

КИНЕТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ ГОМОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ *

Рудольф Заградник

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	1272
Реакции I порядка	1273
Реакции II порядка	1292
Реакции III порядка	1307

ВВЕДЕНИЕ

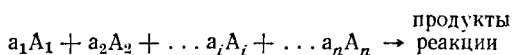
В настоящей статье рассматриваются кинетические уравнения химических реакций, протекающих гомогенно в изохорическо-изотермической системе.

Статья была написана с целью составить сводку реакционных схем, которые изучались с кинетической точки зрения. Особое внимание при подборе материала было уделено методам определения констант скоростей реакций.

Отдельные аспекты рассматриваемого материала были опубликованы в известных обзорах и монографиях. Приводим основную литературу, которая может помочь читателям самостоятельно ориентироваться в вопросах кинетической обработки химической реакции. Это, в первую очередь, монографии Фроста и Пирсона¹, Ливингстона² и др.^{3,4**}.

Следует учитывать, что способы классификации реакций, приведенные в литературе, не однозначны. Так например, реакции распределяли⁶ на шесть групп, рассматривая зависимость выхода и интенсивности от времени и т. д., далее предлагалась геометрическая классификация химических реакций⁷. Была предпринята попытка изображать реакции при помощи структурной алгебры⁸⁻¹⁰. Следует упомянуть также о сравнительно недавно появившихся работах^{11, 12}, авторы которых исходят из свойств дифференциальных уравнений скоростей реакций.

В нашей статье дифференциальные уравнения скоростей реакций приводятся обычно лишь для большей наглядности или тогда, когда это необходимо для расчетов. Затем отмечаются начальные условия и дается объяснение к решению. Составление дифференциального уравнения скорости реакции не представляет, как правило, трудностей (но см. ¹³⁻¹⁶); скорость реакции типа:



может быть в общем случае выражена в виде уравнения:

$$\frac{d[A_i]}{dt} = - \prod_{i=1}^n k [A_i]^{a_i}$$

где $[A_i]$ обозначает концентрацию i -го вещества (i -го компонента). Выражение скорости реакции при помощи концентраций справедливо лишь для идеальных условий, которые, как правило, и подразумеваются для большинства случаев. (Более общую формулировку уравнения скорости реакции см. ¹⁴⁻¹⁷). Далее приводятся решения систем дифференциальных уравнений (обычно в виде функциональных зависимостей концентраций отдельных компонентов от времени), после чего излагаются методы определения констант скоростей по опытным данным, а в заключение, обычно, приводятся примеры применения данной реакционной схемы.

Общие вопросы методов определения констант скоростей реакций рассматриваются в одной из глав книги Ливингстона² и других работах^{1, 18-33}, подробно разбираются в литературе и некоторые частные вопросы, такие как применение номограмм³⁴⁻³⁹ и метод наименьших квадратов⁴⁰⁻⁴⁴.

* Сокращенный перевод с чешского К. Мартиника из журнала *Chemické listy*, 53, 56 (1959) под редакцией С. В. Витта.

** Из последних работ следует упомянуть книги Бенсона⁵ и Кондратьева^{5а} (Прим. ред.).

В статье применены следующие обозначения: *

Символы: A_i — i -й компонент реакционной системы; $[A_i]$ — концентрация i -го компонента; k_{ij} — константа скорости реакции I порядка превращения $A_i \rightarrow A_j$; k_i — i -я константа скорости реакции II порядка; K — константа равновесия обратимой реакции; $\alpha_i = \frac{[A_i]}{[A_i]_0}$ — относительная концентрация i -го вещества; κ — отношение констант скоростей реакций.

И н д е к с ы: р — равновесные величины; с — стационарные величины; 0 — начальные величины.

РЕАКЦИИ I ПОРЯДКА

$A \rightleftharpoons A_2$

Несмотря на то, что обратимые реакции I порядка сравнительно редки, область применения данной реакционной схемы достаточно широка благодаря тому, что при определенных соотношениях концентраций ей подчиняются и реакции II порядка.

Если принять, что при $t = 0$ концентрация $[A_1] = [A_1]_0$, $[A_2] = [A_2]_0$ и что за время t концентрация A_1 понизится на величину x , тогда как концентрация A_2 на ту же величину x возрастет, то интегральное кинетическое уравнение³ будет иметь вид:

$$k_{12} + k_{21} = \frac{2,303}{t} \log \frac{Q}{Q - x}, \quad (1)$$

где

$$Q = \frac{k_{12} [A_1]_0 - k_{21} [A_2]_0}{k_{12} + k_{21}}.$$

Решением уравнения (1) относительно x можно получить значение прироста концентрации вещества A_2 :

$$x = Q \{1 - e^{-(k_{12} + k_{21}) t}\} \quad (2)$$

Реагирующая система стремится к равновесию со скоростью, пропорциональной сумме констант $k_{12} + k_{21}$. Система фактически достигает равновесия, как только t примет достаточно большие значения, т. е.

$$\lim_{t \rightarrow \infty} x = \frac{k_{12} [A_1]_0 - k_{21} [A_2]_0}{k_{12} + k_{21}} = x_p \quad (3)$$

Условие равновесия (3) может быть записано в иной форме (4). При этом применяют следующие обозначения: K — константа равновесия системы (обратимой реакции) и x_p — уменьшение концентрации A_1 (или, соответственно, прирост концентрации A_2) к моменту равновесия,

$$\frac{k_{21}}{k_{12}} = \frac{[A_2]_0 + x_p}{[A_1]_0 - x_p} = \frac{[A_2]_p}{[A_1]_p} = K \quad (4)$$

Для определения констант скоростей реакций в уравнение (1) целесообразно подставить выражение (3), после чего сумма констант скоростей реакций окажется выраженной посредством экспериментально определяемых величин t , x и x_p :

$$k_{12} + k_{21} = \frac{2,303}{t} \log \frac{x_p}{x_p - x} \quad (5)$$

Чтобы определить каждую из констант в отдельности, находят экспериментальным путем зависимость концентрации одного из компонентов от времени и определяют равновесный состав смеси. Для последующих вычислений применяют уравнение (6):

$$\frac{x_p}{[A_1]_0} = \frac{K - [A_2]_0/[A_1]_0}{K + 1}, \quad (6)$$

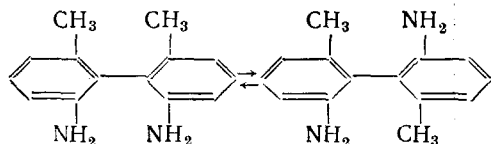
которое в случае $[A_2]_0 = 0$ принимает более простой вид (7):

$$\frac{x_p}{[A_1]_0} = \frac{K}{K + 1} \quad (7)$$

Обработка экспериментальных данных может быть произведена также по методу Мицки⁴⁵.

* Случаи, когда данные символы и индексы несут другие значения, оговорены в тексте.

Примером рассмотренной схемы могут служить реакции изотопного обмена, некоторые реакции рацемизации, например, рацемизация 2,2'-диамино-6,6'-диметилдифенила³ и др.:



$A_1 \rightarrow A_2$

Реакция этого типа была предметом первых работ по кинетике химических реакций⁴⁶ и несколько позднее ей дали математическую формулировку⁴⁷⁻⁴⁹.

Если при $t = 0$ $[A_1] = [A_1]_0$ и $[A_1]$ обозначает концентрацию в момент t , то интеграл кинетического уравнения скорости реакции примет вид (8).

$$[A_1] = [A_1]_0 e^{-k_{12}t} \quad (8)$$

Логарифмированием уравнения (8) и подстановкой $[A_1] = [A_1]_0 - x$ получим закон реакции I порядка в несколько иной форме:

$$2,303 \log \frac{[A_1]_0}{[A_1]_0 - x} = k_{12}t \quad (9)$$

Уравнение (9) решается относительно k_{12} в явном виде. Концентрации компонентов определяются чаще всего путем измерения величин, пропорциональных концентрациям (экстинкция, электропроводность, высота полярографической волны, давление и т. п.). Измеренные величины можно подставлять непосредственно в уравнение (6).

В том случае, когда изучают изменение со временем концентрации продукта реакции A_2 , удобнее придать уравнению (9) вид (10).

$$x = [A_2] = [A_1]_0 (1 - e^{-k_{12}t}) \quad (10)$$

Исходя из уравнения (9) можно далее сказать, что полупериод $T_{1/2}$ реакции I порядка равен

$$T_{1/2} = \frac{0,693}{k_{12}} \quad (10a)$$

Отсюда видно, что полупериод реакции типа $A_1 \rightarrow A_2$ не зависит от начальной концентрации реагирующего вещества, чего нельзя сказать про реакции других типов (см. табл. 2).

Константу скорости реакции определяют или алгебраически подстановкой экспериментальных значений величин t и $[A_1] = [A_1]_0 - x$ в формулу (9) и усреднением полученных результатов, или графически, исходя из линейной зависимости $\log [A_1]$ или $\log ([A_2]_{\infty} - [A_2])$ от времени; тангенс угла наклона равен $-0,403 k_{12}$.

Для вычисления констант скоростей относительно быстро протекающих реакций ($T_{1/2} \sim \text{мин.}$), сопровождаемых выделением тепла, можно использовать температуру, которую система достигает в адиабатических условиях и, соответственно, тепло в изотермических условиях^{50,51} (ср.⁵²). Определение k быстрых реакций см. также⁵³.

Норд⁵⁶ составил для реакций этого типа номограмму, позволяющую для каждой пары значений времени и степени превращения найти соответствующее значение константы скорости реакции.

Особое внимание заслуживает тот случай, когда за протеканием реакции следят при помощи измерения какого-либо параметра, связанного с концентрацией A_2 (продукта реакции), но скорость реакции не позволяет получить значение $[A_2]_{\infty}$. В некоторых случаях можно получить довольно надежные значения $[A_2]_{\infty}$ графически. Для точного решения поступают по Гуггенгейму⁵⁴ (ср.⁵⁵) таким образом, что находят значения величины $[A_2]$ в моменты t_1, t_2, t_3 и $t_1 + \delta, t_2 + \delta, t_3 + \delta$ и т. д., где δ — определенный интервал времени, равный в оптимальном случае 2 или 3 $T_{1/2}$. Тангенс угла наклона графической зависимости $\log ([A_2]_t - [A_2]_{t+\delta})$ от времени равен $-0,403 k_{12}$. Алгебраически k_{12} дается уравнением:

$$k_{12} = \frac{2,303 \log \frac{[A_2]_{t_2} - [A_2]_{t_2+\delta}}{[A_2]_{t_1} - [A_2]_{t_1+\delta}}}{t_1 - t_2} \quad (11)$$

Модификация этого метода была использована для спектрофотометрического определения⁵⁶ константы скорости реакции.

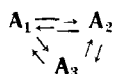
Закону реакции I порядка подчиняется большое количество реакций, но лишь относительно малое число из них мономолекулярно по своему механизму. Из реакций, протекающих в газовой фазе, сюда относятся термические распады различных органи-

ТАБЛИЦА 2

Решения дифференциальных уравнений типа (182) (см. 2)

Суммарный порядок $j+k+l$	Парциаль- ный поря- док jkl	Стехиометр. коэффициенты $a_1 a_2 a_3$	Определенный интеграл	Полупериод реакции	Размерность k
1	100	100	$\lg \frac{[A_1]_0}{[A_1]_0 - x} = kt$	$\frac{\lg 2}{k}$	сек ⁻¹
2	200	100	$\frac{x}{[A_1]_0 ([A_1]_0 - x)} = kt$	$\frac{1}{k [A_1]_0}$	сек ⁻¹ моль ⁻¹
2	110	110	$\frac{1}{[A_2]_0 - [A_1]_0} \lg \frac{[A_1]_0 ([A_2]_0 - x)}{[A_2]_0 ([A_1]_0 - x)} = kt$	$\frac{1}{k ([A_2]_0 - [A_1]_0)} \log \frac{2 [A_2]_0 - [A_1]_0}{[A_2]_0}$	сек ⁻¹ моль ⁻¹
2	110	120	$\frac{1}{[A_2]_0 - 2[A_1]_0} \lg \frac{[A_2]_0 ([A_2]_0 - 2x)}{[A_2]_0 ([A_1]_0 - x)} = kt$	$\frac{1}{k ([A_2]_0 - 2 [A_1]_0)} \log \frac{2 [A_2]_0 - [A_1]_0}{[A_2]_0}$	сек ⁻¹ моль ⁻¹
3	300	100	$\frac{2[A_1]_0 x - x^2}{[A_1]_0^2 ([A_1]_0 - x)^2} = 2kt$	$\frac{3}{2k [A_1]_0^2}$	сек ⁻¹ моль ⁻²
3	111	111	см. урав. (180)	см. урав. (181)	сек ⁻¹ моль ²
$j > 1$	00	100	$\frac{1}{([A_1]_0 - x)^{j-1}} - \frac{1}{[A_1]_0^{j-1}} = (j-1) kt$	$\frac{2^{j-1} - 1}{k [A_1]_0^{j-1}}$	сек ⁻¹ моль ^{1-j}
0	000	100	$x = kt$	$\frac{[A_1]_0}{2k}$	сек ⁻¹ моль
1/2	1/2 00	100	$[A_1]^{1/2} ([A_1]_0 - x)^{1/2} = \frac{kt}{2}$	$\frac{3 [A_1]^{1/2}}{2k}$	сек ⁻¹ моль ^{1/2}

ческих соединений³ (распад метилнитрита, азометана, метилазида, трет.-бутилхлорида и т. д.) и реакции изомеризации (*цис-транс*-изомеризация, изомеризация циклопропана в пропилен) и т. д. Повышением концентраций всех компонентов, кроме одного, реакции высших порядков можно свести к реакциям I порядка. В таком случае говорят о реакциях псевдопервого порядка.



В 1902 г. Вегшайдер⁵⁷ впервые проинтегрировал систему дифференциальных уравнений, описывающих изменение во времени концентраций веществ, участвующих в такой системе обратимых реакций. Позднее этой реакционной схемой занимались и другие авторы⁵⁸⁻⁶⁷. Скрабал⁴ уделил рассмотрению «циркуляционных» реакций большое внимание в своей монографии. «Циркуляционные» реакции рассматриваются подробно и в недавно появившейся работе⁵⁸ (см. также⁶⁶).

Интегрируя дифференциальные уравнения, описывающие изменения во времени концентраций компонентов, имеем:

$$[A_1]_0 - [A_1] = \frac{1}{\lambda_1 - \lambda_2} \left\{ \frac{\lambda_2 T'}{\vartheta_1} (e^{-\vartheta_1 t} - 1) - \frac{\lambda_1 T''}{\vartheta_2} (e^{-\vartheta_2 t} - 1) \right\} \quad (12)$$

$$[A_2]_0 - [A_2] = \frac{1}{\lambda_1 - \lambda_2} \left\{ -\frac{T'}{\vartheta_1} (e^{-\vartheta_1 t} - 1) + \frac{T''}{\vartheta_2} (e^{-\vartheta_2 t} - 1) \right\} \quad (13)$$

$$[A_3]_0 - [A_3] = \frac{1}{\lambda_1 - \lambda_2} \left\{ -(\lambda_2 - 1) \frac{T'}{\vartheta_1} (e^{-\vartheta_1 t} - 1) + (\lambda_1 - 1) \frac{T''}{\vartheta_2} (e^{-\vartheta_2 t} - 1) \right\} \quad (14)$$

Если учесть начальные условия: $[A_1] = [A_1]_0$, при $t = 0$ и т. д., то обозначения (введенные Вегшайдером⁵⁷) примут следующий вид:

$$T_1 = (k_{12} + k_{13}) [A_1]_0 - k_{21} [A_2]_0 - k_{31} [A_3]_0$$

$$T_2 = -k_{12} [A_1]_0 + (k_{21} + k_{23}) [A_2]_0 - k_{32} [A_3]_0$$

$$S_1 = k_{12} + k_{31} + k_{13}$$

$$S_2 = k_{31} + k_{23} + k_{32}$$

$$\vartheta_{(2)} = \frac{S_1 + S_2}{2} \pm \sqrt{\frac{(S_1 - S_2)^2}{4} + (k_{12} - k_{32})(k_{21} - k_{31})}$$

$$\lambda_1 = \frac{k_{21} - k_{31}}{S_2 - \vartheta_1}; \quad \lambda_2 = \frac{k_{31} - k_{31}}{S_2 - \vartheta_2}$$

$$T' = T_1 + \lambda_1 T_2; \quad T'' = T_1 + \lambda_2 T_2$$

Из уравнений (12) — (14) следуют условия равновесия системы (подстановка $t = \infty$):

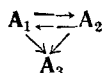
$$\left. \begin{aligned} \frac{[A_2]_{\infty}}{[A_1]_{\infty}} &= \frac{k_{12}k_{32} + k_{13}k_{31} + k_{23}k_{31}}{k_{21}k_{32} + k_{21}k_{31} + k_{23}k_{31}} = K_1 \\ \frac{[A_3]_{\infty}}{[A_2]_{\infty}} &= \frac{k_{12}k_{23} + k_{21}k_{13} + k_{23}k_{13}}{k_{12}k_{32} + k_{12}k_{31} + k_{32}k_{13}} = K_2 \\ \frac{[A_1]_{\infty}}{[A_3]_{\infty}} &= \frac{k_{21}k_{32} + k_{21}k_{31} + k_{23}k_{31}}{k_{12}k_{23} + k_{21}k_{13} + k_{23}k_{13}} = K_3 = \frac{1}{K_1 K_2} \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

Вегшайдером⁴⁷ было показано, что из условий циркуляционного равновесия (15) вытекает соотношение (16):

$$k_{21}k_{32}k_{13} = k_{12}k_{23}k_{31}. \quad (16)$$

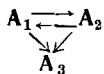
В литературе оно встречается под различными названиями (см. ⁶⁷). Скрабал его называет принципом полной обратимости и анализирует его^{4, 63, 69}.

Примером такой реакции является⁶⁰ обратимая изомеризация *эндо*-аддукта циклопентадиена к маленновому ангидриду (A_1), меченого C^{14} в карбониле, в *экзо*-изомер (A_2). Оба изомера в свою очередь находятся в равновесном обмене с немеченым ангидридом маленновой кислоты (A_3).

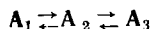


Решения дифференциальных уравнений, которые описывают изменение данной реагирующей системы во времени, приведены в работе ⁵⁸ в виде функций концентраций от времени, найденных при начальных условиях соответствующих $t = 0$:

$$[A_1] = [A_1]_0, [A_2] = [A_2]_0 \text{ и } [A_3]_0 = 0.$$



Химическая реакция, в которой кроме обратимого превращения A_1 в A_2 допускается одновременно и превращение несобратимое, противоречит принципу микроскопической обратимости ⁵⁸. Поэтому такая схема в литературе не обсуждалась.



Систему кинетических дифференциальных уравнений, описывающих эту важнейшую сложную химическую реакцию, впервые интегрировал Раковский ⁷⁰. Функции $[A_i] = f(t)$ анализировал также Лоури ⁷¹ и другие авторы ^{65,72-78}.

