| ZnO (кр) | -348,11 | 43,51 | -318,1 | 40,25 | 48,99 | 5,1 | -9,12 | 298-1600 |
| ZnS (кр) | -205,18 | 57,66 | -200,44 | 45,36 | 49,25 | 5,27 | -4,85 | 298-1290 |
| ZnSO ₄ (кр) | -981,36 | 110,54 | -870,12 | 99,06 | 76,36 | 76,15 | - | 298-1020 |
| Zn(OH) ₂ (кр) | -645,43 | 76,99 | -555,92 | 74,27 | - | - | - | - |
| ZrCl ₄ (кр) | -979,77 | 181,42 | -889,27 | 119,77 | 124,97 | 14,14 | -8,37 | 298-607 |
| ZrCl ₄ (г) | -869,31 | 368,19 | -834,5 | 98,32 | 107,46 | 0,29 | -8,26 | 607-2000 |
| ZrO ₂ (α) | -1097,46 | 50,36 | -1039,72 | 56,05 | 69,62 | 7,53 | -14,06 | 298-1480 |



| Продолжение таблицы- органические вещества | | | | | | | | |
|--|----------------------|-------------|----------------------|----------------|--|----------------|--------------------|---------------------------------|
| Вещество | $\Delta H^0_{f,298}$ | S^o_{298} | $\Delta G^0_{f,298}$ | $C^0_{p, 298}$ | Коэффициенты уравнения $C_p^o = a + bT + cT^{-2}$ | | | Температурный интервал, К |
| | | | | | a | $b \cdot 10^3$ | $c' \cdot 10^{-5}$ | |
| Углеводороды | | | | | | | | |
| CH ₄ (г.)метан | -74,85 | 186,27 | -50,85 | 35,71 | 14,32 | 74,66 | -17,4 | 298-1500 |
| C ₂ H ₂ (г.) ацетилен | 226,75 | 200,82 | 209,21 | 43,93 | 26,44 | 66,65 | -26,5 | 298-1000 |
| C ₂ H ₄ (г.) этилен | 52,30 | 219,45 | 68,14 | 43,56 | 11,32 | 122,0 | -37,9 | 298-1500 |
| C ₂ H ₆ (г.)этан | -84,67 | 229,49 | -32,93 | 52,64 | 5,75 | 175,1 | -57,9 | 298-1500 |
| C ₂ H ₆ (г.) бензол | 82,93 | 269,20 | 129,68 | 81,67 | -21,1 | 400,1 | -169,9 | 298-1000 |
| C ₂ H ₆ (ж.) бензол | 49,03 | 173,26 | 124,38 | 135,14 | 59,50 | 255,0 | - | 281-353 |
| Кислородсодержащие соединения | | | | | | | | |
| CH ₄ O (г.) метанол | -201,00 | 239,76 | -162,38 | 44,13 | 15,28 | 105,20 | -31,0 | 298-1000 |