С применением безразмерных параметров решил ту же проблему Врбен ⁷⁸. Преимуществом такого способа кинетического анализа является наглядность получаемых выражений, что облегчает их применение для описания экспериментальных данных. Исходя из различных начальных условий, Врбен рассмотрел данную реакциюную схему и как последовательность химических реакций (при $[A_2]_0 = [A_3]_0 = 0$), и как систему параллельных реакций ($[A_1]_0 = [A_3]_0 = 0$), обратив внимание на то, что в работах, рассматривающих данную схему реакции, допущены ошибки в знаке (ссылки ^{2,8} в статье ⁷⁸).

Изменение реагирующей системы во времени Врбен описывает уравнениями (17)–(20):

$$\frac{dx_1}{dt} = k_{21}x_2 - k_{12}x_1 \quad (17)$$

$$\frac{dx_2}{dt} = k_{12}x_1 - k_{21}x_2 - k_{23}x_2 + k_{32}x_3 \quad (18)$$

$$\frac{dx_3}{dt} = k_{23}x_2 - k_{32}x_3 \quad (19)$$

$$x_1 + x_2 + x_3 = 1, \quad (20)$$

в которых x_1 (x_2 , x_3) — молярные доли вещества A_1 (A_2 , A_3) в момент t .

Объединив уравнения (17)–(19), получаем систему дифференциальных уравнений II порядка (21)–(22):

$$\frac{d^2x_1}{dt^2} + \frac{dx_1}{dt} (\Sigma k) + x_1 (\Sigma kk) = k_{21}k_{32} \quad (21)$$

$$\frac{d^2x_3}{dt^2} + \frac{dx_3}{dt} (\Sigma k) + x_3 (\Sigma kk) = k_{12}k_{23}, \quad (22)$$

где

$$\Sigma k = k_{12} + k_{21} + k_{23} + k_{32}; \quad \Sigma kk = k_{12}k_{23} + k_{21}k_{32} + k_{12}k_{32}$$

Если идущие при этом реакции рассматривать как последовательные и обратимые, то дальнейшее решение сводится к следующему.

Введем подстановку, исключаящую из дифференциальных уравнений и их решений все константы скоростей реакций, кроме одной:

$$\frac{k_{12}}{k_{21}} = K_1 \text{ (константа равновесия реакции } A_1 \rightleftharpoons A_2)$$

$$\frac{k_{23}}{k_{32}} = K_2 \text{ (константа равновесия реакции } A_2 \rightleftharpoons A_3)$$

$$\frac{k_{23}}{k_{12}} = \kappa; \quad k_{12}t = \theta$$

Если затем учесть, что при $\theta = 0$

$$x_2 = x_3 = 0, \quad x_1 = 1, \quad \frac{dx_1}{d\theta} = -1 \text{ и } \frac{dx_3}{d\theta} = 0,$$

то интегралы изменений концентраций по времени примут вид (23), (24).

$$x_1 = C_1 e^{D_1 \theta} + C_2 e^{D_2 \theta} + \frac{\kappa}{K_1 K_2 E_2}, \quad (23)$$

$$x_3 = C_3 e^{D_1 \theta} + C_4 e^{D_2 \theta} + \frac{\kappa}{E_2}, \quad (24)$$

где

$$C_1 = (-1 - D_2 - \kappa/K_1 K_2 D_1)/(D_1 - D_2)$$

$$C_2 = (1 + D_1 - \kappa/K_1 K_2 D_2)/(D_1 - D_2)$$

$$C_3 = (\kappa/D_1)/(D_1 - D_2)$$

$$C_4 = (-\kappa/D_2)/(D_1 - D_2)$$

$$D_1 = (-E_1 + \sqrt{E_1^2 - 4E_2})/2$$

$$D_2 = (-E_1 - \sqrt{E_1^2 - 4E_2})/2$$

$$E_1 = 1 + (1/K_1) + \kappa + (\kappa/K_2)$$

$$E_2 = \kappa \{1 + (1/K_1 K_2) + 1/K_2\} = D_1 D_2$$

Константы K_1 , K_2 экспериментально определяются измерением равновесных концентраций A_1 , A_2 и A_3 .

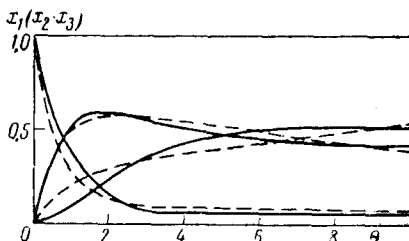
Если концентрация x_2 проходит через максимум (что имеет место для $\kappa < K_2$), то для κ в первом приближении можно принять выражение:

$$x_{2\text{макс}} = \kappa e^{\kappa/(1-\kappa)},$$

которое вообще справедливо в случае необратимой последовательной реакции. Зная указанные константы (K_1 , K_2 , κ) можно построить график функций $x_1(x_2, x_3) = f(\theta)$. Из уравнений (23) или (24) нетрудно вычислить θ , затем из определения $\theta = k_{12}t$ константу k_{12} и, наконец, из уравнений, определяющих K_1 , K_2 все остальные константы скоростей реакций.

Рис. 1. Зависимость молярной доли $x_1(x_2, x_3)$ вещества A_1 (A_2 , A_3) от «времени» θ для реакции $A_1 \rightleftharpoons A_2 \rightleftharpoons A_3$

(Сплошная линия соответствует последовательным реакциям, пунктирная — параллельным реакциям)



Таким же формальным образом можно приступить и к кинетической обработке схемы, включающей параллельные обратимые реакции. Система дифференциальных уравнений остается одной и той же, разница лишь в начальных условиях. Именно потому бывает трудно определить, к какому типу относится рассматриваемый процесс. Врбен⁸⁷ предложил простой метод, позволяющий сделать выбор. Он предлагает проследить за соотношением концентраций образующихся веществ в начальный период реакции. В то время как в случае параллельных реакций соотношение почти постоянно, для последовательных реакций оно заметно меняется. Это наглядно показано на рис. 1.

В качестве примера рассматриваемой схемы можно привести равновесную мутаротацию *D*-глюкозы⁸⁷. Здесь A_1 , A_3 представляют циклические гемиацетали, а A_2 альдегидную форму.



В работе⁵⁸ приведены зависимости концентрации всех компонентов от времени найденные исходя из начальных условий: $[A_1]_0 = [A_2]_0 = 0$ и $[A_3] = [A_3]_0$ при $t = 0$.



Превращение A_1 в A_3 проходит в данной реакции не только непосредственно, но идет и через промежуточный продукт A_2 . Такая схема является частью более сложной, решение которой⁷⁹ будет рассмотрено нами ниже (на стр. 1286).

Формально, концентрации A_1 и A_2 изменяются со временем таким же образом, как и $[A_3]$ и $[A_4]$ в уравнениях (60) и (61). Функция $[A_3]=f(t)$ в цитированной работе не приведена. Ее легко найти:

$$\frac{d[A_3]}{dt} = k_{13}[A_1] + k_{23}[A_2] \quad (25)$$

Заменяя $[A_1]$ и $[A_2]$ соответствующими функциями [уравнения (60) и (61)] получаем:

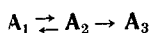
$$\frac{d[A_3]}{dt} = k_{13}e^{-(k_{12}+k_{13})t} + \frac{k_{12}k_{23}}{k_{23}-(k_{12}+k_{13})} \{e^{-(k_{12}+k_{13})t} - e^{-k_{23}t}\} \quad (26)$$

Интегрируя (26) имеем (27).

$$[A_3] = -\frac{k_{13}}{k_{12}+k_{13}} e^{-(k_{12}+k_{13})t} + \frac{k_{12}k_{23}}{k_{23}-(k_{12}+k_{13})} \left\{ -\frac{1}{k_{12}+k_{13}} e^{-(k_{12}+k_{13})t} + \frac{1}{k_{23}} e^{-k_{23}t} \right\} + C \quad (27)$$

Константа интегрирования определяется из начальных условий.

Если $k_{13}=k_{23}$, то примером⁵³ такой реакции служит обмен кислорода O^{18} .



Решением^{70,71} дифференциальных уравнений, описывающих изменение данной системы реакций во времени, были получены такие же функции концентраций компонентов

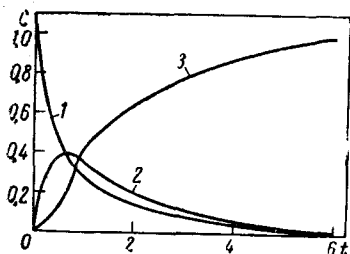
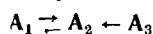


Рис. 2. Изменения концентраций веществ A_1 (1), A_2 (2), A_3 (3) во времени t для реакции $A_1 \rightleftharpoons A_2 \rightarrow A_3$, соответствующие значениям констант скоростей $k_{12}=2$, $k_{21}=k_{13}=1$ (размерность $k=\text{час}^{-1}$). Концентрации C веществ выражены как доля начальной концентрации A_1 (см.⁸⁰).

от времени, как в случае схемы $A_1 \rightleftharpoons A_2 \rightleftharpoons A_3$, отличающиеся лишь константами интегрирования (рис. 2).

Сравнительно недавно⁸⁰ обсуждались, имеющие практическое значение, приближенные решения.



Раковский⁷⁰ установил (см. также⁸¹), что для концентраций реагирующих веществ справедливы соотношения (28) — (30), (при начальных условиях: $[A_3]=[A_3]_0$ и $[A_1]_0=[A_2]_0=0$):

$$[A_1] = [A_1]_p \left\{ 1 - \frac{1}{k_{21}+k_{12}-k_{32}} [(k_{21}+k_{12})e^{-k_{32}t} - k_{32}e^{-(k_{21}+k_{12})t}] \right\}, \quad (28)$$

$$[A_2] = [A_2]_p + \frac{1}{k_{12}+k_{21}-k_{32}} \{ [A_3]_0 (k_{32}-k_{12})e^{-k_{32}t} - k_{32}[A_1]_p e^{-(k_{12}+k_{21})t} \} \quad (29)$$

$$[A_3] = [A_3]_0 e^{-k_{32}t} \quad (30)$$

Был рассмотрен⁷⁰ и тот случай, когда все начальные концентрации отличны от нуля. Разбиралась также схема, в которой превращение $A_3 \rightarrow A_2$ есть реакция n -порядка⁸².

Рассмотрение зависимости $A_3=f(t)$.

Величины $[A_3]_0$, $[A_2]_p$ и $[A_1]_p$, фигурирующие в уравнении (29), можно определить экспериментально и в дальнейшем применять их значения вместе с приведенными ниже соотношениями (31) — (33) для вычисления констант скоростей реакций. Из дифференциального уравнения баланса A_2 при t , стремящемся к бесконечности (при условии, что $[A_1]_0=[A_2]_0=0$) следует соотношение:

$$k_{21}[A_2]_p = k_{12}[A_1]_p, \quad (31)$$

которое можно записать и в ином виде:

$$\frac{[A_3]_0}{[A_1]_p} = \frac{k_{12}+k_{21}}{k_{21}} \quad (32)$$

или

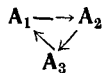
$$\frac{[A_3]_0}{[A_2]_p} = \frac{k_{12}+k_{21}}{k_{12}} \quad (33)$$

Анализ функции $[A_2] = f(t)$ показывает, что в момент времени:

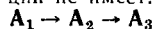
$$t = \frac{\lg(k_{32} - k_{12}) - \lg k_{21}}{k_{32} - k_{12} - k_{21}} \quad (34)$$

она принимает максимальное значение $[A_2]_{\max}$, если только выполнено условие, вытекающее из (34), т. е. $k_{32} > k_{12}$ (см. рис. 3).

Примером реакции, идущей по такой схеме может служить превращение хризантемина (A_3) в цианидин (A_2), который переходит, в свою очередь, в бесцветный продукт (A_1)⁸¹.



Эта схема является простейшим примером циркуляционного равновесия. Такими реакциями занимался Скрабал⁶⁶, взгляды которого позднее критиковали^{84,85}. Особого практического значения проблематика циркуляционных реакций не имеет.



Последовательные необратимые реакции относятся к химическим процессам, которым с кинетической точки зрения уделялось большое внимание^{1, 45, 70, 86-89}. В связи с этим необходимо упомянуть о нескольких важных работах. Вегшайдер⁹⁰ в своем исследовании омыления эфиров двухосновных кислот приводит обзор методов кинетической обработки экспериментальных данных и способов подхода к изучению кинетики последовательных реакций. Подробное теоретическое изложение проблемы дано и другими авторами^{91, 92}.

Большую практическую ценность представляет изучение последовательных реакций в стадии стационарного состояния $[A_2]$ ⁹³.

Интересную теоретическую работу опубликовали в 1919 г. Гирняк^{63, 71} и Лотка^{89, 94} (см. также⁹⁵). Авторы рассмотрели последовательные реакции $A_1 \rightarrow A_2 \rightarrow A_3$, принимая превращение $A_1 \rightarrow A_2$ автокаталитическим. Для такого случая справедливо равенство $k_{12} = k[A_2]$. Если считать концентрацию A_1 постоянной, то функции концентраций A_1 и A_2 от времени, описывающие стационарное состояние системы реагирующих веществ, имеют, как показали авторы*, вид уравнений затухающих колебаний. Это значит, что концентрации A_1 и A_2 меняются периодически, принимая экстремальные значения (см. также⁹⁵). Подтверждение представлений Лотка — заманчивая цель для экспериментаторов. И хотя до сих пор не найдены химические реакции, протекающие подобным образом, в биологии известны случаи, близкие к данной модели реакции. Так, при наблюдении за выделением токсических веществ из организма было отмечено, что в последнем периоде процесса имеют место осцилляции на кривых, отражающих зависимость концентраций от времени⁹⁷. Возможно, что эти осцилляции вызваны подобным механизмом.

Интегральные выражения для концентраций A_1 , A_2 и A_3 от времени, найденные при начальных условиях:

$$[A_2]_0 = [A_3]_0 = 0, \text{ имеют вид (35) — (37).} \quad [A_1] = [A_1]_0 e^{-k_{12}t} \quad (35)$$

$$[A_2] = [A_1]_0 \frac{k_{12}}{k_{23} - k_{12}} [e^{-k_{12}t} - e^{-k_{23}t}] \quad (36)$$

$$[A_3] = [A_1]_0 \left\{ 1 + \frac{1}{k_{12} - k_{23}} [k_{23}e^{-k_{12}t} - k_{12}e^{-k_{23}t}] \right\} \quad (37)$$

Математический анализ уравнений (36) и (37) показывает, что функция $[A_2] = f(t)$ имеет точку перегиба и максимум, а $[A_3]$ лишь точку перегиба. Время, соответствующее

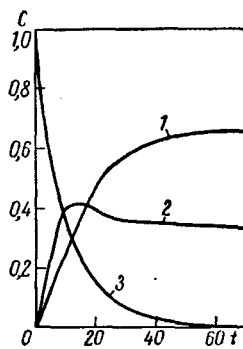


Рис. 3. Изменения концентраций веществ A_1 (1), A_2 (2), A_3 (3), участвующих в реакции $A_1 \rightleftharpoons A_2 \rightleftharpoons A_3$ для значений констант скоростей реакции $k_{12} = 0,05$; $k_{21} = k_{32} = 0,1$ (размерность $k = \text{час}^{-1}$). Концентрации веществ A_1 , A_2 , A_3 выражены в виде долей начальной концентрации A_3 (см. ⁸³).

* Лотка⁹⁴, чтобы упростить решение, вводит безразмерные параметры, что, вероятно, является первым применением их к кинетической проблематике.

максимальному накоплению A_2 , зависит от констант скоростей реакций (38), величина же максимума лишь от их отношения.

$$t_{\text{макс}} = \frac{\log k_{23}/k_{12}}{k_{23} - k_{12}} \quad (38)$$

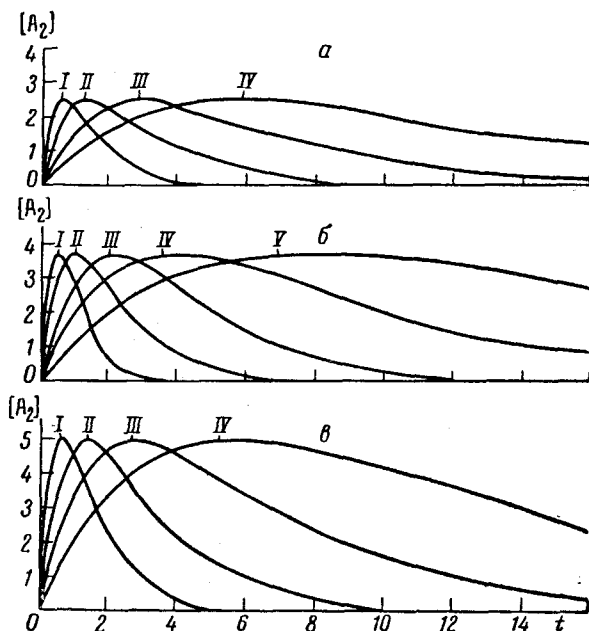


Рис. 4. Изменение концентрации A_2 во времени, соответствующее реакции $A_1 \rightarrow A_2 \rightarrow A_3$ (концентрация $[A_1]_0 = 10$) см.⁸⁶

Кривая	Отношение $k_{12} : k_{23}$					
	0,5 $k_{12} \quad k_{23}$		1 $k_{12} \quad k_{23}$		2 $k_{12} \quad k_{23}$	
I	1	2	2	2	2	1
II	0,5	1	1	1	1	0,5
III	0,25	0,5	0,5	0,5	0,5	0,25
IV	0,125	0,25	0,25	0,25	0,25	0,125
V	—	—	0,125	0,125	—	—

На рис. 4 представлена зависимость $[A_2]$ от времени для соотношения $k_{12}/k_{23} = 0,5; 1; 2$ и разных абсолютных значений констант. Функции концентраций всех компонентов от времени для $k_{12} = 0,1 \text{ мин.}^{-1}$, $k_{23} = 0,05 \text{ мин.}^{-1}$ приведены на рис. 5.

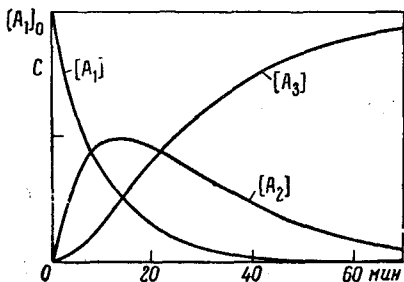


Рис. 5. Изменение концентраций веществ A_1 , A_2 и A_3 , участвующих в реакции $A_1 \rightarrow A_2 \rightarrow A_3$, во времени ($k_{12} = 0,1 \text{ мин.}^{-1}$, $k_{23} = 0,05 \text{ мин.}^{-1}$)

Если учесть, что в начальный и конечный периоды реакции доминирует лишь одно из превращений, можно определить приблизительные значения обеих констант по изменению $[A_2] = f(t)$ в эти периоды. Чтобы найти их точные значения, удобнее всего в отдельном опыте определить величину k_{23} изолированной реакции $A_2 \rightarrow A_3$. Далее нужно установить время максимального накопления A_2 в реакции $A_1 \rightarrow A_2 \rightarrow A_3$ и тогда из уравнения (38) нетрудно вычислить константу k_{12} . Вычисление удобнее проводить по уравнению (39).

$$k_{23} t_{\text{макс}} = \frac{1}{x - 1} \log x, \quad (39)$$

которое, представляя преобразованное соотношение (38), легло в основу таблицы Дос-

та⁸⁶. В таблице каждому значению κ в интервале от 0 до ∞ соответствует определенное значение $k_{23}t_{\text{макс}}$. Из соотношения

$$k_{12} = k_{23}\kappa \quad (40)$$

можно затем вычислить значение k_{12} .