| Продолжение таблицы | | | | | | | | |
|---|----------------------|-------------|----------------------|---------------|--|----------------|--------------------|---------------------------------|
| Вещество | $\Delta H_{f,298}^0$ | S_{298}^0 | $\Delta G_{f,298}^0$ | $C_{p,298}^0$ | Коэффициенты уравнения $C_p^0 = a + bT + cT^{-2}$ | | | Температурный интервал, К |
| | | | | | a | $b \cdot 10^3$ | $c' \cdot 10^{-5}$ | |
| C_2H_4O (г.) ацетальдегид | -166,00 | 264,20 | -132,95 | 54,64 | 13,00 | 153,5 | -53,7 | 298-1000 |
| $C_2H_4O_2$ (г.) уксусная кислота | -434,84 | 282,50 | -376,68 | 66,50 | 14,82 | 196,7 | -77,7 | 298-1000 |
| C_2H_6O (г.) этанол | -234,80 | 281,38 | -167,96 | 65,75 | 10,99 | 204,7 | -74,2 | 298-1000 |
| Галогенсодержащие соединения | | | | | | | | |
| CCl_4 (г.) | -100,42 | 310,12 | -58,23 | 83,76 | 59,36 | 97,00 | -49,6 | 298-1000 |
| $CHCl_3$ (г.) | -101,25 | 295,64 | -68,52 | 65,73 | 29,50 | 148,9 | -90,7 | 298-773 |
| CH_3Br (г.) | -37,66 | 245,81 | -28,18 | 42,43 | 18,53 | 89,40 | -27,3 | 298-1500 |
| CH_3Cl (г.) | -86,31 | 234,47 | -62,90 | 40,75 | 15,57 | 92,74 | -28,3 | 298-1500 |
| CH_3I (г.) | 13,971 | 254,01 | 15,63 | 44,14 | 19,67 | 92,67 | -32,3 | 298-1000 |
| C_2H_5Cl (г.) | -111,72 | 275,85 | -60,04 | 62,72 | 11,63 | 193,00 | -72,9 | 298-1000 |
| C_2H_5F (г.) | -261,50 | 264,93 | -209,60 | 59,04 | 8,27 | 190,90 | -69,6 | 298-1000 |



| Продолжение таблицы | | | | | | | | |
|---|----------------------|-------------|----------------------|---------------|--|----------------|--------------------|---------------------------------|
| Вещество | $\Delta H^0_{f,298}$ | S^o_{298} | $\Delta G^0_{f,298}$ | $C^0_{p,298}$ | Коэффициенты уравнения $C_p^o = a + bT + cT^{-2}$ | | | Температурный интервал, К |
| | | | | | a | $b \cdot 10^3$ | $c' \cdot 10^{-5}$ | |
| Азотсодержащие соединения | | | | | | | | |
| CH ₂ N ₂ (г.) диазометан | 192,46 | 242,80 | 217,78 | 48,85 | 54,02 | 31,50 | -13,16 | 298-1000 |
| CH ₃ NO ₂ (г.) нитрометан | -74,73 | 275,01 | -7,00 | 57,32 | 11,76 | 172,60 | -66,49 | 298-1000 |
| CH ₄ N ₂ O(кр.) карбамид (мочевина) | -333,17 | 104,60 | -197,15 | 93,14 | 93,14 | - | - | - |
| CH ₅ N(г.) метиламин | -23,01 | 242,59 | 32,18 | 50,08 | 14,70 | 132,60 | -41,1 | 298-1000 |
| C ₂ H ₇ N(г.) диметиламин | -18,83 | 272,96 | 67,91 | 69,04 | 4,54 | 242,10 | -86,84 | 298-1000 |
| C ₃ H ₉ N(г.)три- метиламин | -23,85 | 288,78 | 98,79 | 91,76 | 1,60 | 341,00 | -129,30 | 298-1000 |
| C ₅ H ₅ N(ж.) пиридин | 99,96 | 177,90 | 181,31 | 132,72 | 132,72 | - | - | - |
| C ₅ H ₅ N(г.) пиридин | 140,16 | 282,80 | 190,23 | 78,12 | -18,45 | 370,10 | -154,30 | 298-1000 |



Продолжение таблицы

| Вещество | $\Delta H_{f,298}^0$ | S_{298}^0 | $\Delta G_{f,298}^0$ | $C_{p,298}^0$ | Коэффициенты уравнения $C_p^0 = a + bT + cT^{-2}$ | | | Температурный интервал, К |
|---|----------------------|-------------|----------------------|---------------|--|----------------|--------------------|---------------------------------|
| | | | | | a | $b \cdot 10^3$ | $c' \cdot 10^{-5}$ | |
| C ₆ H ₅ NO ₂ (ж.) нитробензол | 15,90 | 224,26 | 146,20 | (186) | (186) | - | - | - |
| C ₆ H ₇ N(ж.) | 31,09 | 191,29 | 149,08 | 190,79 | 190,78 | - | - | - |
| C ₆ H ₇ N(г.) | 86,86 | 319,20 | 166,67 | 108,40 | -6,00 | 439,40 | -185,30 | 298-1000 |