В благоприятном случае, когда экспериментальные условия позволяют следить за изменением концентраций $[A_1]$ и $[A_2]$, можно определить значения обеих констант при помощи $t_{\text{макс}}$ и уравнения (35).

Следует отметить также применение метода безразмерных параметров^{1, 98, 99}. Подставив в уравнения (35) — (37) безразмерные параметры, заданные соотношениями (41):

$$\left. \begin{aligned} \alpha_1 &= \frac{[A_1]}{[A_1]_0}, & \alpha_2 &= \frac{[A_2]}{[A_1]_0}, & \alpha_3 &= \frac{[A_3]}{[A_1]_0} \\ \tau &= k_{12}t, & \kappa &= \frac{k_{23}}{k_{12}} \end{aligned} \right\} \quad (41)$$

получим упрощенные выражения (42) — (44):

$$\alpha_1 = e^{-\tau} \quad (42)$$

$$\alpha_2 = \frac{1}{\kappa} - 1 [e^{-\tau} - e^{-\kappa\tau}] \quad (43)$$

$$\alpha_3 = 1 + \left[\frac{1}{\kappa - 1} (\kappa e^{-\tau} - e^{-\kappa\tau}) \right], \quad (44)$$

в которых α_i — относительные концентрации i -компонента, соответствующие доле начальной концентрации A_1 и принимающие значения в интервале от 0 до 1. Можно получить

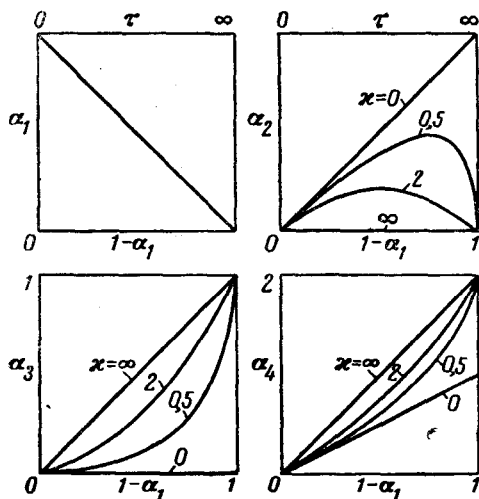


Рис. 6. Зависимость относительных концентраций α_1 , α_2 , α_3 и α_4 от $(1 - \alpha_1)$ и κ (см. ¹).

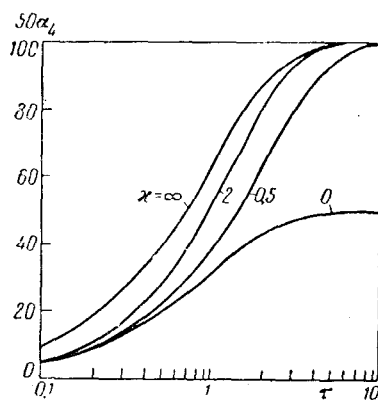


Рис. 7. Зависимость степени превращения реакции $A_1 \rightarrow A_2 \rightarrow A$ от τ и κ (см. ¹).

типичные кривые, если построить графики зависимости α_i от τ ; при этом, чтобы охватить весь интервал времени от 0 до ∞ , следует принять в качестве независимой переменной величину $(1 - \alpha_1)$. Величины τ и α_1 связаны уравнением (42) (см. рис. 6).

В случае последовательного превращения соединений с двумя одинаковыми заместителями (как, например, для гидролиза эфиров двух основных кислот и т. п.) удобно ввести еще один безразмерный параметр $\alpha_4 = \alpha_2 + 2\alpha_3$. Подставив в это выражение уравнения (43) — (44), получим функциональную зависимость α_4 от τ :

$$\alpha_4 = 2 - \frac{1 - 2\kappa}{1 - \kappa} e^{-\tau} - \frac{1}{1 - \kappa} e^{-\kappa\tau} \quad (45)$$

α_4 принимает значения в интервале от 0 до 2 и показывает степень превращения. Такой случай приведен на рис. 7*.

* Нетрудно показать, что степень превращения α_4 связана с процентом превращения простой зависимостью: % превращения = $50\alpha_4$ (прим. перев.).

Наиболее удобным методом определения констант скоростей реакций представляет модификация¹ метода «отношений времен» Свэйна⁹⁹, которая позволяет пользоваться таблицами, аналогичными таблицам Доста. В методе Свэйна исходят из соотношения, однозначно связывающего x с логарифмом отношения времен, при которых превращение вещества происходит на a и $b\%$, т. е. с логарифмом $\left(\frac{t_a}{t_b}\right)$. Каждому значению x при определенной степени превращения соответствует только одно значение t . Зная t и соответствующее время t_a (или t_b) можно вычислить k_{12} ($k_{12} = t/t_a$, уравнение (41)). Величина k_{23} следует из определения x ($k_{23} = k_{12}x$, уравнение (41)). Значения величин x и t , соответствующие $\log(t_{35}/t_{15})$, $\log(t_{70}/t_{15})$, $\log(t_{70}/t_{35})$ сведены в таблицу¹. Точность вычисления констант $\sim 1\%$.

Графический способ^{99, 100} сравнительно более прост, но одновременно и менее точен. Он будет рассмотрен ниже, в связи с последовательными реакциями II порядка.

Метод Свэйна⁹⁹ можно применить¹⁰¹ и в том случае, если была найдена зависимость $[A_3]$ от времени. Значения величин, необходимых при вычислениях, сведены в таблицу¹⁰¹

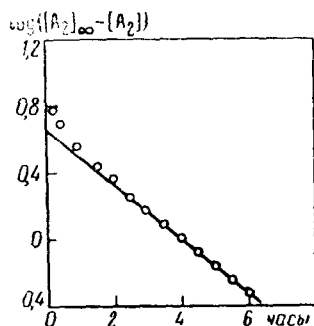


Рис. 8. График гидролиза двух изомерных алкилхлоридов с разветвленными алкилами. За ходом реакции следили по изменению концентрации общего продукта гидролиза. Отклонение от линейности графика зависимости $\log([A_2]_{\infty} - [A_2])$ от времени свидетельствует о разных скоростях гидролиза обоих изомеров и позволяет вычислить константы скоростей реакций k_{12} и k_{32} — рис. 9 (см. ¹⁰⁸).

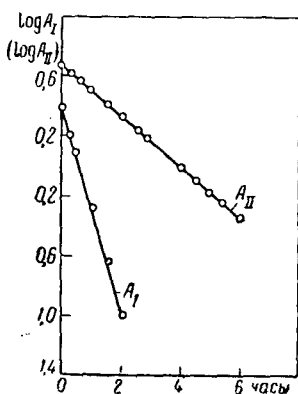


Рис. 9. Обработка экспериментальных данных, приведенных на рис. 8. Тангенсы углов наклона прямых A_1 и A_2 определяют в семилогарифмических координатах константы скоростей реакций k_{12} и k_{32} и из отрезков на оси ординат можно вычислить начальные концентрации A_1 и A_3 (см. ¹⁰⁸).

Относительно прост и метод, предложенный Мицкой⁴⁵. Метод позволяет вычислить значения обеих констант, измерив также лишь зависимость $[A_3] = f(t)$.

В качестве примера можно привести гидролиз двузамещенного эфира двухосновной кислоты¹⁰² в кислой среде, кислый гидролиз пропониотрилла¹⁰³, гидролиз неорганических хлорокислородсоединений¹⁰⁴, гидролиз динитрила в кислоту¹⁰⁵, гидролиз диамида в двухосновную кислоту¹⁰⁶, расщепление¹⁰⁷ дифенилмочевины на изоцианат и амин в уксуснокислой среде. Для определения констант скоростей реакций в указанной работе было применено графическое интегрирование¹⁰⁷.



Функции концентраций компонентов от времени задаются¹⁰⁸ уравнениями (46) — (49).

$$[A_1] = [A_1]_0 e^{-k_{12}t} \quad (46)$$

$$[A_3] = [A_3]_0 e^{-k_{32}t} \quad (47)$$

Концентрация A_2 представляет сумму убылей концентраций A_1 и A_3 . Подстановкой уравнений (46) и (47) получим:

$$[A_2] = [A_1]_0 - [A_1]_0 e^{-k_{12}t} + [A_3]_0 - [A_3]_0 e^{-k_{32}t} \quad (48)$$

Если $[A_1]_0 + [A_3]_0 \equiv [A_2]_\infty$, то

$$[A_2] = [A_2]_\infty - [A_1]_0 e^{-k_{12}t} - [A_3]_0 e^{-k_{32}t} \quad (49)$$

Таким образом концентрация A_2 определяется двумя показательными функциями. График зависимости $[A_2]$ от времени сходен с кривой простой показательной функции. Отличие проявится лишь на графике логарифмической анаморфозы (уравнение (50)), но и то только в случае, если k_{12} и k_{32} отличаются хотя бы на порядок. В этом случае на графике имеем кривую, нелинейная часть которой со временем переходит в прямую:

$$\log \{[A_2]_\infty - [A_2]\} = \log \{[A_1]_0 e^{-k_{12}t} + [A_3]_0 e^{-k_{32}t}\} \quad (50)$$

Это значит, что одна из показательных функций уже принимает по отношению к значениям второй показательной функции столь малые значения, что ими можно пренебречь. Если например, $k_{12} > k_{32}$, то в случае достаточно больших значений времени уравнение (50) упрощается:

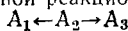
$$\log \{[A_2]_\infty - [A_2]\} = \log [A_3]_0 - 0,43 k_{32} t$$

Экстраполяцией линейной части построенного графика получим не только значение начальной концентрации A_3 (по отрезку на оси ординат), но по тангенсу угла наклона прямой можно определить и константу k_{32} . Зная величины $[A_3]_0$ и k_{32} можно графической обработкой логарифмической анаморфозы зависимости $[A_1]$ от времени (48) получить $[A_1]_0$ и константу k_{12} .

Анализ результатов гидролиза разветвленных алкилхлоридов¹⁰⁸, выполненный этим методом, позволил сделать вывод, что при получении хлоридов из соответствующих спиртов при действии HCl образуются, по-видимому, оба изомерных хлорида. Метод обработки экспериментальных данных ясен из рис. 8 и 9.



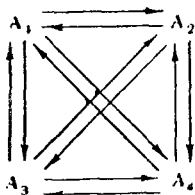
Обработка данной реакционной схемы по существу не отличается от рассмотренной



в случае реакции



Вычисление констант скоростей реакций можно и здесь провести методом Мицки⁴⁸.



Эта самая общая схема реакций между четырьмя веществами, из которых каждое переходит во все остальные обратной реакцией I порядка, была описана¹⁰⁹ системой уравнений (52).

$$A_i + \sum_{j=1}^m K_{ij} A_j = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, m) \quad (52)$$

В уравнении (52) приняты следующие обозначения: $K_{ij} = -k_{ij}$, что справедливо для

$$i \neq j \text{ и } K_{ii} = \sum_{p=1}^m k_{ip} \quad (p = 1, 2, \dots, m).$$

Решение системы дифференциальных уравнений (52) ищут в виде:

$$A_i = \sum_{r=1}^m B_{ir} e^{-\lambda_r t} \quad (54)$$

Концентрации веществ A_i можно формально считать компонентами m -размерного вектора в концентрационном пространстве.

Общее решение (уравнение (54)) примет более конкретный вид, если ввести новые координаты Q_r , а именно:

$$Q_r = \sum_{i=1}^m B_{ri} A_i \quad (55)$$

$$A_i = \sum_{r=1}^m B_{ri} Q_r \quad (56)$$

Координаты Q_r выбирают взаимно перпендикулярными, так что

$$A_j = B_{jk} Q_k^0 e^{-\lambda_k t} \quad (57)$$

Подставив выражение (57) в уравнения скоростей, получим систему уравнений:

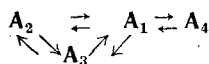
$$\sum_{j=1}^m (K_{ij} - \lambda \delta_{ij}) B_j = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, m), \quad (58)$$

где δ_{ij} представляет собой δ Кронекера. Нетривиальное решение B находят, принимая во внимание обычное условие:

$$|K_{ij} - \lambda \delta_{ij}| = 0 \quad (i, j = 1, 2, \dots, m) \quad (59)$$

Решением совокупности секулятивных уравнений (59) получим значения $\lambda_1 \dots \lambda_m$. Величина λ_i и начальные условия определяют отдельные значения B (см. также ⁶¹).

Подставляя соответствующие значения k_{ij} равными нулю, можно из указанных общих выражений вывести соотношения для более простых реакций, например ¹⁰⁹, для трехкомпонентной системы $A_1 \rightleftharpoons A_2 \rightleftharpoons A_3$.



В литературе приводится решение этой схемы при условии, что система находится в стационарном состоянии ¹¹⁰. Полученные выражения слишком сложны, чтобы их применить к обработке экспериментальных данных, поэтому автор принимает некоторые приближения.

Эта схема использовалась при количественном рассмотрении реакции фосфорилирования ¹¹⁰. Реакция этилового эфира йодмалоновой кислоты с анионом йода также подчиняется рассмотренной реакционной схеме ¹¹¹.



Изменение концентраций компонентов A_3 и A_4 во времени дано ⁷⁹ уравнениями (сравни с реакциями $A_1 \leftarrow A_2 \rightarrow A_3$ и $A_1 \rightarrow A_2 \rightarrow A_3$):

$$[A_3] = e^{-(k_{32} + k_{34})t} \quad (60)$$

$$[A_4] = \frac{k_{34}}{k_{41}(k_{32} + k_{34})} [e^{-k_{32} + k_{34}} t - e^{-k_{41}t}] \quad (61)$$

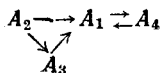
Интегрированием выражения (62)

$$\frac{d[A_1]}{dt} = k_{21}[A_2] + k_{41}[A_4] - k_{12}[A_1] \quad (62)$$

имеем:

$$\begin{aligned} [A_1] = & \frac{k_{34}(k_{41} - k_{21})}{k_{41} - (k_{32} + k_{34})} \left[\frac{e^{-(k_{32} + k_{34})t} - e^{-(k_{12} + k_{21})t}}{k_{12} + k_{21} - (k_{32} + k_{34})} - \right. \\ & \left. - \frac{e^{-k_{41}t} - e^{-(k_{12} + k_{21})t}}{k_{12} + k_{21} - k_{41}} \right] + \frac{k_{21}}{k_{12} + k_{21}} [1 - e^{-(k_{12} + k_{21})t}] - \\ & - \frac{k_{21}}{k_{12} + k_{21} - (k_{32} + k_{34})} [e^{-(k_{32} + k_{34})t} - e^{-(k_{12} + k_{21})t}] \end{aligned} \quad (63)$$

Полученные соотношения описывают ацетализ пиранозидов⁷⁹. В этой работе приведены также графики рассмотренных выше функций концентраций от времени.



Реакция этого типа рассматривается наряду с другими в работе⁷⁹ (см. также^{111,112}).

Зависимость концентраций A_2 и A_3 от времени та же, что и в случае концентраций A_3 и соответственно A_4 в предыдущей схеме. Подставив в дифференциальное кинетическое уравнение для A_1 функции $[A_2]=f_2(t)$ (уравнение (60)) и $[A_3]=f_3(t)$ (уравнение (61)) и воспользовавшись законом сохранения массы:

$$[A_4] = 1 - ([A_1] + [A_2] + [A_3]), \quad (64)$$

получим

$$\begin{aligned} \frac{d[A_1]}{dt} &= (k_{21} - k_{41}) e^{-(k_{21}+k_{23})t} + k_{41} + \\ &+ \frac{k_{23}(k_{21} - k_{41})}{k_{21} - (k_{21} + k_{23})} [e^{-(k_{21}+k_{23})t} - e^{-k_{21}t}] - (k_{14} + k_{41}) [A_1] \end{aligned} \quad (65)$$

Интегрирование уравнения (65) при помощи интегрирующего множителя $e^{(k_{14}+k_{41})t}$ дает выражение для $[A_1]$.

Решение кинетики этой, а также предыдущей схемы позволило уяснить механизм ацетализа тетраацетата β -D-глюкопиранозида (A_2). Было найдено, что пентаацетат D-глюкопиранозы (A_1) образуется из исходного A_2 не только непосредственно, но и через промежуточных тетраацетат метил- α -D-глюкопиранозида (A_3).



Кинетические дифференциальные уравнения⁸³, описывающие изменение $[A_1]$ и $[A_2]$ во времени, не зависят от концентрации A_3 . Их решения не отличаются от соответствующих трехкомпонентной реакционной схеме $A_1 \rightleftharpoons A_2 \rightarrow A_3$. Решение этих уравнений в общем виде для всей системы в целом очень трудно, поэтому обычно ограничиваются тем частным случаем, когда система достигает стационарного состояния, что изображается уравнением:

$$\left(\frac{[A_2]}{[A_1]} \right)_c = \frac{k_{12}}{k_{21} + k_{23}} = \frac{\kappa_1}{1 + \kappa_3} \quad (66)$$

В уравнении (66) приняты следующие обозначения: $\kappa_1 = k_{12}/k_{21}$ и $\kappa_3 = k_{23}/k_{21}$.

Для данного случая, который характеризуется стационарным значением концентрации A_2 , выражения для $[A_1]$ и $[A_3]$ значительно упростятся:

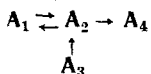
$$\frac{d[A_1]}{dt} = - \frac{k_{12}k_{23}}{k_{21} + k_{23}} [A_1] \quad (67)$$

$$\frac{d[A_3]}{dt} = \frac{k_{12}k_{23}}{k_{21} + k_{23}} [A_1] - k_{34} [A_3] \quad (68)$$

Введение условия стационарности концентрации A_2 влечет за собой, очевидно, упрощение реакционной схемы в «двухступенчатую» последовательную реакцию (см. $A_1 \rightarrow A_2 \rightarrow A_3$), первая константа скорости которой состоит из трех констант скоростей отдельных превращений $k_{12}k_{23}/k_{21} + k_{23}$.

Затем в той же работе⁹³ обсуждается период индукции превращения A_2 в A_3 для случая двух частных предпосылок, ограничивающих величины констант скоростей реакций.

Зависимость концентраций отдельных компонентов от времени была изучена Бенсоном⁹³ в его работе о периоде индукции цепных реакций.