Ионы в водных растворах

| Ион | $\Delta H_{f,298}^0$, кДж/моль | S_{298}^0 , Дж / мольК | $\Delta G_{f,298}^0$, кДж /моль |
|--------------------------------|---------------------------------|--------------------------|----------------------------------|
| H ⁺ | 0 | 0 | 0 |
| OH ⁻ | -230,02 | -10,71 | -157,35 |
| Ag ⁺ | 105,75 | 73,39 | 77,10 |
| Al ³⁺ | -529,65 | -301,25 | -489,80 |
| AsO ₄ ³⁻ | -890,06 | -167,28 | -648,93 |



| Ион | $\Delta H^0_{f,298}$, кДж/моль | S^0_{298} , Дж / мольК | $\Delta G^0_{f,298}$, кДж /моль |
|---|---------------------------------|--------------------------|----------------------------------|
| Ba ²⁺ | -524,05 | 8,79 | -547,50 |
| Bi ³⁺ | 81,0 | 175 | 91,8 |
| Br ⁻ | 121,50 | 82,84 | -104,04 |
| Ca ²⁺ | -543,1 | 56,5 | -552,8 |
| CH ₃ COO ⁻ | -485,64 | 87,58 | -369,37 |
| CN ⁻ | 150,62 | 96,45 | 171,58 |
| CNO ⁻ | -145,90 | 101,13 | -96,07 |
| CNS ⁻ | 74,27 | 146,05 | 89,96 |
| CO ₃ ²⁻ | 676,64 | -56,04 | -527,60 |
| C ₂ O ₄ ²⁻ | -824,25 | 51,04 | -674,86 |
| HC ₂ O ₄ ⁻ | -818,18 | 117,03 | -688,47 |
| Cl ⁻ (r) | -233,62 | 153,25 | -239,85 |
| Cl ⁻ | -167,1 | 56,5 | -131,26 |
| ClO ₄ ⁻ | -123,6 | 183,7 | -3,4 |
| Cd ²⁺ | -75,3 | -71 | -77,7 |
| Co ²⁺ | -56,6 | -110 | -53,6 |
| Co ³⁺ | 94 | 285 | 130 |



| Ион | $\Delta H^0_{f,298}$, кДж/моль | S^0_{298} , Дж / мольК | $\Delta G^0_{f,298}$, кДж /моль |
|-------------------------------|---------------------------------|--------------------------|----------------------------------|
| Cr^{2+} | -138,91 | 41,87 | -183,26 |
| Cr^{3+} | -236,0 | 215,5 | -223,1 |
| CrO_4^{2-} | -882 | 54 | -729 |
| $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ | -1491 | 270 | -1305 |
| Cu^+ | 72,8 | -44 | 50,0 |
| Cu^{2+} | 66,9(94) | -93 | 65,6(56) |
| F^- | -331,5 | -13,8 | -277,7 |
| Fe^{2+} | -87,1 | -131 | -78,9 |
| Fe^{3+} | -46,4 | -309 | -4,5 |
| $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ | 457,7 | 98 | 696,0 |
| $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ | 564,0 | 269 | 731,7 |
| I^- | -55,2 | 111 | -51,67 |
| IO_3^- | -233,9 | 120,9 | -141,5 |
| Li^+ | -278,45 | 10,5 | -292,3 |
| Mg^{2+} | -468,1 | -133,9 | -457,3 |
| Mn^{2+} | -220,2 | -62 | -231,0 |
| MnO_4^- | -538,1 | 196 | -445,3 |



| Ион | $\Delta H^0_{f,298}$, кДж/моль | S^0_{298} , Дж / мольК | $\Delta G^0_{f,298}$, кДж /моль |
|---------------------------|---------------------------------|--------------------------|----------------------------------|
| MnO_4^{2-} | - | - | -499,2 |
| K^+ | -252,25 | 100,9 | -282,52 |
| NH_4^+ | -132,3 | 114,3 | -79,5 |
| NO_2^- | -104,6 | 139,5 | -37,1 |
| NO_3^- | -207,4 | 147,2 | -111,6 |
| Na^+ | -240,41 | -262,12 | 58,9 |
| Ni^{2+} | -53,1 | -126 | -45,6 |
| PO_4^{3-} | -1272 | -221 | -1012,6 |
| HPO_4^{2-} | -1286,2 | -34 | -1083,2 |
| H_2PO_4^- | -1289,9 | 91,6 | -1124,3 |
| Pb^{2+} | -0,9 | -13 | -24,4 |
| S^{2-} | 32,6 | -15 | 85,4 |
| HS^- | -17,57 | 62,76 | 12,15 |
| SO_3^{2-} | -641,0 | -47,3 | -486,8 |
| HSO_3^- | -627,98 | 132,38 | -527,32 |
| SO_4^{2-} | -911,0 | 18,0 | -745,7 |
| HSO_4^- | -889,2 | 129 | -757,0 |



| | | | |
|-----------------------------|---------|---------|---------|
| $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ | -665 | -516,7 | 3,7 |
| Zn^{2+} | -153,64 | -147,16 | -110,62 |



Приложение 12. Средняя теплоемкость простых веществ и соединений

Средняя изобарная теплоемкость $C_{p,298-T}$ [Дж/моль·К] приведена для температурного интервала от 298 К до указанной в таблице температуры.

| <i>Вещество</i> | <i>Температура, К</i> | | | | | |
|----------------------|-------------------------|------------|------------|------------|------------|-------------|
| | <i>500</i> | <i>600</i> | <i>700</i> | <i>800</i> | <i>900</i> | <i>1000</i> |
| | Простые вещества | | | | | |
| Br ₂ (г.) | 36,67 | 36,84 | 36,97 | 37,06 | 37,15 | 37,22 |
| C (графит) | 13,03 | 14,22 | 15,15 | 15,90 | 16,54 | 17,09 |
| Cl ₂ (г.) | 35,39 | 35,74 | 35,99 | 36,20 | 36,37 | 36,50 |
| F ₂ (г.) | 33,20 | 33,73 | 34,13 | 34,47 | 34,75 | 35,01 |
| Fe-□ | 27,12 | 28,36 | 29,60 | 30,74 | 32,31 | 34,70 |
| H ₂ (г.) | 28,92 | 29,02 | 29,15 | 29,28 | 29,42 | 29,57 |
| I ₂ (г.) | 37,16 | 37,26 | 37,35 | 37,42 | 37,49 | 37,54 |



| <i>Вещество</i> | <i>Температура, К</i> | | | | | |
|-------------------------|--------------------------------|------------|------------|------------|------------|-------------|
| | <i>500</i> | <i>600</i> | <i>700</i> | <i>800</i> | <i>900</i> | <i>1000</i> |
| N ₂ (г.) | 29,58 | 29,80 | 30,01 | 30,22 | 30,44 | 30,65 |
| O ₂ (г.) | 30,28 | 30,87 | 31,34 | 31,74 | 32,09 | 32,39 |
| S ₂ (г.) | 34,18 | 34,64 | 34,97 | 35,24 | 35,42 | 35,64 |
| Zn ₂ (кр.) | 26,38 | 26,89 | 27,39 | - | - | - |
| | Неорганические вещества | | | | | |
| CO (г.) | 29,74 | 29,99 | 30,24 | 30,47 | 30,69 | 30,92 |
| CO ₂ (г.) | 42,02 | 43,43 | 44,56 | 45,52 | 46,37 | 47,15 |
| COCl ₂ (г.) | 65,88 | 67,50 | 68,82 | 69,97 | 70,98 | 71,93 |
| CS ₂ (г.) | 49,71 | 50,88 | 51,82 | 52,61 | 53,29 | 53,91 |
| CaCO ₃ (кр) | 95,86 | 99,86 | 103,03 | 105,69 | 107,97 | 110,06 |
| CaCl ₂ (кр.) | 75,27 | 76,19 | 77,02 | 77,81 | 78,58 | 79,29 |
| CaO (кр.) | 46,76 | 47,76 | 48,55 | 49,19 | 49,74 | 50,23 |