Решение данной реакционной схемы приводится¹¹³ для следующих начальных условий:

$$t = 0, [A_3] = [A_3]_0, [A_1]_0 = [A_2]_0 = [A_4]_0 = 0.$$

Легко найти зависимость концентрации A_3 от времени. Подставив функциональное выражение этой зависимости в уравнения скоростей превращений остальных компо-

нений, получим просто решаемую систему трех линейных дифференциальных уравнений. Интегрированием получаем:

$$[A_1] = \frac{[A_3]_0 k_{22} k_{21} e^{-k_{32}t}}{D} - \left(\frac{m_1}{k_{24}} + 1 \right) C_1 e^{m_1 t} - \left(\frac{m_2}{k_{24}} + 1 \right) C_2 e^{m_2 t} \quad (69)$$

$$[A_2] = \frac{[A_3]_0 k_{32} (k_{12} - k_{22}) e^{-k_{32}t}}{D} + \frac{m_1 C_1}{k_{24}} e^{m_1 t} + \frac{m_2 C_2}{k_{24}} e^{m_2 t} \quad (70)$$

$$[A_3] = [A_3]_0 e^{-k_{32}t} \quad (71)$$

$$[A_4] = [A_3]_0 + \frac{[A_3]_0 k_{34} (k_{32} - k_{12}) e^{-k_{32}t}}{D} + C_1 e^{m_1 t} + C_2 e^{m_2 t} \quad (72)$$

В уравнениях (69) — (72) приняты следующие обозначения:

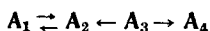
$$D = k_{32}^2 - k_{32} (k_{21} + k_{12} + k_{24}) + k_{12} k_{24} - (k_{21} + k_{12} + k_{24}) + [(k_{21} + k_{12} + k_{24})^2 - 4k_{12} k_{24}]^{1/2}$$

$$m_{1(2)} = \frac{(-)}{2}$$

$$C_1 = \frac{[A_3]_0 k_{32}}{(m_2 - m_1) D} [k_{24} (k_{32} - k_{12}) + m_2 (k_{32} - k_{21} - k_{12})]$$

$$C_2 = \frac{[A_3]_0 k_{32}}{(m_2 - m_1) D} [k_{24} (k_{32} - k_{12}) + m_1 (k_{32} - k_{21} - k_{12})]$$

В цитированной работе¹¹³ приведены зависимости концентраций A_1 , A_2 , A_3 и A_4 при значениях констант: $k_{12} = 3$, $k_{21} = 4$, $k_{24} = 3$, $k_{32} = 5$ и $[A_3]_0 = 16$ (для произвольных единиц).



Кинетические вопросы данной схемы были рассмотрены⁷⁹ в связи с ацетоллизом пентаацетата α -D-глюкопиранозы.

Концентрации A_3 и A_4 определяются, очевидно, (см., например, реакцию $A_1 \leftarrow A_2 \rightarrow A_3$ уравнениями (73), (74)).

$$[A_3] = e^{-(k_{32}+k_{34})t} \quad (73)$$

$$[A_4] = \frac{k_{34}}{k_{32} + k_{34}} [1 - e^{-(k_{32}+k_{34})t}] \quad (74)$$

Дифференциальное уравнение, связывающее изменение концентрации A_2 со временем, можно интегрировать при помощи интегрирующего множителя $\int (k_{21} + k_{12}) dt$ после того, как в уравнение будут подставлены функциональные выражения для $[A_3]$ и $[A_4]$ (уравнения (73) и (74)). Интеграл ищем в виде:

$$[A_2] = \frac{k_{32} - k_{12}}{(k_{12} + k_{21}) - (k_{32} + k_{34})} [e^{-(k_{32}+k_{34})t} - e^{-(k_{12}+k_{21})t}] +$$

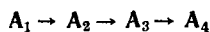
$$+ \frac{k_{12}}{k_{12} + k_{21}} [1 - e^{-(k_{12}+k_{21})t}] + \frac{k_{12} k_{34}}{(k_{32} + k_{34}) (k_{12} + k_{21})} [e^{-(k_{12}+k_{21})t} - 1] +$$

$$+ \frac{k_{12} k_{34}}{(k_{32} + k_{34}) (k_{12} + k_{21} - k_{32} - k_{34})} [e^{-(k_{32}+k_{34})t} - e^{-(k_{12}+k_{21})t}]. \quad (75)$$

В работе⁷⁹ указан способ определения отдельных констант скоростей реакций. Зная значения этих констант, можно по уравнениям (73) — (75) вычислить концентрации всех компонентов для любого момента времени. Концентрация A_1 определяется по закону сохранения массы соотношением:

$$[A_1] = 1 - ([A_2] + [A_3] + [A_4]) \quad (76)$$

В работе⁷⁹ A_1 обозначает пентаацетат α -D-глюкопиранозы, A_2 — β -форму того же вещества, A_3 — тетраацетат α -D-глюкопиранозиды и A_4 — гексаацетат метилгемнацетата альдегидоглюкозы.



Интегрированием⁷⁰ дифференциальных уравнений скоростей отдельных превращений

при начальных условиях: $[A_2]_0 = [A_3]_0 = [A_4]_0 = 0$ и $[A_1] = [A_1]_0$ имеем:

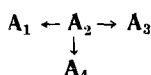
$$[A_1] = [A_1]_0 e^{-k_{12}t} \quad (77)$$

$$[A_2] = \frac{[A_1]_0 k_{12}}{k_{23} - k_{12}} [e^{-k_{12}t} - e^{-k_{23}t}] \quad (78)$$

$$[A_3] = [A_1]_0 k_{12} k_{23} \left[\frac{e^{-k_{12}t}}{(k_{23} - k_{12})(k_{34} - k_{12})} + \frac{e^{-k_{23}t}}{(k_{23} - k_{12})(k_{34} - k_{23})} + \frac{e^{-k_{34}t}}{(k_{32} - k_{23})(k_{34} - k_{12})} \right] \quad (79)$$

$$[A_4] = [A_1]_0 \left[1 - \frac{k_{23} k_{34} e^{-k_{12}t}}{(k_{23} - k_{12})(k_{34} - k_{12})} + \frac{k_{12} k_{34} e^{-k_{23}t}}{(k_{23} - k_{12})(k_{34} - k_{23})} - \frac{k_{12} k_{23} e^{-k_{34}t}}{(k_{32} - k_{23})(k_{34} - k_{12})} \right] \quad (80)$$

Математический анализ функций концентраций компонентов от времени показывает, что $[A_3]$ проходит через максимум и имеет точку перегиба, график же зависимости $[A_4]$ от времени имеет лишь точку перегиба.



Кинетика данной системы очень проста¹. Если учесть, что при $t = 0$, концентрации отдельных компонентов равны соответственно $[A_1]_0$, $[A_2]_0$ и т. д., то интегралы дифференциальных уравнений, описывающих изменение реагирующей системы, принимают вид уравнений (81) — (84).

$$[A_2] = [A_2]_0 e^{-kt} \quad (81)$$

$$[A_1] = [A_1]_0 + \frac{k_{21}[A_2]_0}{k} (1 - e^{-kt}) \quad (82)$$

$$[A_3] = [A_3]_0 + \frac{k_{32}[A_2]_0}{k} (1 - e^{-kt}) \quad (83)$$

$$[A_4] = [A_4]_0 + \frac{k_{24}[A_2]_0}{k} (1 - e^{-kt}) \quad (84)$$

Здесь $k = k_{21} + k_{23} + k_{24}$.

Если начальные концентрации всех компонентов кроме $[A_2]_0$ равны нулю, то поделив уравнения (82) — (84) друг на друга, получаем соотношение, известное под названием принципа Вегшайдера¹¹⁴ (85).

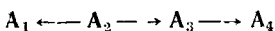
$$[A_1] : [A_3] : [A_4] = k_{21} : k_{23} : k_{24} \quad (85)$$

Отсюда видно, что здесь отношение концентраций компонентов не зависит от времени, а только лишь от соотношения соответствующих констант скоростей реакций.

Суммарную константу k определяют по скорости исчезновения $[A_2]$; чтобы определить индивидуальные значения констант скоростей отдельных превращений, необходимо экспериментально найти зависимость концентраций от времени хотя бы для двух остальных компонентов.

В литературе¹ приведены графики функций концентраций компонентов от времени не только в координатах c, t , но и $c_1(1 - e^{-kt})$.

В качестве примера можно привести нитрование бензойной кислоты¹¹⁵ и изомеризацию α -пинена¹ (см. также¹¹⁶).



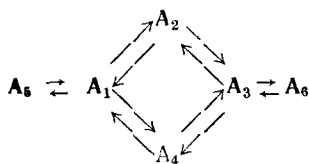
Параллельное превращение лишь незначительно усложняет решение простой последовательной реакции^{117,118}:

$$[A_2] = [A_2]_0 e^{-(k_{21}+k_{23})t} \quad (86)$$

$$[A_3] = \frac{[A_2]_0 k_{23}}{k_{34} - (k_{21} + k_{23})} [e^{-(k_{21}+k_{23})t} - e^{-k_{34}t}] \quad (87)$$

Авторы определяли константы скоростей следующим образом: подставляя в уравнение (87) приближенные значения констант, считали вычисленную и определенную экспериментальным путем $[A_3]$. Значения констант подбирали до тех пор, пока не достигались хорошей сходимости результатов. Представлялось, однако, что легче достигнуть цели графическим интегрированием^{44,49,119,120}.

По данной схеме протекает взаимодействие орто-и пара-хлорнитробензола с пиперидином¹¹⁸, в котором A_2 — хлорнитробензол, A_3 — пиперидинпиперидин, A_4 и A_1 — нитрофенол, образующийся в результате гидролиза нитрофенилпиперидина и хлорнитробензола.



Для решения этой схемы авторы¹²¹ применили метод Матсен — Франклина¹⁰⁹ (стр. 1285). Выражения для концентраций получили вид:

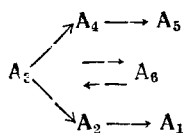
$$[A_1] = 25 - 25e^{-2\beta t} \quad (88)$$

$$[A_2] = 25 + 50e^{-\beta t} + 25e^{-2\beta t} \quad (89)$$

$$[A_4] = 12,5 - 25e^{-\beta t} + 12,5e^{-2\beta t} \quad (90)$$

$$[A_5] = 6,25 - 12,5e^{-\beta t} + 6,25e^{-2\beta t}, \quad (91)$$

где $\beta = 2a + b$. Так как авторы применили общий анализ⁶⁶ кинетики реакций, идущих по данной схеме, к конкретному случаю реакции обмена при изомеризации дейтерозэтилена на никелевом катализаторе, то величины a и b содержат константы скоростей присоединения H или D к этилену. В данном случае концентрации A_1 и A_3 почти не отличаются от концентраций A_5 и A_6 , поэтому достаточно было найти решения только для $[A_1]$, $[A_2]$, $[A_4]$ и $[A_5]$. Компоненты A_5 , A_1 , A_2 , A_3 и A_6 представляют этилен, в молекуле которого соответственно 0, 1, 2, 3 или 4 атома водорода замещены дейтерием. Вещество A_4 обозначает *транс*-этилен- d_2 , A_2 — все остальные формы этилена d_2 .



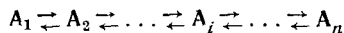
Данная схема реакций была решена¹²² при начальных условиях: $[A_3] = [A_5]_0$, $A_1 = 0$ (для всех $i \neq 3$). Отсюда легко найти и решение для случая, когда все начальные концентрации компонентов ненулевые. В работе указан метод определения констант скоростей реакций и в том случае, когда экспериментальному определению доступны лишь концентрации A_1 и A_5 . Зависимость этих концентраций от времени заданы сходными уравнениями. Уравнение для $[A_1]$ имеет вид (92).

$$[A_1] = \frac{k_{32}k_{21}C_1}{\alpha_1(\alpha_1 + k_{21})} e^{\alpha_1 t} + \frac{k_{32}k_{21}C_2}{\alpha_2(\alpha_2 + k_{21})} e^{\alpha_2 t} - C_3 e^{-k_{21}t} + C_4 \quad (92)$$

Здесь α_1 и α_2 представляют выражения, составленные из констант скоростей отдельных превращений, константы C_i зависят от начальных условий. Функции концентраций остальных компонентов от времени более просты.

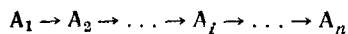
Графическую обработку экспериментальных данных проводят, экстраполируя линейные области графиков изменений $[A_1]$ и $[A_5]$ в семилогарифмических координатах.

Рассмотрение данной кинетической схемы оказалось полезным для определения констант скоростей некоторых процессов метаболизма^{97,123}.



Решение n -компонентных систем важно тем, что дает выражения в общем виде. Любую более простую схему этого типа можно получить, если в общем выражении положить значения соответствующих констант скоростей реакций равными нулю.

Систему дифференциальных уравнений, описывающих изменение последовательности обратимых реакций во времени, интегрировал Раковский⁷⁰.



Ерофеев¹²⁴ показал, что при введении кинетических детерминантов (93) — (95) можно зависимость концентрации i -го компонента записать в виде формально простого уравнения (96) (см. также⁹²).

$$C \left(k_{12} \dots k_{i-1,i} \frac{1}{i^{i-1} + 1} \right) = \frac{D \left(k_{12} \dots k_{i-1,i} \frac{1}{i^{i-1} + 1} \right)}{k_{12} \dots k_{i-1,i} \frac{1}{i^{i-1} + 1}} \quad (93)$$

$$D(k_{12} \dots k_{i+1}) = \begin{vmatrix} 1 & k_{12}k_{12}^2 & \dots & k_{12}^{i-1} \\ 1 & k_{23}k_{23}^2 & \dots & k_{23}^{i-1} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & k_{i+1}^2 & \dots & k_{i+1}^{i-1} \end{vmatrix} \quad (94)$$

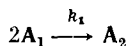
$$E(t, k_{12} \dots k_{i+1}) = \begin{vmatrix} \exp(-k_{12}t) & 1 & k_{12} & \dots & k_{12}^{i-2} \\ \exp(-k_{23}t) & 1 & k_{23} & \dots & k_{23}^{i-2} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \exp(-k_{i+1}t) & 1 & k_{i+1} & \dots & k_{i+1}^{i-2} \end{vmatrix} \quad (95)$$

$$[A_i] = \frac{[A_1]_0}{k_{i+1}} \frac{E(t, k_{12} \dots k_{i+1})}{C(k_{12} \dots k_{i+1})} \quad (96)$$

Уравнение (96) справедливо, если только при $t = 0$ $[A_i]_0 = 0$ (для всех $i \neq 1$). В общем случае, когда все начальные концентрации отличны от нуля, справедливы аналогичные уравнения. При помощи данного метода можно найти не только соответствующие выражения для любого A_n , но и определить, сколько превращений предшествует исследуемому i -му продукту.

Примером реакции этого типа для $n=6$ служит гидролиз гексапептида¹²⁵.

РЕАКЦИИ II ПОРЯДКА



Такая схема описывает не только бимолекулярные реакции однотипных молекул, но является также (формально) кинетической моделью взаимодействия двух веществ, начальные концентрации которых одинаковы.

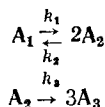
Интегрируя уравнение скорости данной реакции и учитывая начальные условия $t=0$ $[A_1]=[A_1]_0$ и $[A_2]_0=0$ дальнейшим преобразованием получим для k_1 выражение (97).

$$k_1 = \frac{1}{t} \frac{x}{[A_1]_0([A_1]_0 - x)} \quad (97)$$

Величина x обозначает убыль концентрации исходного вещества к моменту t .

Соотношение (97) является уравнением прямой в координатах $[t_j - \frac{x}{[A_1]_0([A_1]_0 - x)}]$ тангенс угла наклона которой равен k_1 . Размерность k_1 и выражение для полупериода реакции не отличаются от соответствующих для реакционной схемы $A_1 + A_2 \rightarrow A_3 + A_4$. Найденную величину k_1 (уравнение (97)) можно рассматривать¹²⁶ как предел выражения (146).

Согласно данной схеме протекают, например, реакции димеризации¹.



На примере этой схемы, Гилл¹²⁷ продемонстрировал свой универсальный метод приближенного решения дифференциальных кинетических уравнений реакций высших порядков.

Дифференциальные соотношения (98)–(100) являются уравнениями скоростей отдельных превращений, уравнения же (101)–(103) суть первые приближения их решений (см. решение схемы реакций $A_1 \rightarrow A_2$, $2A_2 \rightarrow A_3$ стр. 1294).

$$\frac{d[A_1]}{dt} = k_2[A_2]^2 - \frac{1}{2}k_1[A_1] \quad (98)$$

$$\frac{d[A_2]}{dt} = k_1[A_1] - \frac{1}{3}k_3[A_2] - 2k_2[A_2]^2 \quad (99)$$

$$\frac{d[A_3]}{dt} = k_3[A_2] \quad (100)$$

Таблица рассматриваемых реакционных схем

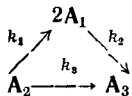
Число компо- нентов	Реакционная схема	Стр.	Число компо- нентов	Реакционная схема	Стр.
2	$2A_1 \longrightarrow A_2$	1291	5	$A_1 + A_2 \longrightarrow A_3$ $A_1 + A_3 \longrightarrow A_4$ $A_1 \longrightarrow A_5$	1303
3	$A_1 \rightleftharpoons 2A_2$ $A_2 \longrightarrow 3A_3$	1291	6	$A_1 + A_2 \rightleftharpoons A_3$ $A_1 + A_4 \longrightarrow A_5$ $A_3 + A_4 \longrightarrow A_4$	1303
	$\begin{array}{ccc} & 2A_1 & \\ A_2 \nearrow & & \searrow A_3 \\ A_2 \longrightarrow & & \longrightarrow A_3 \end{array}$	1293		$A_1 + A_2 \rightleftharpoons A_3 + A_4$ $A_1 + A_5 \rightleftharpoons A_3 + A_6$	1304
	$A_1 \longrightarrow A_2$ $A_1 + A_2 \longrightarrow 2A_2 + A_3$	1293		$A_1 + A_2 \longrightarrow A_3$ $A_3 + A_4 \longrightarrow A_5 + A_6$	1304
	$A_1 \longrightarrow A_2$ $2A_2 \longrightarrow A_3$	1294		$A_1 \rightleftharpoons A_2$ $A_2 + A_3 \longrightarrow A_4 + A_5$ $A_4 \longrightarrow A_5 + A_6$	1305
	$2A_1 \longrightarrow A_2$ $A_2 \longrightarrow A_3$	1296	7	$A_1 + A_2 \rightleftharpoons A_3 + A_4$ $A_1 \longrightarrow A_5 + A_6$ $A_3 \longrightarrow A_5 + A_7$	1305
	$2A_1 \longrightarrow A_2$ $2A_2 \longrightarrow A_3$	1296		$A_1 + A_2 \rightleftharpoons A_3 + A_4$ $A_1 + A_3 \longrightarrow A_4 + A_5$ $A_1 + A_5 \longrightarrow A_4 + A_6$ $A_1 + A_6 \longrightarrow A_4 + A_7$	1305
	$2A_1 \rightleftharpoons A_2 + A_3$	1296		$A_1 + A_2 \longrightarrow A_3 + A_4$ $A_1 + A_2 \longrightarrow A_6 + A_7$ $A_1 + A_3 \longrightarrow A_5 + A_6$ $A_1 + A_7 \longrightarrow A_4 + A_5$	1305
	$A_1 + A_2 \rightleftharpoons A_3$	1296	8	$A_1 + A_2 \rightleftharpoons A_3 + A_4$ $A_1 + A_5 \rightleftharpoons A_3 + A_6$ $A_3 \longrightarrow A_7 + A_8$	1305
	$A_1 + A_2 \longrightarrow A_3$	1297	10	$A_1 + A_2 \rightleftharpoons A_3$ $A_1 + A_4 \longrightarrow A_5$ $A_3 + A_4 \longrightarrow A_6$ $A_1 \longrightarrow A_7$ $A_1 \longrightarrow A_8$ $A_1 \longrightarrow A_9$ $A_1 \longrightarrow A_{10}$	1306
4	$A_1 + A_2 \rightleftharpoons A_3$ $A_1 \rightleftharpoons A_4$	1297	n	$A_1 + A_2 \rightleftharpoons A_3 + A_4$ $A_3 + A_5 \rightleftharpoons A_6 + A_7$ \vdots $A_{3/2i-3} + A_{3/2i} \rightleftharpoons A_{3/2i} + A_{3/2i-1}$ \vdots $A_{3/2n-3} + A_{3/2n-1} \rightleftharpoons A_{3/2n} + A_{3/2n+1}$	1306
	$A_1 + A_2 \rightleftharpoons A_3$ $A_3 \rightleftharpoons A_4$	1297		$A_1 + A_2 \longrightarrow A_3$ $A_1 + A_3 \longrightarrow A_4$ \vdots $A_1 + A_{i-1} \longrightarrow A_i$ \vdots $A_1 + A_{n-1} \longrightarrow A_n$	1307
	$A_1 + A_2 \rightleftharpoons A_3$ $A_1 + A_3 \longrightarrow A_4$	1297			
	$A_1 \longrightarrow A_2 + A_3$ $A_1 + A_2 \longrightarrow A_4$	1298			
	$A_1 + A_2 \longrightarrow A_3$ $A_1 \longrightarrow A_4$	1298			
	$A_1 + A_2 \longrightarrow A_3$ $A_1 + A_3 \longrightarrow A_4$	1299			
	$A_2 + A_2 \rightleftharpoons A_3 + A_4$	1299			
	$A_1 + A_2 \longrightarrow A_3 + A_4$	1300			
5	$2A_1 \longrightarrow A_2 + A_3$ $A_1 + A_2 \longrightarrow A_3 + A_4$ $A_1 \longrightarrow A_3 + A_5$	1300			
	$A_1 + A_2 \longrightarrow A_3$ $A_1 + A_3 \longrightarrow A_4$ $2A_3 \longrightarrow A_5$	1301			
	$A_1 + A_2 \longrightarrow A_3$ $A_1 + A_4 \longrightarrow A_5$	1301			
	$A_1 + A_2 \longrightarrow A_3 + A_4$ $A_1 + A_3 \longrightarrow A_4 + A_5$	1301			

$${}_1[A_1] = [A_1]_0 + (k_2 [A_2]_0^2 - 1/2 k_1 [A_1]_0) t \quad (101)$$

$${}_1[A_2] = [A_2]_0 + (k_1 [A_1]_0 - 1/3 k_3 [A_2]_0 - 2k_2 [A_2]_0^2) t \quad (102)$$

$${}_1[A_3] = [A_3]_0 + k_3 [A_2]_0 t \quad (103)$$

В уравнениях (101)–(103) индекс ${}_1[]$ обозначает первое приближение. Подстановка первого приближения в правую сторону уравнений (98)–(100) приносит вторые приближения их решений.



Сложная реакция $A_1 \rightarrow A_2$, $2A_2 \rightarrow A_3$ которая рассматривается ниже, очень близка к данной. Последняя дополнительно включает превращение $A_2 \rightarrow A_3$. Дифференциальное уравнение, описывающее изменение концентрации A_1 со временем, это уравнение Риккати. Его решением¹²⁸ является соотношение (104):

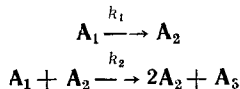
$$[A_1] = [A_2]_0 \frac{k_1}{k_1 + k_3} \sqrt{\frac{\tau}{\kappa}} \frac{iJ_1(2i\sqrt{\kappa\tau}) - \beta H_1^{(1)}(2i\sqrt{\kappa\tau})}{J_0(2i\sqrt{\kappa\tau}) + \beta iH_0^{(1)}(2i\sqrt{\kappa\tau})} \quad (104)$$

где

$$\tau = e^{-(k_1 + k_3)t}; \quad \kappa = \frac{k_1 k_2 [A_2]_0}{(k_1 + k_3)^2}.$$

Остальные символы имеют тот же смысл, что и в уравнении (113).

Соотношение (104) использовалось¹²⁸ при изучении механизма образования толуолсульфоната холестерилизогирулия (A_3), который, как выяснилось, образуется как при непосредственном взаимодействии тиомочевины с тозилатом холестерина, так и через промежуточный продукт (A_1).



Этой схеме соответствует автокаталитическая реакция. Для практических целей наиболее подходит ее кинетическая обработка, выполненная Тобиным¹²⁹.

Если принять обозначение: $[A_1]_0 - [A_1] = x$ и учесть, что $[A_2]_0 = [A_3]_0 = 0$, то для скорости реакции получим выражение (105).

$$\frac{dx}{dt} = k_1 ([A_1]_0 - x) + k_2 x ([A_1]_0 - x) \quad (105)$$

Интегрированием уравнения (105) имеем (106).

$$\lg \frac{k_1/k_2 + x}{[A_1]_0 - x} = k_2 \left(\frac{k_1}{k_2} + [A_1]_0 \right) t + \lg \frac{k_1}{[A_1]_0 k_2} \quad (106)$$

Это интегральное выражение после введения новых констант b , c и d принимает вид (107):

$$\frac{\lg(b + x)}{[A_1]_0 - x} = td + c, \quad (107)$$

где $b = k_1/k_2$. Из условия экстремума функции (105) следует, что

$$b = [A_1]_0 - 2x_{\text{макс}}$$

где $x_{\text{макс}}$ — аргумент, соответствующий максимальному значению скорости реакции dx/dt . Зная b , можно построить график линейной зависимости $\lg(b + x)/[A_1]_0 - x$ от времени (107) и по направляющей и отрезку, который отсекает полученная прямая на оси ординат, определить значения констант c и d . Величины k_1 и k_2 находим, решая уравнения, определяющие c и d .

Если известны величина максимального накопления концентрации $x_{\text{макс}}$ и соответствующее время $t_{\text{макс}}$, то для определения констант скоростей реакций k_1 и k_2 удобно использовать соотношения (108) и (109).

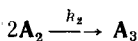
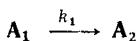
$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{\text{макс}} = k_2 \frac{([A_1]_0 + b)^2}{4} \quad (108)$$

$$t_{\text{макс}} = -\frac{c}{d} \quad (109)$$

Графики, иллюстрирующие изменение рассмотренной системы во времени, приводят в своих работах, имеющих общий характер, Завидски^{130, 131}, а также Брдичка¹¹⁵ (см. также¹³², где приводится вычисление констант скоростей этой сложной реакции).

В качестве примера автокаталитического превращения можно привести окисление щавелевой кислоты перманганатом калия, которое катализируется ионами Mn^{2+} — продуктами восстановления перманганата¹¹⁵.

Подобным образом проводят кинетическую обработку реакций, протекающих по схемам: $A_1 + A_2 \rightleftharpoons A_3$ или $A_1 + A_2 \rightleftharpoons A_3 + A_4$, а также всех реакций, которые можно описать дифференциальным уравнением $dx/dt = (1 + mx)([A_1]_0 - x)$.



Если одно из превращений системы последовательных реакций типа $A_1 \rightarrow A_2 \rightarrow A_3$ станет процессом II порядка, то соответствующее дифференциальное уравнение (нелинейное) значительно усложнится. Решение таких дифференциальных уравнений облегчается применением дифференциальных анализаторов¹³³. Два таких уравнения изучались уже раньше^{134, 135}, решение схемы данной реакции было выражено при помощи неполных гамма-функций (см. также¹³⁶). Чьен¹³⁷ систематически занимался проблематикой кинетики подобных реакций, причем для пяти основных типов ему удалось найти решение дифференциальных уравнений скоростей реакций в конечном виде (в основном он имел дело с дифференциальными уравнениями Риккати). Решения можно выразить при помощи функций Бесселя и Хенкеля. Изменение данной реакционной системы во времени описывается уравнениями (110) — (112).

$$\frac{d[A_1]}{dt} = -k_1[A_1] \quad (110)$$

$$\frac{d[A_2]}{dt} = k_1[A_1] - k_2[A_2]^2 \quad (111)$$

$$\frac{d[A_3]}{dt} = 1/2 k_2[A_2]^2 \quad (112)$$

Пусть в момент $t = 0$ $[A_2] = [A_3] = 0$ и $[A_1] = [A_1]_0$. Решение дифференциального уравнения (110), найденное в виде зависимости $[A_1]$ от времени, подставим в уравнение (111) и решением его получим выражение для $[A_2]$ (113).

$$[A_2] = [A_1]_0 \left(\frac{\tau}{\kappa}\right)^{1/2} \frac{iJ_1[2i(\kappa\tau)^{1/2}] - \beta H_1^{(1)}[2i(\kappa\tau)^{1/2}]}{J_0[2i(\kappa\tau)^{1/2}] + \beta iH_0^{(1)}[2i(\kappa\tau)^{1/2}]} \quad (113)$$

Здесь приняты следующие обозначения:

$$\kappa = [A_1]_0 \frac{k_2}{k_1}; \quad \tau = e^{-k_1 t}; \quad \beta = \frac{iJ_1(2i\sqrt{\kappa})}{H_1^{(1)}(2i\sqrt{\kappa})}.$$

Величины J и H представляют функции Бесселя и Хенкеля нулевого, или соответственно первого порядка, аргумент которых является мнимым.

Для $[A_3]$ справедливо следующее соотношение:

$$[A_3] = 1/2 ([A_1]_0 - [A_1] - [A_2]) \quad (114)$$

Экстремум функции (113) удовлетворяет^{138, 139} (см. исправление¹⁴⁰) уравнению (115) (см. рис. 10).

$$\frac{[A_2]_{\text{макс}}}{[A_1]_0} = \left(\frac{\tau_{\text{макс}}}{\kappa}\right)^{1/2} \quad (115)$$

Величины $[A_2]_{\text{макс}}$ и $k_1 t_{\text{макс}}$ в данном случае зависят от начальной концентрации A_1 . Характер этой зависимости для последовательных реакций, включающих хотя бы одно превращение II порядка, рассматривается в табл. 1.

В серии вышеуказанных работ¹³⁸⁻¹⁴⁰, кроме исследования зависимости величин $k_1 t_{\text{макс}}$ и $[A_2]_{\text{макс}}$ от температуры, изучался¹⁴¹ также период индукции последовательных реакций того типа при помощи метода Бенсона⁹³.

Степурович и сотрудники¹⁴²⁻¹⁴⁴ подробно анализировали уравнения, описывающие ход отдельных реакций, рассмотренных в табл. 1 (см. также примечание Саясова¹⁴⁵ и ответ авторов¹⁴³).

Константу k_1 можно вычислить при помощи экспериментального определения зависимости $[A_1]=f(t)$. Исследуя изменение $[A_2]$ во времени можно найти значение χ (например, из выражений для экстремума $[A_2]$). Отсюда легко выразить константу k_2 .

Чтобы на практике отличить отдельные типы последовательных реакций, Чьен¹³⁷ предлагает пользоваться графиками зависимостей концентраций отдельных компонентов от $(1+k_1 t)^{-1}$. Сравнение графиков, найденных по экспериментальным данным с обобщенными графиками, построенными для различных значений χ , позволяет не только определить тип изучаемой последовательной реакции, но и оценить приблизительные значения констант скоростей реакций (ср. с методом Фроста и Швемера на стр. 1301). По-видимому, «метод Чьена» найдет применение, особенно в органической химии. Пока такие реакции встречаются довольно редко¹²⁸.

Для решения только что рассмотренной схемы можно применить метод приближенного решения дифференциальных уравнений, описывающих системы последовательных реакций высших порядков. Метод заключается в следующем¹²⁷.

Допустим, что для n -компонентной системы справедливы уравнения (116) и (117).

$$\frac{d[A_i]}{dt} = f_i([A_1], \dots, [A_n]) \quad (i = 1, \dots, n) \quad (116)$$

$$[A_i](0) = [A_i]_0 \quad (i = 1, \dots, n) \quad (117)$$

Функции f_i записываются в общем виде:

$$f_i([A_1], \dots, [A_n]) = \sum_j \beta_j \prod_k [A_{kij}]^{d_{kij}} \quad (118)$$

Первое приближение решения $[A_i]$ (119) можно получить непосредственно из уравнения (116), используя начальные условия (117):

$$[A_i] = \int_0^t f_i([A_1]_0, \dots, [A_n]_0) dt + [A_i]_0, \quad (i = 1, \dots, n) \quad (119)$$

$j+1$ приближение записывается

$$[A_i]_{j+1} = \int_0^t f_i([A_1]_j, \dots, [A_n]_j) dt + [A_i]_0 \quad (120)$$

ТАБЛИЦА 1

Характер функциональной зависимости величин $k_1 t_{\text{макс}}$ и $[A_2]_{\text{макс}}$ от начальной концентрации A_1 для двухступенчатой системы исследованных реакций

Порядок превращения	$k_1 t_{\text{макс}}$	$[A_2]_{\text{макс}}$
1—1	не зависит	не зависит
1—2	убывающая	медленно убывающая
2—1	убывающая	медленно убывающая
2—2	обратно пропорциональная	не зависит

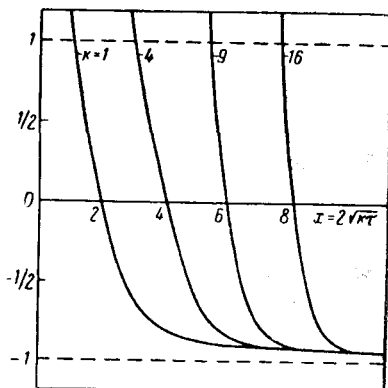
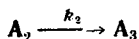
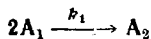


Рис. 10. Графическое решение уравнения (113), позволяющее вычислить $[A_2]_{\text{макс}}$ в реакции $A_1 \rightarrow A_2$, $2A_2 \rightarrow c A_3$ (см. 139).

В работе ¹²⁷ приводится еще один, альтернативный метод.

Хотя предложенный метод является общим для всех реакций высших порядков, вряд ли он найдет широкое распространение, так как применение его довольно трудоемко (применение этого метода рассмотрено на схеме $A_1 \rightleftharpoons 2A_2$, $A_2 \rightarrow 3A_3$).



Изменение концентрации A_2 во времени описывается ^{137, 142} уравнением (121):

$$[A_2] = 1/2 [A_1]_0 \{e^{-x(\tau-1)} + \kappa e^{-\kappa\tau} [E_1(\kappa\tau) - E_1(\kappa)] - 1/\tau\}, \quad (121)$$

в котором приняты следующие обозначения:

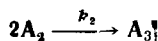
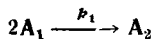
$$\kappa = [A_1]_0 k_2/k_1; \quad \tau = 1 + [A_1]_0 k_1 t; \quad E_1(x) \equiv \int_{-\infty}^x (e^y/y) dy.$$

Экстремум функции (121) определяется ^{139, 142} уравнением (122)

$$\frac{[A_2]_{\max}}{[A_1]_0} = 1/2\kappa\tau_{\max}^2 \quad (122)$$

Теоретический анализ периода индукции данной реакции см ¹⁴¹.

Детальное рассмотрение кинетики реакций, включающих хотя бы одно превращение II порядка, см. при схеме $A_1 \rightarrow A_2$, $2A_2 \rightarrow A_3$ (стр. 1294).



Впервые решением такой реакционной схемы занимался Гирняк ¹⁴⁶.

Изменение концентрации A_2 во времени записывается ^{137, 144} в виде уравнения (123):

$$[A_2] = \frac{[A_1]_0}{2\kappa\tau} \left[\mu + 1 - 2\mu \left(1 + \frac{\mu-1}{\mu+1} \tau^\mu \right) \right] \quad (123)$$

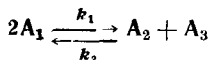
В уравнении (123) приняты следующие обозначения:

$$\kappa = k_2/k_1; \quad \tau = 1 + [A_1]_0 k_1 t; \quad \mu = (1 + 2\kappa)^{1/2}.$$

Экстремальные значения функции (123) удовлетворяют ^{139, 144} (см. также ¹⁴⁰) уравнению (124),

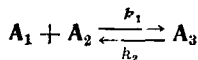
$$\frac{[A_2]_{\max}}{[A_1]_0} = \frac{1}{(2\kappa)^{1/2} \tau_{\max}} \quad (124)$$

Более подробную характеристику последовательных процессов, содержащих превращения II порядка, см. при схеме $A_1 \rightarrow A_2$, $2A_2 \rightarrow A_3$ (стр. 1294).



В данном случае уравнение скорости реакции по существу то же самое, что и для реакции $A_1 + A_2 \rightleftharpoons A_3 + A_1$ (стр. 1299). Легко показать, что и для константы k_1 справедливо выражение, соответствующее константе скорости реакции k_1 схемы $A_1 + A_2 \rightleftharpoons A_3 + A_1$, если только величину k_2 заменить здесь выражением $k_2/4$.

Классическим примером реакции, протекающей по данной схеме, является образование йодистого водорода ¹⁴⁷ из водорода и йода.



Интегрирование уравнения скорости данной реакции не представляет трудностей. В зависимости от начальных условий ¹, интеграл принимает форму уравнения (125) или (126). Если в момент $t = 0$ $[A_1] = [A_2] = 0$, то интеграл имеет вид (125):

$$\lg \frac{[A_3]_0^2 - [A_3]_n [A_3]}{([A_3] - [A_3]_p) [A_3]_0} = t \frac{k_2 ([A_3]_0 + [A_3]_n)}{[A_3]_0 - [A_3]_p} \quad (125)$$

Наоборот, если $[A_3]_0 = 0$, то, приняв обозначения

$$[A_1]_0 = [A_2]_0 = [A]_0, \quad [A]_0 - [A_1] = [A]_0 - [A_2] = x,$$

имеем:

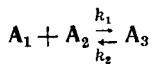
$$\lg \frac{x_p [(A)_0 - xx_p]}{(x_p - x) [A]_0^2} = \frac{k_1 ([A]_0^2 - x_p^2)}{x_p} \cdot t \quad (126)$$

В уравнениях (125) и (126) индекс p относится к равновесным концентрациям. Оба уравнения удобны для подстановки экспериментальных данных (см. ¹²⁹). Значение константы скорости реакции k_1 (или соответственно k_2) определяют по графику зависимости логарифма соответствующего аргумента от времени. Вторую из констант можно вычислить по константе равновесия реакции.

Эта схема описывает реакцию образования и гидролиза эфиров. Ей также подчиняются и реакции взаимодействия йодистых алкилов с триметиламином ¹⁴⁸.

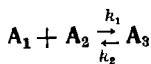


Кинетическая обработка и решения соответствующих дифференциальных уравнений скоростей по существу те же, что и в случае схемы реакции $A_1 + A_2 \rightarrow A_3 + A_4$ (стр. 1300) (см. также ¹⁴⁹).



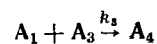
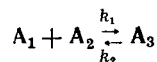
По такой схеме происходит ¹⁵⁰ катализуемая основаниями конденсация оптически активного 3-метил-6-бензилциклогексанола (A_1) с бензальдегидом (A_2). В данном случае вещества A_1 , A_3 и A_4 оптически активные.