| <i>Вещество</i> | <i>Температура, К</i> | | | | | |
|-------------------------------------|-----------------------|------------|------------|------------|------------|-------------|
| | <i>500</i> | <i>600</i> | <i>700</i> | <i>800</i> | <i>900</i> | <i>1000</i> |
| FeO (кр.) | 52,01 | 52,82 | 53,51 | 54,14 | 54,72 | 55,28 |
| F ₂ O ₃ (кр.) | 117,87 | 122,92 | 127,55 | 131,94 | 136,14 | 140,23 |
| HBr (г.) | 29,22 | 29,39 | 29,60 | 29,82 | 30,07 | 30,32 |
| HCl (г.) | 29,10 | 29,20 | 29,35 | 29,51 | 29,69 | 29,88 |
| HF (г.) | 29,00 | 29,05 | 29,13 | 29,24 | 29,36 | 29,49 |
| HI (г.) | 29,31 | 29,50 | 29,72 | 29,97 | 30,22 | 30,48 |
| H ₂ O г.) | 34,49 | 34,99 | 35,50 | 36,02 | 36,54 | 37,06 |
| H ₂ S (г.) | 35,51 | 36,28 | 37,05 | 37,82 | 38,59 | 39,36 |
| KCl (кр.) | 52,22 | 52,95 | 53,78 | 54,67 | 55,61 | 56,58 |
| NH ₃ (г.) | 38,84 | 40,31 | 41,71 | 43,09 | 44,44 | 45,78 |



| <i>Вещество</i> | <i>Температура, К</i> | | | | | |
|---|---------------------------------|------------|------------|------------|------------|-------------|
| | <i>500</i> | <i>600</i> | <i>700</i> | <i>800</i> | <i>900</i> | <i>1000</i> |
| NO (г.) | 30,72 | 30,98 | 31,22 | 31,45 | 31,67 | 31,88 |
| NOCl(г.) | 43,29 | 44,46 | 45,40 | 46,20 | 46,91 | 47,56 |
| NO ₂ (г.) | 40,96 | 42,32 | 43,45 | 44,44 | 45,33 | 46,16 |
| N ₂ O (г.) | 43,40 | 44,79 | 45,90 | 46,84 | 47,67 | 48,42 |
| N ₂ O ₄ (г.) | 89,75 | 93,40 | 96,58 | 99,46 | 102,14 | 104,69 |
| SO ₂ (г.) | 44,16 | 45,41 | 46,43 | 47,28 | 48,03 | 48,72 |
| SO ₂ Cl ₂ (г.) | 84,80 | 87,20 | 89,15 | 90,81 | 92,28 | 93,61 |
| SO ₃ (г.) | 58,69 | 61,10 | 62,99 | 64,56 | 65,92 | 67,12 |
| | Органические соединения. | | | | | |
| | Углеводороды | | | | | |
| CH ₄ (г.) метан | 41,16 | 44,06 | 46,85 | 49,52 | 52,08 | 54,52 |
| C ₂ H ₂ (г.) ацетилен | 48,72 | 50,83 | 52,75 | 54,49 | 56,06 | 57,46 |
| C ₂ H ₄ (г.) этилен | 53,84 | 58,17 | 62,25 | 66,08 | 69,66 | 72,98 |
| C ₂ H ₆ (г.) этан | 66,21 | 72,27 | 77,94 | 83,24 | 88,14 | 92,66 |
| C ₆ H ₆ (г.) бензол | 110,94 | 123,02 | 133,98 | 143,81 | 152,50 | 160,06 |