Кресц и Гнауэ ¹⁵⁰ предложили способ приближенного вычисления констант k_1 и k_3 . Объединением дифференциального уравнения суммарного оптического вращения с уравнениями скоростей реакций было получено выражение, описывающее зависимость скорости изменения оптического вращения от концентрации реагирующих веществ. Подстановка начальных условий ($[A_3]_0 = [A_4]_0 = 0$) принесла выражение для начальной скорости. Далее были определены «кажущиеся» константы скорости, которые в первом приближении соответствуют реакции типа $A_1 + A_2 \rightarrow$ продукты (определение велось при разных значениях начальной концентрации A_2). График зависимости полученных таким образом «кажущихся» констант скоростей от обратного значения начальной концентрации A_2 , т. е. от $1/[A_2]_0$, дал прямую. По тангенсу угла наклона и на оси ординат отсекаемому отрезку были вычислены приближенные значения констант скоростей реакций k_1 и k_3 .



Решение такой системы в общем виде сложно и полученные соотношения не удобны для обработки экспериментальных данных. В работе ¹⁵¹ приведены частные решения, справедливые при следующих предположениях: 1) константы k_2 и k_3 малы по отношению к константам k_1 и k_4 ; 2а) A_3 находится в равновесии с A_4 ; 2б) A_1 и A_2 находятся в равновесии с A_3 .

Элендер ¹⁵¹ применил данную схему при изучении реакции взаимодействия ацетона (A_1) с гидросиламином (A_2).



Изменение данной химической системы во времени описывается ⁸³ следующими кинетическими уравнениями:

$$\frac{d[A_1]}{dt} = -k_1 [A_1][A_2] - k_3 [A_1][A_3] + k_2 [A_3] \quad (127)$$

$$\frac{d[A_2]}{dt} = -k_1[A_1][A_2] \quad (128)$$

$$\frac{d[A_3]}{dt} = -k_2[A_3] - k_3[A_1][A_3] + k_1[A_1][A_2] \quad (129)$$

$$\frac{d[A_4]}{dt} = k_3[A_1][A_3] \quad (130)$$

Пусть в момент $t = 0$ $[A_1] = [A_2] = [A_4] = 0$. Предположим далее, что после короткого периода индукции концентрация вещества A_1 принимает стационарное значение, удовлетворяющее условию $\frac{d[A_1]}{dt} = 0$. Если учесть указанное условие стационарности, то дальнейшим преобразованием уравнения (127) получим выражение:

$$[A_1] = \frac{k_2[A_3]}{k_1[A_2] + k_3[A_3]} \quad (131)$$

Подстановкой уравнения (131) в (130) получим важное выражение (132):

$$\frac{d[A_4]}{dt} = k_3[A_1][A_3] = \frac{k_2k_3[A_3]^2}{k_1[A_2] + k_3[A_3]} \quad (132)$$

Аналогично:

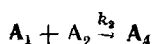
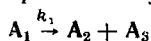
$$-\frac{d[A_3]}{dt} = \frac{2k_2k_3[A_3]^2}{k_1[A_2] + k_3[A_3]} \quad (133)$$

Из уравнения (133) следует, что скорость изменения концентрации A_3 зависит не только от $[A_3]$, но и концентрации A_2 . Математический анализ выражения (133) показывает, что в двух частных случаях последнее упростится, а именно: если $k_3[A_3] \ll k_1[A_2]$, то скорость понижения $[A_3]$ пропорциональна $[A_3]^2$ (в данном случае имеем дело с процессом II порядка по отношению к $[A_3]$), если же наоборот $k_3[A_3] \gg k_1[A_2]$, то уравнение (133) примет вид (133а)

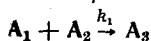
$$-\frac{d[A_3]}{dt} = 2k_2[A_3] \quad (133a)$$

В этом случае понижение $[A_3]$ следует кинетике I порядка. Фактически же порядок реакции этого типа (по отношению к веществу A_3) меняется в интервале от 1 до 2.

Данная схема была рассмотрена в связи с изучением кинетики реакций в газовой фазе¹⁵² и была также использована при кинетической обработке реакции полимеризации производного саркозина¹⁵³. Этой схеме подчиняется¹⁵⁴ реакция взаимодействия третичного бутилбромида (или йодида) с JCl.



Кинетический анализ этой реакционной схемы и способ определения констант скоростей реакций не сложны¹⁵⁵. В частности, можно воспользоваться методами, описанными при схеме $A_1 + A_2 \rightarrow A_3 + A_4$, $A_1 + A_3 \rightarrow A_4 + A_5$ (стр. 1301).



Выражение, которое было получено¹⁵⁶ (интегрированием соответствующих дифференциальных кинетических уравнений) для константы скорости реакции k_1 , не только громоздко, но оказывается неудобным при проверке экспериментальных данных. Увайдквист¹¹⁹ предложил метод, удовлетворяющий обоим предъявленным требованиям (см. также¹⁵⁷⁻¹⁵⁹). Для константы k_1 было выведено уравнение

$$k_1 = \frac{1}{0,434} \frac{1}{(c - [A_1]_0) t} \log \frac{[A_1]_0'(c - x)}{c([A_1]_0' - x)} \quad (134)$$

Здесь приняты следующие обозначения:

$c = k_2/k_1 + [A_2]_0'$; $x = x_t - x_0'$, где x_0' — убыль концентрации A_2 к моменту t_0' . Штрих вместе с индексом «нуль» обозначают величины, относящиеся к моменту начала наблюдения за реакцией, так как этот момент в общем случае не совпадает с началом самой реакции.

Если $k_2 = 0$, то уравнение (134) принимает вид уравнения реакции II порядка, которое, однако, отличается тем, что позволяет обойтись без знания начальных концентраций реагирующих веществ.

Уравнение (134) можно также изобразить в виде (135):

$$0,434 k_1 (c - [A_1]_0') t = \log \frac{[A_1]_0'}{[A_1]_0' - x} - \log \frac{c}{c - x} \quad (135)$$

Введем величину A (уравнение (136)), определяемую по экспериментальным данным графическим интегрированием.

$$A = \int_0^t ([A_1]_0' - x) dt \quad (136)$$

Уравнение (136) удобно записать по другому, выразив $([A_1]_0' - x)$ через $(c - x)$ из уравнения скорости реакции. После преобразования получим соотношение (137), которое дает возможность вычислить, исходя из экспериментальных значений $([A_1]_0' - x)$ и t величины k_1 и $(c - [A_1]_0')$. Для вычислений был применен метод наименьших квадратов¹¹⁹.

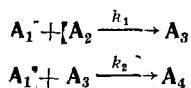
$$A = \frac{1}{0,434 k_1} \log \frac{[A_1]_0'}{[A_1]_0' - x} - (c - [A_1]_0') t \quad (137)$$

Можно показать, что константа скорости второй реакции k_2 определяется уравнением (138):

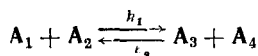
$$k_2 = k_1 \{ (c - [A_1]_0') - ([A_2]_0 - [A_1]_0) \} \quad (138)$$

Чтобы вычислить величину k_2 нужно, как это следует из уравнения (138), знать константу k_1 и, кроме того, действительные начальные концентрации веществ A_1 и A_2 .

Схеме этого типа подчиняется гидролиз алкилгалогенидов, который при определенных условиях протекает как по мономолекулярному, так и по бимолекулярному механизму¹⁵⁶



Константы скоростей реакций, протекающих по этой схеме, можно определить методом, приведенным ниже (см. схему $A_1 + A_2 \rightarrow A_3 + A_4$; $A_1 + A_3 \rightarrow A_4 + A_5$, а также¹⁶⁰). Особо подробно рассматривается в литературе^{161, 162} тот случай, когда A_1 является бифункциональным, а A_2 — монофункциональным родственным соединением.



Если в момент $t = 0$ $[A_i] = [A_i]_0$ (для $i = 1, \dots, 4$) и за время t концентрации A_1 и A_2 понизятся на x молей, то скорость реакции запишется в виде уравнения (139):

$$\frac{dx}{dt} = k_1 ([A_1]_0 - x) ([A_2]_0 - x) - k_2 ([A_3]_0 + x) ([A_4]_0 + x) \quad (139)$$

Константа равновесия реакции K определится¹⁶³ соотношением (140)

$$\frac{k_2}{k_1} = K = \frac{([A_3]_0 + x_p) ([A_4]_0 + x_p)}{([A_1]_0 - x_p) ([A_2]_0 - x_p)} \quad (140)$$

Отсюда:

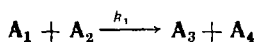
$$\begin{aligned} x_p &= K ([A_1]_0 + [A_2]_0) + ([A_3]_0 + [A_4]_0) - \\ &- \frac{\{K ([A_1]_0 + [A_2]_0 + [A_3]_0 + [A_4]_0)^2 - 4 ([A_1]_0 [A_2]_0 K - [A_3]_0 [A_4]_0) (K - 1)\}^{1/2}}{2 (K - 1)} \end{aligned} \quad (141)$$

Интегрированием уравнения (139) получим (после подстановки $\kappa_2 = \kappa_1 K$) уравнение (142) (см. также ¹⁶⁴):

$$k_1 = \frac{2,3 K}{(K-1)(t_2 - t_1)E} \log \frac{(x_2 + x_n + E)(x_1 - x_n)}{(x_2 - x_p)(x_1 - x_p + E)} \quad (142)$$

$$\text{где } E = \frac{\{K([A_1]_0 + [A_2]_0) + [A_3]_0 + [A_4]_0\}^2 - 4[A_1]_0[A_2]_0K - [A_3]_0[A_4]_0(K-1)}{(K-1)}$$

Реакции этого типа встречаются очень часто. В первую очередь сюда относятся реакции этерификации. Беннет и Мосси ¹⁶³, используя соотношение (142), определили константы скоростей реакций взаимодействия бромистоводородной кислоты с ω -оксисульфидами.



Данная реакция является в кинетике химических реакций одной из самых важных. Уравнение скорости реакции изображают обычно в виде (143) или (144).

$$-\frac{d[A_1]}{dt} = \frac{d[A_3]}{dt} = k_1 [A_1][A_2] \quad (143)$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1 ([A_1]_0 - x)([A_2]_0 - x) \quad (144)$$

В (144) величина x является убылью концентрации A_1 (A_2) и соответственно приростом концентрации A_3 (A_4). Выражение (144) интегрируется с разделением переменных:

$$\int \frac{dx}{([A_1]_0 - x)([A_2]_0 - x)} = k_1 \int dt \quad (145)$$

При $t = 0$ и $x = 0$, интегралу (145) можно придать вид (146) (см. также ³¹)

$$k_1 = \frac{2,303}{t([A_1]_0 - [A_2]_0)} \lg \frac{[A_2]_0([A_1]_0 - x)}{[A_1]_0([A_2]_0 - x)} \quad (146)$$

Увайджвист ¹¹⁹ (см. также ¹⁶⁵) предложил способ вычисления константы k_1 , позволяющий обходиться без знания начальных концентраций A_1 и A_2 (см. схему $A_1 + A_2 \rightarrow A_3$, $A_1 \rightarrow A_4$ стр. 1298)

Уравнение (146) легко поддается и графической обработке. График зависимости (146) в координатах $(t; \lg \frac{[A_2]_0([A_1]_0 - x)}{[A_1]_0([A_2]_0 - x)})$ представляет прямую, тангенс угла наклона которой равен $0,434 k_1 ([A_1]_0 - [A_2]_0)$.

Введя новую переменную времени ϑ , Увайджвисту ⁴⁹ удалось понизить порядок реакции на единицу. Подставим в уравнение (144) дифференциал $d\vartheta$, определяемый (147). Этой подстановкой получим уравнение (148), интервал которого равен (149).

$$([A_2]_0 - x) dt = d\vartheta \quad (147)$$

$$\frac{dx}{d\vartheta} = k_1 ([A_1]_0 - x) \quad (148)$$

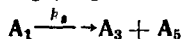
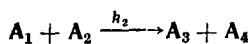
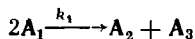
$$k_1 = \frac{1}{\vartheta} \log \frac{[A_1]_0}{[A_1]_0 - x} \quad (149)$$

Величину ϑ , необходимую для вычисления k_1 , находят интегрированием уравнения (147). Значение интервала (150) определяют графически.

$$\vartheta = \int_0^t ([A_2]_0 - x) dt \quad (150)$$

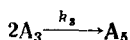
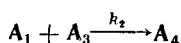
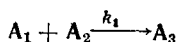
Если не известны начальные концентрации исходных веществ или если не удастся определить равновесные концентрации продуктов, то константу скорости реакции можно вычислить ^{27, 31} методом, аналогичным методу Гугенгейма ⁵⁴.

Из большого числа реакций этого типа следует привести в качестве примера щелочной гидролиз эфиров ^{115, 119} и образование четвертичных аммониевых соединений при взаимодействии третичных аминов с алкилгалогенидами ¹⁶⁶.

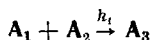


Приближенное решение данной системы приводится в литературе¹⁶⁷ для случая, когда $d[A_2]/dt=0$. В этой работе указан способ определения констант k_1 и k_3 .

Схема была рассмотрена в связи с изучением реакции диспропорционирования. Здесь $A_1 - \text{NaClO}$; $A_2 - \text{NaClO}_2$; $A_3 - \text{NaCl}$; $A_4 - \text{NaClO}_3$ и A_5 обозначает кислород.



Решения дифференциальных кинетических уравнений приведены¹⁶⁸ лишь в приближенном виде для частного случая, когда $[A_2]_0 \gg [A_i]$ ($i = 1, 3, 4, 5$). В работе¹⁶⁸ приложены графики зависимостей концентраций отдельных компонентов от времени.

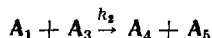
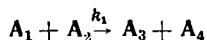


Реакционную схему этого типа можно свести при помощи соответствующей подстановки¹ к схеме, следующей непосредственно ниже, которая подробно рассмотрена в литературе; или, применив метод Увайджиста⁴⁹, заключающийся во введении новой переменной времени, понизить порядок обоих превращений.

Отношение начальных концентраций легко определить графически¹⁶⁹.

Такая схема используется в аналитических целях для реакций двух подобных веществ (A_2, A_4), в том случае, когда константы скоростей k_1 и k_2 достаточно отличаются друг от друга¹⁶⁹⁻¹⁷².

Согласно данной схеме протекает, например, окисление эпимерных диолов тетраацетатом свинца¹⁷².



Эта, очень важная в практическом отношении схема, постоянно привлекает внимание исследователей. В ранних работах определение константы k_2 проводилось чаще всего непосредственным наблюдением за ходом реакции $A_1 + A_3 \rightarrow A_4 + A_5$ (в большинстве случаев авторы имели дело с гидролизом моноэфира двухосновной кислоты). И лишь затем, при помощи какого-нибудь из приближенных методов, определялась константа скорости реакции k_1 .

Для приближенного вычисления константы k_1 были разработаны методы, использующие графическое дифференцирование¹⁷⁵, графическое интегрирование¹⁷⁶⁻¹⁷⁸, дифференцирование и интегрирование¹⁷⁹, а также и методы постепенных приближений¹⁸⁰⁻¹⁸¹.

В работе¹⁸² приведен способ определения отношения констант скоростей реакций.

Кроме многочисленных классических работ^{90-102, 175, 180, 183-186} данной схеме реакций уделяется большое внимание и в последние годы^{100, 119, 120, 161, 187-197}. Наиболее важным математическим исследованием этой кинетической схемы являются, по-видимому, работы Фроста и Швемера^{198, 199}, в которых разработана проблема в наиболее общем виде. При помощи их обобщенных графиков можно не только найти значения констант k_1 и k_2 , но и сразу решить, относится ли рассматриваемая реакция к данному типу.

Дифференциальные уравнения, описывающие изменения концентраций отдельных компонентов во времени, имеют вид уравнений (151) — (153).

$$\frac{d[A_1]}{dt} = -k_1 [A_1] [A_2] - k_2 [A_1] [A_3] \quad (151)$$

$$\frac{d[A_2]}{dt} = -k_1 [A_1] [A_2] \quad (152)$$

$$\frac{d[A_3]}{dt} = k_1 [A_1] [A_2] - k_2 [A_1] [A_3] \quad (153)$$

Пусть $[A_3]_0 = [A_4]_0 = 0$ и кроме того $[A_1]_0 = 2 [A_2]_0$ (см. нижеприведенное обобщение Увайджиста). Последнее условие нельзя считать слишком строгим, так как удовлетворить указанному соотношению концентраций экспериментально совсем нетрудно. Учитывая затем закон сохранения массы, связывающий концентрации A_1, A_2 и A_3 , получим при помощи подстановки (154) в уравнения (151) — (153) следующие выражения (155), (156).

$$\left. \begin{aligned} \alpha_1 &= \frac{[A_1]}{[A_1]_0} \\ \alpha_2 &= \frac{[A_2]}{[A_2]_0} \\ \tau &= [A_2]_0 k_1 t \\ \kappa &= \frac{k_2}{k_1} \end{aligned} \right\} \quad (154)$$

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = (2\kappa - 1)\alpha_1\alpha_2 - 2\alpha_1^2 \quad (155)$$

$$\frac{d\alpha_2}{d\tau} = -2\alpha_1\alpha_2 \quad (156)$$

Решением системы дифференциальных уравнений (155), (156) будет выражение для α_1 (начальные условия: при $t = 0$ $\alpha_1 = \alpha_2 = 1$):

$$\alpha_1 = \frac{1 - 2\kappa}{2(1 - \kappa)} \alpha_2 + \frac{1}{2(1 - \kappa)} \alpha_2^\kappa \quad (157)$$

Подстановка (157) в дифференциальное уравнение для изменения α_2 дает возможность выразить τ (уравнение (158)) в явном виде

$$\tau = \frac{1 - \kappa}{1 - 2\kappa} \int_{\alpha_2}^1 \frac{dx_2}{\alpha_2^2 \left(1 + \frac{1}{1 - 2\kappa} \alpha_2^{\kappa - 1} \right)} \quad (158)$$

Фрост и Швимер¹⁹⁸ в дополнениях к своей работе приводят условия, ограничивающие возможность вычисления интеграла (158).

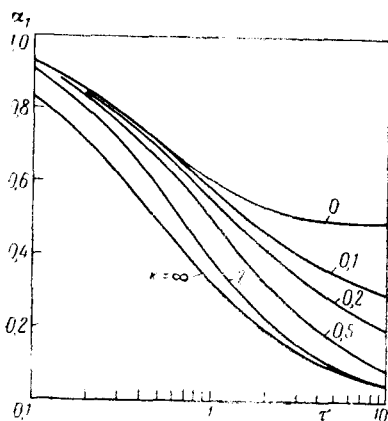


Рис. 11. Зависимость относительной концентрации α_1 от переменной времени τ для ряда значений κ (см. ¹⁹⁸).

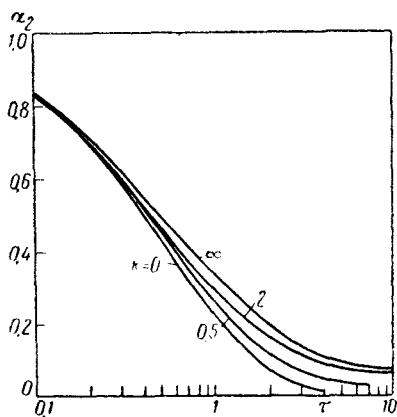


Рис. 12. Зависимость относительной концентрации α_2 от переменной времени τ для ряда значений κ (см. ¹⁹⁸).

Уравнения (157) и (158) позволяют выразить α_1 и α_2 в зависимости от τ . Функциональные кривые α_1 (α_2) = $f(\tau)$ изображены на рис. 11 и 12. Значения величин α_1 (α_2) и τ в зависимости от κ сведены в таблицу 1.

Графический способ определения обеих констант скоростей реакций k_1 и k_2 не совсем точен. Он более подходит лишь к качественному выяснению, протекает ли исследуемая реакция по данной схеме. Делается это таким образом: на кальке строят график зависимости α_1 (или α_2) от $\log t$. По определению τ (154) видно, что справедливо уравнение (159):

$$\log \tau = \log [A_2]_0 k_1 + \log t, \quad (159)$$

из которого следует, что построением графика зависимости α_1 (или α_2) от $\log t$ вместо $\log \tau$ получают кривую, смещенную в направлении оси t на отрезок $\log [A_2]_0 k_1$. Снач

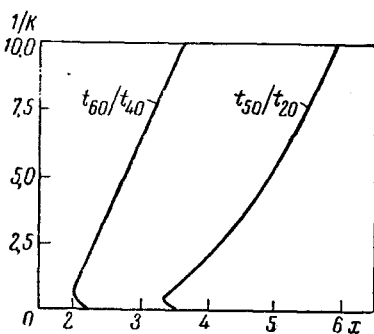
ла накладывают экспериментальный график, построенный на кальке к графику рис. 11 (или 12) и находят кривую, которая наиболее подходит к экспериментальной. Это позволяет оценить величину x . Затем смещают график до совпадения координатных осей и тогда расстояние между кривыми, которые первоначально совпадали, дает $\log [A_2]_0 k_1$. Зная теперь k_1 и x получают из уравнения (154) и константу k_2 (аналогичным образом поступают при графической обработке системы последовательных реакций $A_1 \rightarrow A_2 \rightarrow A_3$, стр. 1281).

Более точные значения k_1 и k_2 можно найти методом «отношения времени» (стр. 1284). При этом используется то положение, что отношение времен, необходимых для превращения A на a и b %, зависит исключительно от соотношения констант, т. е. x (см. рис. 13). Величины всех необходимых для вычислений зависимостей сведены в таблицы¹.

Поскольку на известных в литературе экспериментальных данных нельзя было продемонстрировать предложенный метод, то Фрост и Швимер¹⁹⁸ поставили соответствующим образом опыт и показали, что их метод вполне удовлетворителен.

Недавно Увайджист⁴⁹ расширил применимость метода Фроста и Швимера, показав, что требования, ограничивающие начальные условия

Рис. 13. Зависимость величины $1/x$ от отношения времен, соответствующих 60- и 40%-му или 50- и 20%-му превращениям по отношению к веществу A_1 (см. 198). x — отношение времен.



($[A_1]_0 = 2[A_2]_0$) могут быть более мягкими, а именно $[A_1]_0 > [A_2]_0$ или, желательнее $[A_1]_0 \gg [A_2]_0$. Для этого Увайджист ввел новую переменную времени ϕ (см. схему $A_1 + A_2 \rightarrow A_3 + A_4$, стр. 1300), удовлетворяющую уравнению:

$$\phi = \int_0^t \frac{[A_2]_0 - z}{2[A_1]_0 - z} dt \quad (160)$$

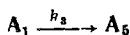
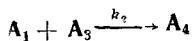
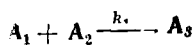
где

$$z = [A_1]_0 - [A_1] + [A_5] \quad (161)$$

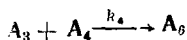
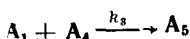
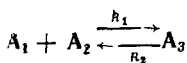
Значение ϕ определяют графическим интегрированием.

Типичным примером реакции рассматриваемого типа является щелочное омыление эфиров двухосновных кислот¹⁸⁸. Уравнение (158) было применено для изучения реакции деалкилирования эфиров¹⁹⁰.

В работе¹⁸¹, в которой исследовалась перегруппировка α -метоксистерола, рассматривался и тот частный случай, когда $[A_1] = [A_2]$. Анализировались²⁰¹ также условия, обеспечивающие максимальный выход промежуточного продукта A_3



Кинетическая обработка этой схемы была выполнена¹⁷⁴ с применением метода Увайджиста⁴⁹ (см. схему $A_1 + A_2 \rightarrow A_3 + A_4$, стр. 1300).



Данная схема была решена²⁰² лишь в частном виде при условии, что $[A_3]$ принимает стационарное значение,

Скорость понижения концентрации A_1 можно изобразить в виде уравнения (162).

$$-\frac{d[A_1]}{dt} = k_1[A_1][A_2] + k_3[A_1][A_4] - k_2[A_3] \quad (162)$$

Аналогичное уравнение уместно и для $[A_3]$:

$$-\frac{d[A_3]}{dt} = k_1[A_1][A_2] - k_2[A_3] - k_4[A_3][A_4] \quad (163)$$

При условии стационарности ($d[A_3]/dt = 0$) получаем из уравнения (163) для $[A_3]$ выражение (164).

$$[A_3] = \frac{k_1[A_1][A_2]}{k_2 + k_4[A_4]} \quad (164)$$

Подстановкой $[A_3]$ в уравнение (162) и его дальнейшим преобразованием получаем уравнение (165).

$$v_n = -\frac{d[A_1]}{dt} = k'_1 \frac{k_4}{k_2} [A_1][A_4] \frac{1}{1 + (k_4/k_2)[A_4]} + k_3[A_1][A_4] \quad (165)$$

Здесь $k'_1 = k_1[A_2]$.

Если принять концентрацию A_4 постоянной, то константа $k' = \frac{v_n}{[A_1]}$, определяемая по экспериментальным данным, удовлетворяет уравнению (166).

$$k' = [A_4] \left\{ k'_1 \frac{k_4}{k_2} \frac{1}{1 + (k_4/k_2)[A_4]} + k_3 \right\} \quad (166)$$

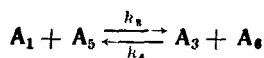
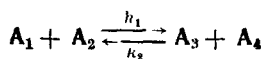
Если же значения $[A_4]$ достаточно малы или, наоборот, достаточно велики, то уравнение (166) значительно упрощается:

$$\lim_{A_4 \rightarrow 0} k' = [A_4] \left\{ k'_1 \frac{k_4}{k_2} + k_3 \right\} \quad (166a)$$

$$\lim_{A_4 \rightarrow \infty} k' = k'_1 + k_3[A_4] \quad (166b)$$

Константы скорости реакции k'_1 и k_3 определяют графически, исходя из зависимости $k'/[A_4]$ от $1/[A_4]$ (166b), в то время как отношение k_4/k_2 находят по графику зависимости $k'/[A_4]$ от $[A_4]$ (166a).

Рассмотренная схема изучалась в связи с щелочным гидролизом этилового эфира тиоуксусной кислоты^{20,2}. Этой же схеме подчиняется выведение тяжелых металлов из организма при помощи комплексообразователей²⁰ при отравлении.



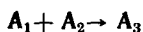
Решения дифференциальных уравнений, описывающих изменения концентраций A_4 и A_6 приведены в²⁰⁴ в виде выражений (167) и (168):

$$[A_4] = [A_4]_p + C_1 \exp \left\{ -\left(\frac{p-q}{2}\right)t \right\} + C_2 \exp \left\{ -\left(\frac{p+q}{2}\right)t \right\} \quad (167)$$

$$[A_6] = [A_6]_p + C_3 \exp \left\{ -\left(\frac{p-q}{2}\right)t \right\} + C_4 \exp \left\{ -\left(\frac{p+q}{2}\right)t \right\} \quad (168)$$

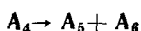
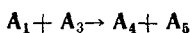
Величины $p, q, C_1 \dots C_4$ включают не только концентрации реагирующих веществ, но и константы скоростей реакций.

Схема описывает реакцию обмена²⁰⁴ между алкилйодидом и J_2 , меченым J^{135} .

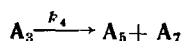
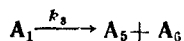
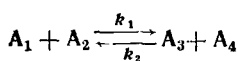


Было показано¹⁷⁵, что точное решение кинетики такой схемы можно найти в двух частных случаях: при условии, что $[A_2] \gg [A_1]$ или $[A_2] \gg [A_3]$ или же тогда, когда $[A_2]$

на зависит от времени. Во втором случае реакция фактически переходит в более простую $A_1 \rightarrow A_3$, $A_3 + A_4 \rightarrow A_5 + A_6$ (см. схему $A_1 \rightarrow A_2$, $2 A_2 \rightarrow A_3$).



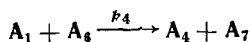
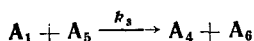
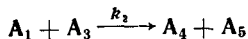
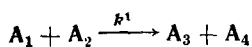
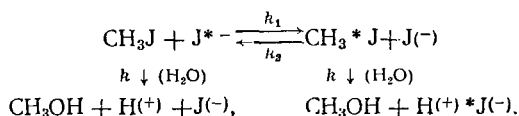
Такая реакционная схема решалась²⁰⁵ при условии установившегося равновесия в реакции $A_1 \rightleftharpoons A_2$ или же стационарности $[A_2]$.



Если $[A_3]_0 = [A_4]_0 = [A_5]_0 = [A_6]_0 = [A_7]_0 = 0$, $k_1 = k_2$ и $k_3 = k_4 = k$, то величину k_1 можно вычислить по уравнению (169).

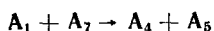
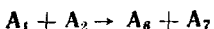
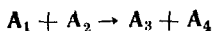
$$k_1 = - \frac{1}{t ([A_1]_0 + [A_2]_0)} \log \frac{(1 - e^{kt}) [A_3]}{[A_2]_0 (1 + [A_2]_0/[A_1]_0)} \quad (169)$$

Схема была рассмотрена²⁰⁶ при изучении следующей реакции обмена (170):

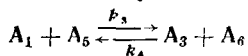
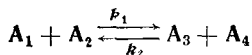


В работе²⁰⁷ концентрация веществ A_2 , A_3 , A_5 , A_6 , A_7 , даны в качестве зависимостей последних от концентрации A_1 . Там же и обсуждалась возможность применения такой схемы для изучения кинетики реакции Гриньяра.

Трехступенчатая реакция такого типа рассматривалась²⁰⁸ при исследовании реакции образования этаноламинов²⁰⁹.

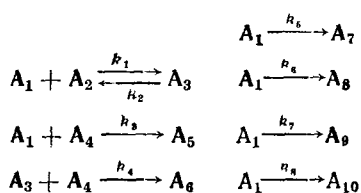


Кинетика данной системы двух последовательных и двух параллельных реакций была изучена²¹⁰ при помощи метода Френча¹⁷⁶.



Данную схему реакций решали¹⁸⁷ в упрощенном виде, допуская что система находится в стационарном состоянии, пренебрегая (за малостью) величиною константы k_2 полагая, что константа k_4 является константой скорости реакции I порядка.

В частном случае такая схема имеет место при щелочном гидролизе фтордихлордетиерометана и фтордихлорметана, протекающем одновременно с обменом дейтерия¹⁸⁷.



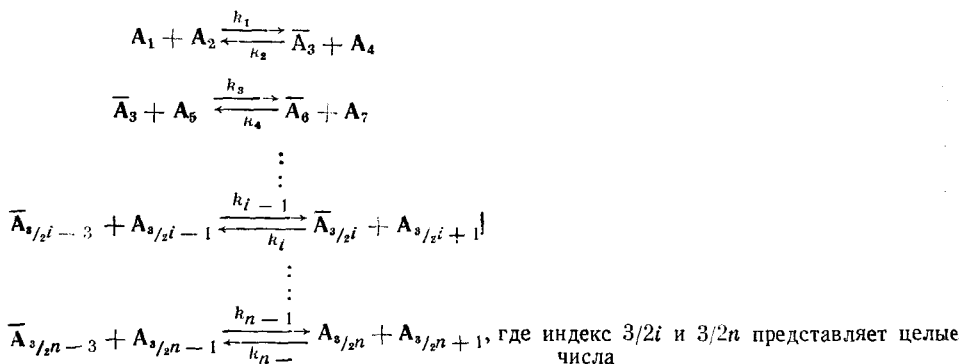
Эту схему решают так же как и подобную 6-компонентную реакционную схему (уравнение 165), т. е. принимают условие стационарности состояния системы, исключая тем самым концентрацию A_3 и получают выражение²¹¹ для скорости изменения $[A_1]$ (171):

$$v = -\frac{d[A_1]}{dt} = [A_1] \left\{ k'_1 \frac{k_4[A_4] + k_8[A]}{k_2 + k_4[A_4] + k_8[A]} + k_5[A] + k_6[A]^2 + k_7[A][A_4] + k_3[A_4] \right\} \quad (171)$$

Данная схема была рассмотрена²¹¹ при изучении аминолиза этилового эфира тиоуксусной кислоты, сопровождаемого одновременно идущим гидролизом (см. также²¹²). В цитированной работе $k'_1 = k_1[H_2O]$ и A обозначает реагент, присутствующий в столь большом избытке, что концентрация его фактически не меняется. Если допустить, что и $[A_4]$ является постоянной, то справедливо выражение (172):

$$k' = \frac{v}{[A_1]} \quad (172)$$

Здесь k' — кажущаяся константа скорости процесса, которую определяют по экспериментальным данным. Объединив уравнения (171) и (172) получают выражение для константы k' , которое позволяет вычислить суммарную константу $k'_1 k_8 / k_2 + k_3$. Константу же k_7 можно вычислить, зная тангенс угла наклона линейной зависимости $(k'/[A_4])$; $1/[A_4]$). Константы k'_1 , k_5 , k_6 и k_8 определяют методом постепенных приближений. Довольно трудоемким методом можно определить и константы: k'_1 , k_3 , k_5 , k_6 , k_7 , k_8/k_2 и k_4/k_2 .



В литературе²¹³ приводится выражение для скорости превращения A_1 , A_2 в $A_{3/2n}$ и $A_{3/2n+1}$. Для упрощения решения приняты следующие ограничивающие условия: а) вещества \bar{A}_3 , \bar{A}_6 , ..., $\bar{A}_{3/2i}$, ..., $\bar{A}_{3/2n-3}$ (т. е. все вещества с индексом кратным трем) представляют нестабильные промежуточные продукты (для большей наглядности такие вещества обозначены \bar{A}); б) во всех реакциях данной системы равновесие смещено в сторону продуктов (т. е. в правую сторону уравнений).

Введем новую величину ω_i , равную отношению скорости v_{i-1} разложения промежуточного продукта $A_{3/2i-3}$ к концентрации этого же продукта. Получим (173):

$$\left. \begin{aligned}
 \omega_1 &= v_1 = k_1 [A_1] [A_2], \\
 \omega_2 &= \frac{v_2}{[\bar{A}_3]} = k_2 [A_4], \\
 \omega_3 &= \frac{v_3}{[\bar{A}_3]} = k_2 [A_5], \\
 \omega_4 &= \frac{v_4}{[\bar{A}_6]} = k_4 [A_7], \\
 &\text{и т. д.}
 \end{aligned} \right\} \quad (173)$$

Можно показать, что для скорости превращения исходных веществ в конечные про-

дукты справедливо выражение (174):

$$v = v_{(+)} - v_{(-)} \quad (174)$$

$v_{(+)}$ в уравнении (174) определяется уравнением (175):

$$\frac{1}{v_{(+)}} = \frac{1}{w_1} + \frac{w_2}{w_1 w_3} + \frac{w_2 w_4}{w_1 w_3 w_5} + \dots + \frac{\prod_{i=1}^n w_{2i}}{\prod_{i=0}^n w_{2i+1}} \quad (175)$$

Аналогично выражение и для $v_{(-)}$

Из уравнений (174) и (175) очевидно, что введение величин w_i позволяет исключить концентрации нестабильных промежуточных продуктов.

Рассмотренные соотношения были применены для кинетической обработки процесса галогенирования ацетона и реакции рацемизации оптически активного кетона ²¹⁴.

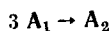


Реакция такого типа была решена ^{215,216} как для процесса, идущего с рециркуляцией промежуточного продукта, так и для непрерывного процесса. Полученные соотношения были применены для изучения технологии реакции хлорирования метана (ср. ²¹⁷) и реакций взаимодействия окиси этилена и окиси пропилена с аммиаком ^{213,216} (см. также ²¹⁸).

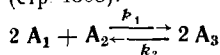
РЕАКЦИИ III ПОРЯДКА

Таблица рассмотренных реакционных схем

Число компонентов	Реакционная схема	Стр.
2	$3A_1 \rightarrow A_2$	1307
3	$2A_1 + A_2 \rightleftharpoons 2A_3$	1307
	$2A_1 + A_2 \rightarrow A_3$	1308
4	$A_1 + A_2 + A_3 \rightarrow A_4$	1308



Зависимость концентрации A_1 от времени указана при схеме $A_1 + A_2 + A_3 \rightarrow A_4$ (стр. 1308).



Пусть начальные концентрации ³ (см. также ²¹⁹) в момент $t = 0$ равны: $[A_1] = 2[A_1]_0$, $[A_2] = [A_2]_0$, $[A_3]_0 = 0$ и в момент t соответственно $2([A_1]_0 - x)$, $([A_2]_0 - x)$ и $2x$.

Тогда для уравнения скорости реакции справедливо выражение (176):

$$\frac{dx}{dt} = 4 \left\{ k_1 ([A_1]_0 - x)^2 ([A_2]_0 - x) - k_2 x^2 \right\} \quad (176)$$

Если ввести в уравнение (176) константу равновесия реакции K (177); получим (178):

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{1}{K} = \frac{x_p^2}{([A_1]_0 - x_p)^2 ([A_2]_0 - x_p)} \quad (177)$$

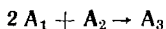
$$\frac{dx}{dt} = 4 k_1 \left\{ ([A_1]_0 - x)^2 ([A_2]_0 - x) - K x^2 \right\} \quad (178)$$

Для экспериментального определения константы скорости реакции k_1 уравнение (178) удобнее записать в виде (179):

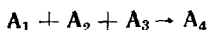
$$k_1 = \frac{\Delta x}{\Delta t} \cdot 4 \left\{ ([A_1]_0 - x_c)^2 ([A_2]_0 - x_c) - Kx_c^2 \right\}^{-1} \quad (179)$$

где индекс c относится к средним величинам в интервале времени Δt .

В качестве примера³ химического процесса этого типа можно привести реакцию образования нитрилбромидов (A_3) взаимодействием окиси азота (A_1) и брома (A_2).



Решение данной схемы см. при реакции $A_1 + A_2 + A_3 \rightarrow A_4$.



Практическое значение кинетической обработки данной схемы, также как и остальных схем реакций III порядка, невелико, потому что таких реакций всего несколько.