| <i>Вещество</i> | <i>Температура, К</i> | | | | | |
|--|--------------------------------------|------------|------------|------------|------------|-------------|
| | <i>500</i> | <i>600</i> | <i>700</i> | <i>800</i> | <i>900</i> | <i>1000</i> |
| | Кислородсодержащие соединения | | | | | |
| CH ₄ O (г.) метанол | 52,20 | 56,03 | 59,64 | 63,04 | 66,22 | 69,21 |
| C ₂ H ₄ O (г.) ацетальдегид | 65,49 | 70,70 | 75,53 | 79,98 | 84,06 | 87,81 |
| C ₂ H ₄ O ₂ (г.) уксусная кислота | 80,64 | 86,91 | 92,62 | 97,80 | 102,43 | 106,58 |
| C ₂ H ₆ O (г.) этанол | 80,57 | 87,39 | 93,69 | 99,48 | 104,74 | 109,55 |
| | Галогенсодержащие соединения | | | | | |
| CCl ₄ (г.) | 90,00 | 92,54 | 94,75 | 96,63 | 98,18 | 99,40 |
| CF ₄ (г.) | 71,01 | 75,04 | 78,61 | 81,71 | 84,34 | 86,50 |
| CHCl ₃ (г.) | 74,16 | 77,38 | 80,00 | 82,00 | 83,41 | 84,21 |
| CHF ₃ (г.) | 60,15 | 64,07 | 67,60 | 70,73 | 73,47 | 75,83 |
| CH ₃ Br (г.) | 49,76 | 52,96 | 55,98 | 58,81 | 61,47 | 63,94 |
| CH ₃ Cl (г.) | 47,97 | 51,28 | 54,42 | 57,36 | 60,11 | 62,67 |
| CH ₃ F (г.) | 44,84 | 48,21 | 51,38 | 54,35 | 57,12 | 59,71 |
| CH ₃ I (г.) | 51,39 | 54,53 | 57,44 | 60,14 | 62,62 | 64,89 |



| <i>Вещество</i> | <i>Температура, К</i> | | | | | |
|--------------------------------|----------------------------------|------------|------------|------------|------------|-------------|
| | <i>500</i> | <i>600</i> | <i>700</i> | <i>800</i> | <i>900</i> | <i>1000</i> |
| C_2H_5Cl (г.) | 76,78 | 83,03 | 88,80 | 94,08 | 98,87 | 103,20 |
| C_2H_5F (г.) | 73,13 | 79,43 | 85,27 | 90,65 | 95,56 | 100,00 |
| C_6H_5Cl (г.) | 125,10 | 136,80 | 147,40 | 156,80 | 165,20 | 172,50 |
| | Азотсодержащие соединения | | | | | |
| CH_5N (г.) метиламин | 60,93 | 65,64 | 70,08 | 74,25 | 78,15 | 81,77 |
| C_2H_7N (г.) диметиламин | 87,02 | 95,08 | 102,60 | 109,50 | 115,80 | 121,50 |
| C_3H_9N (г.) триметиламин | 116,6 | 127,7 | 137,8 | 147,1 | 155,6 | 163,1 |
| C_5H_5N (г.) пиридин | 104,1 | 115,4 | 125,7 | 135,0 | 143,2 | 150,4 |
| C_6H_7N (г.) анилин | 139,2 | 152,5 | 164,6 | 175,5 | 185,1 | 193,5 |



Учебное издание

Юдина Наталья Юрьевна
Харькова Анна Сергеевна
Алферов Валерий Анатольевич

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Учебно-методическое пособие

Авторское редактирование

Подписано в печать 26.04.2022

Формат бумаги 70x100 1/16. Бумага офсетная.

Усл. печ. л. 17,4.

Тираж 100 экз. Заказ 048

Тульский государственный университет

300012, г. Тула, просп. Ленина, 92

Отпечатано в Издательстве ТулГУ

300012, г. Тула, просп. Ленина, 95