Выражение для константы скорости см. (180)

$$k_1 t = \frac{-\lg \left\{ \frac{[A_1]_0 - [A_1]_t}{[A_1]_0} \cdot \frac{[A_2]_0 - [A_2]_t}{[A_2]_0} \cdot \frac{[A_3]_0 - [A_3]_t}{[A_3]_0} \right\}}{([A_1]_0 - [A_2]_0)([A_2]_0 - [A_3]_0)([A_3]_0 - [A_1]_0)} \quad (180)$$

Для полупериода реакции справедливо выражение:

$$T_{1/2} = \frac{[A_2]_0 - [A_3]_0}{k_1 Q} \lg 2 + \frac{[A_1]_0 - [A_1]_t}{k_1 Q} \lg \frac{[A_1]_0}{[A_2]_0 - 1/2 [A_1]_0} + \frac{[A_1]_0 - [A_2]_0}{k_1 Q} \lg \frac{[A_3]_0}{[A_3]_0 - 1/2 [A_1]_0} \quad (181)$$

где $Q = [A_1]_0 [A_2]_0 ([A_1]_0 - [A_2]_0) + [A_1]_0 [A_3]_0 ([A_1]_0 - [A_1]_t) + [A_2]_0 [A_3]_0 ([A_2]_0 - [A_3]_0)$
 $a_1 A_1 + a_2 A_2 + a_3 A_3 \rightarrow A_4$

В табл. 2 приведены частные решения уравнения (182) скорости реакции $a_1 A_1 + a_2 A_2 + a_3 A_3 \rightarrow \text{продукты}$.

Здесь же указан и полупериод реакции, а также размерность константы скорости реакции.

$$\frac{dx}{dt} = k ([A_1]_0 - x)^j ([A_2]_0 - \frac{a_2}{a_1} x)^h ([A_3]_0 - \frac{a_3}{a_1} x)^l \quad (182)$$

ЛИТЕРАТУРА

1. A. A. Frost, R. G. Pearson, *Kinetics and Mechanism*, гл. VIII, Wiley, New York, 1953.
2. R. Livingston, *Technique of Organic Chemistry*, том VIII, гл. IV, Interscience, New York, 1953.
3. E. A. Moelwyn-Hughes, *Physical Chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge, 1940.
4. A. Skrabal, *Homogenkinetik*, T. Steinkopf, Dresden u. Leipzig, 1941.
5. S. W. Benson, *The foundations of chemical kinetics*, McGraw-Hill, New York, 1960.
- 6а. В. Н. Кондратьев, *Кинетика химических газовых реакций*, Изд. АН СССР, Москва, 1958.
6. Д. А. Эпштейн, *Ж. прикл. химии*, **24**, 770 (1951).
7. Ф. М. Шемякин, *Acta Physicochim. U.R.S.S.*, **2**, 557 (1935); *C. A.*, **30**, 3302 (1936).
8. А. А. Баландин, *ДАН*, **24**, 741 (1939).
9. А. А. Баландин, *Acta Physicochim. U. R. S. S.*, **12**, 447 (1940).
10. А. А. Баландин, *ЖФХ*, **15**, 615 (1941).
11. K. W. Böer, H. Vogel, *Ztschr. physik. Chem.*, **206**, 17 (1956).
12. K. W. Böer, H. Vogel, *там же*, **206**, 1 (1956).
13. В. М. Брейтман, *ДАН*, **78**, 929 (1951).
14. S. R. Brinkly, S. Weller, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1319 (1947).
15. P. V. Danckwerts, *Nature*, **173**, 222 (1954).
16. J. C. Robb, *Nature*, **172**, 1055 (1959).
17. Н. С. Акулов, *ДАН*, **28**, 135 (1940); *C. A.*, **35**, 2777 (1941).
18. I. M. Barredo Gonzáles, *Anales soc. españ. fis. quim.*, **33**, 844 (1935); *C. A.*, **30**, 3302 (1936).
19. I. M. Barredo Gonzáles, *Anales soc. españ. fis. quim.*, **35**, 12 (1940); *C. A.*, **34**, 5338 (1940).
20. J. H. Flynn, *J. Phys. Chem.*, **60**, 1332 (1956).
21. J. H. Flynn, *там же*, **61**, 110 (1957).
22. A. W. Francis, *J. Am. Chem. Soc.*, **48**, 655 (1926).
23. D. F. Heath, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 3796.
24. J. A. Christiansen, *Ztschr. Phys. Chem.*, **A189**, 126 (1941).

25. J. A. Christiansen, там же, **196**, 12 (1950).
26. J. C. Jungers, A. Giraud, Rev. Inst. franç. Pétrole Ann., **8**, 561 (1953); C., **127**, 12230 (1956).
27. W. E. Roseveare, J. Am. Chem. Soc., **53**, 1651 (1931).
28. S. E. Sheppard, Phil. Mag., **2**, 448 (1926).
29. G. Schmid, Ztschr. physik Chem., **119**, 8 (1926).
30. G. Schmid, там же, **A149**, 241 (1930).
31. J. M. Sturtevant, J. Am. Chem. Soc., **59**, 699 (1937).
32. F. De Tar De Loos, там же, **77**, 2013 (1955).
33. C. Wagner, Ztschr. physik. Chem., **115**, 130 (1925).
34. M. Frejaques, Bull. soc. chim. France, **1948**, 369.
35. G. M. Machwart, R. E. Quilici, Ind. Eng. Chem., **48**, 1194 (1956).
36. M. Nord, Chem. Ind., **63**, 666 (1948).
37. M. Nord, там же, **64**, 280 (1949).
38. M. Nord, там же, **64**, 636 (1949).
39. W. Wittenberger, Chem. Ztg., **76**, 371 (1952).
40. V. W. Callia, Anais assoc. quim. Brasil, **7**, 178 (1948); C. A., **43**, 7796 (1949).
41. A. L. Th. Moesveld, Ztschr. physik. Chem., **103**, 481 (1923).
42. L. J. Reed, E. J. Theriault, J. Phys. Chem., **35**, 673 (1931).
43. S. Wideqvist, Arkiv Kemi, **26A**, 1 (1948).
44. S. Wideqvist, там же, **6**, 305 (1953).
45. K. Micka, Chem. listy, **48**, 355 (1954).
46. L. Wilhelmy, Pogg. Ann., **81**, 413 (1850).
47. A. V. Harcourt, W. Esson, Proc. Roy. Soc. (London), **14**, 470 (1865).
48. J. Hirniak, Ukrainische Gesellschaft der Wissenschaften, Matem. naturw. ärztliche Sektion, **1911**, 1; C., **85**, 1, 3 (1914).
49. S. Wideqvist, Arkiv Kemi, **8**, 325 (1955).
50. R. P. Bell, J. C. Clunie, Nature, **167**, 362 (1951).
51. R. P. Bell, J. C. Clunie, Proc. Roy. Soc. (London), **212A**, 16, 33 (1952).
52. H. Matuyama, Phoc. Imp. Acad. (Tokyo), **14**, 343 (1938); C. A., **33**, 8093 (1939).
53. R. G. Pearson, L. H. Piette, J. Am. Chem. Soc., **76**, 3087 (1954).
54. E. A. Guggenheim, Phil. Mag., **2**, 538 (1926).
55. R. C. Smith, там же, **1**, 496 (1926).
56. E. L. King, J. Am. Chem. Soc., **74**, 563 (1952).
57. R. Wegscheider, Ztschr. physik. Chem., **39**, 257 (1902).
58. R. A. Alberty, W. G. Miller, J. Chem. Phys., **26**, 1231 (1957).
59. R. A. Alberty, W. G. Miller, H. F. Fischer, J. Am. Chem. Soc., **79**, 3973 (1957).
60. J. A. Berson, R. D. Reynolds, там же, **77**, 4434 (1955).
61. A. A. Frost, M. Tamres, J. Chem. Phys., **15**, 383 (1947).
62. G. E. Hay, H. J. McDonald, J. Phys. Chem., **45**, 1177 (1941).
63. J. Hirniak, Ztschr. phys. Chem., **75**, 675 (1911).
64. A. E. Korvezee, Rec. trav. chim., Pays-Bas, **59**, 913 (1940).
65. T. R. Lyche, Kgl. Norske Videnskab. Selskabs Skrifter, **1928**, № 4; C. A., **24**, 5582 (1930).
66. A. Skrabal, Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, Abt. II b, **143**, 619 (1935).
67. A. Skrabal, Monatsh., **81**, 239 (1950).
68. D. F. Abell, N. A. Bonner, W. Goishi, J. Chem. Phys., **27**, 658 (1957).
69. A. Skrabal, Chem. Ztg., **50**, 219 (1949); C., **1950**, II, 2030.
70. A. Rakowski, Ztschr. physik Chem., **57**, 321 (1906).
71. T. M. Lowry, W. T. John, J. Chem. Soc., **97**, 2634 (1910).
72. F. Halla, Monatsh., **83**, 1448 (1952).
73. J. M. Los, L. B. Simpson, K. Wiesner, J. Am. Chem. Soc., **78**, 1564 (1956).
74. A. Skrabal, Ztschr. physik Chem., **B3**, 247 (1929).
75. A. Skrabal, Ztschr. Elektrochem., **42**, 228 (1936).
76. A. Skrabal, там же, **43**, 309 (1937).
77. N. A. Sørensen, Kgl. Norske Videnskab. Selskabs. Skrifter **1937**, No. 2, 160.
78. G. N. Vriens, Ind. Eng. Chem., **46**, 669 (1954).
79. R. V. Lemieux, W. P. Shyluk, G. Huber, Can. J. Chem., **33**, 148 (1955).
80. D. H. McDaniel, Ch. R. Smoot, J. Phys. Chem., **60**, 966 (1956).
81. H. T. Huang, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2390 (1956).
82. T. Otake, Technol. Reps. Osaka Univ., **7**, No 249, 159 (1957).
83. F. Daniels, Outlines of Physical Chemistry, Wiley, New York, 1948.
84. E. Abel, Monatsh., **82**, 377 (1951).
85. E. Abel, F. Halla, Monatsh., **82**, 637 (1951).
86. F. H. Dost, Der Blutsiegel, G. Thieme, Leipzig, 1953.
87. W. Esson, Phil. Trans. Roy. Soc. (London), **156**, 220 (1866).
88. E. Klein, T. F. Fagley, J. Phys. Chem., **58**, 447 (1954).
89. A. J. Lotka, J. Am. Chem. Soc., **42**, 1595 (1920).
90. R. Wegscheider, Monatsh., **36**, 471 (1915).
91. F. Thiersch, Ztschr. physik Chem., **111**, 175 (1924).
92. A. E. R. Westman, D. B. DeLury, Can. J. Chem., **34**, 1134 (1956).
93. S. W. Benson, J. Chem. Phys., **20**, 1605 (1952).

94. A. J. Lotka, *Ztschr. physik. Chem.*, **72**, 508 (1910).
95. J. A. Christiansen, *Acta Chem. Scand.*, **11**, 1436 (1957).
96. F. Halla, *Monatsh.*, **84**, 536 (1953).
97. B. Souček, E. Pavelková, *Pracovní lékařství*, **5**, 181 (1953).
98. R. E. Powell, ссылка в книге Фроста и Пирсона¹.
99. C. G. Swain, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1696 (1944).
100. R. L. Burnett, L. P. Hammett, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2415 (1958).
101. C. A. Bunton, D. R. Lewellyn, K. G. Oldham, C. A. Vernon, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 3574.
102. J. Meyer, *Ztschr. Physik. Chem.*, **66**, 81 (1909).
103. J. D. McLeon, B. C. Rabinovitch, C. A. Winkler, *Can. J. Research*, **20B**, 163 (1942).
104. R. G. Pearson, R. E. Meeker, F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2673 (1956).
105. F. Kauffler, *Ztschr. physik. Chem.*, **55**, 502 (1906).
106. H. G. Ivory, W. D. McKenzie, J. Packer, J. Vaughan, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 3264.
107. T. Hoshino, T. Makaiyama, H. Hoshino, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3097 (1952).
108. H. C. Brown, R. S. Fletcher, там же, **71**, 1845 (1949).
109. F. A. Matsen, J. L. Franklin, там же, **72**, 3337 (1950).
110. C. A. Stewart, *Biochem. J.*, **54**, 117 (1953).
111. R. P. Bell, P. Engel, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 247.
112. R. V. Lemieux, C. Brice, G. Huber, *Can. J. Chem.*, **33**, 134 (1955).
113. F. T. Wall, ссылка в книге Ливингстона², стр. 197.
114. R. Wegscheider, *Ztschr. physik. Chem.*, **30**, 593 (1899).
115. R. Brdička, *Základy fyzikální chemie, Přírodovědecké vydavatelství, Praha*, 1952.
116. A. W. Francis, A. J. Hill, J. Johnston, *J. Am. Chem. Soc.*, **47**, 2211 (1925).
117. А. А. Баланди, Д. Н. Васкевич, *ЖОХ*, **6**, 1870 (1936).
118. J. F. Bunnett, R. J. Moroth, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 5051 (1955).
119. S. Wideqvist, *Arkiv Kemi*, **2**, 303 (1950).
120. S. Wideqvist, *Acta Chem. Scand.*, **4**, 1216 (1950).
121. T. B. Flanagan, B. C. Rabinovitch, *J. Phys. Chem.*, **60**, 730 (1956).
122. R. Zahradnik, O. Schmidt, *Chem. listy*, **50**, 180 (1956).
123. J. Müller, K. Marha, V. Lenger, *Pracovní lékařství*, **5**, 173 (1953).
124. Б. В. Ерофеев, *ЖФХ*, **24**, 721 (1950).
125. F. Lucas, J. T. B. Shaw, S. G. Smith, C. Mack, *Biochem. J.*, **66**, 479 (1957).
126. A. S. Said, *J. Chem. Educ.*, **34**, 251 (1957).
127. T. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 465 (1942).
128. R. G. Pearson, L. C. King, S. H. Langer, там же, **73**, 4149 (1951).
129. M. C. Tobin, *J. Phys. Chem.*, **59**, 799 (1955).
130. J. Zawidzki, *Roczniki Chem.*, **3**, 64 (1923).
131. J. Zawidzki, там же, **3**, 301 (1923).
132. E. H. Shaw, jr., *Proc. S. Dakota Acad. Sci.*, **18**, 16 (1938); *C. A.*, **33**, 1200 (1939).
133. A. M. Wood, J. Crank, G. H. Twigg, *Trans. Faraday Soc.*, **44**, 256 (1948).
134. А. А. Баландин, А. Б. Либенсон, *ДАН*, **39**, 22 (1943).
135. E. M. Bruins, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, **59**, 738 (1940).
136. С. И. Пшежецкий, Р. Н. Рубинштейн, *ЖФХ*, **21**, 659 (1947).
137. Jen-Yuan Chien, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2256 (1948).
138. M. Talât-Erben, *J. Chem. Phys.*, **23**, 2445 (1955).
139. M. Talât-Erben, там же, **26**, 75 (1957).
140. M. Talât-Erben, там же, **27**, 1424 (1957).
141. M. Talât-Erben, там же, **25**, 1293 (1956).
142. А. Д. Степухович, И. Ф. Бахарева, *ЖФХ*, **28**, 970 (1954).
143. А. Д. Степухович, И. Ф. Бахарева, *ЖФХ*, **30**, 1407 (1956).
144. А. Д. Степухович, Л. М. Тимонин, *ЖФХ*, **25**, 143 (1951).
145. И. С. Саясов, *ЖФХ*, **30**, 1404 (1956).
146. J. Hirniak, *Acta Physicochim. U. R. S. S.*, **14**, 613 (1941).
147. M. Bodenstein, *Ztschr. physik. Chem.*, **13**, 56 (1894); **22**, 1 (1897).
148. R. B. Fahin, E. A. Moelwyn-Hughes, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 1035.
149. S. Arrhenius, *Ztschr. physik. Chem.*, **1**, 110 (1887).
150. G. Kresze, B. Gnauck, *Ztschr. Elektrochem.*, **60**, 174 (1956).
151. A. Ölander, *Ztschr. physik. Chem.*, **129**, 1 (1927).
152. Э. И. Адирович, *ДАН*, **61**, 467 (1948).
153. S. C. Waley, J. Watson, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A199**, 499 (1949).
154. R. M. Keeler, L. J. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 253 (1954).
155. T. Yvernault, *Bull. soc. chim. France*, **1953**, 30.
156. W. G. Young, L. J. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 421 (1944).
157. S. Aschperger, D. Pavlovitch, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 1449.
158. W. H. Pasfield, Ch. E. Waring, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2698 (1956).
159. E. D. Hughes, C. K. Ingold, V. G. Shapiro, *J. Chem. Soc.*, **1936**, 225.
160. A. Anzelius, *Trans. Chalmers Univ. Technol. Gothenburg*, 1956, № 173.
161. H. G. Higgins, E. J. Williams, *Australain J. Sci. Research*, **5A**, 572 (1952).
162. H. G. Higgins, E. J. Williams, *Australian J. Chem.*, **6**, 195 (1953).

163. G. M. Bennett, A. N. Mosses, *J. Chem. Soc.*, **1931**, 2956.
164. A. Ölander, *Svensk Kem. Tidskr.*, **57**, 2 (1945).
165. R. F. Hudson, B. Saville, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 4121.
166. H. C. Raine, C. N. Hinshelwood, там же, **1939**, 1378.
167. M. W. Lister, *Can. J. Chem.*, **34**, 465 (1956).
168. M. Lautout, G. Wyllie, M. Magat, *J. chim. phys.*, **50**, 199 (1953).
169. M. Chvapil, R. Zahradnik, *Z. physiol. Chem.*, **307**, 217 (1957).
170. T. S. Lee, *Anal. Chem.*, **21**, 537 (1949).
171. T. S. Lee, I. M. Kolthoff, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **53**, 1093 (1951).
172. J. G. van der Corput, H. S. Backer, *Proc. Acad. Sci. Amsterdam*, **41**, 1058 (1938).
173. N. V. Riggs, *Australian J. Chem.*, **11**, 86 (1958).
174. R. D. Brown, B. A. W. Collier, там же, **2**, 9J (1958).
175. M. Ritchie, *J. Chem. Soc.*, **1931**, 3112.
176. D. French, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4806 (1950).
177. D. French, R. L. McIntire, там же, **72**, 5148 (1950).
178. F. H. Westheimer, W. A. Jones, R. A. Lad, *J. Chem. Phys.*, **10**, 478 (1942).
179. W. C. Schwemer, A. A. Frost, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4541 (1951).
180. C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, **1931**, 2170.
181. F. H. MacDougall, W. M. Lauer, M. A. Spielman, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 4089 (1933).
182. W. G. McMillan, там же, **79**, 4838 (1957).
183. O. Knoblauch, *Ztschr. physik. Chem.*, **26**, 96 (1898).
184. J. Meyer, там же, **67**, 257 (1909).
185. A. Skrabal, *Monatsh.*, **37**, 137 (1916).
186. A. Skrabal, *Monatsh.*, **38**, 29, 159 (1917).
187. J. Hine, N. W. Burske, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 3337 (1956).
188. J. D. H. Homan, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, **63**, 189 (1944).
189. N. R. Large, C. Hinshelwood, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 620.
190. D. J. Malter, J. H. Wotiz, C. A. Hollingsworth, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1311 (1956).
191. J. C. Morrow, *J. Chem. Phys.*, **23**, 2452 (1955).
192. F. Nerdel, T. Remmets, *Ztschr. Elektrochem.*, **60**, 377 (1956).
193. A. L. Selikowitz, *J. Chem. Phys.*, **7**, 278 (1939).
194. L. G. Szabo, P. Huhn, A. Bergh, *Magyar Kém. Folyóirat*, **58**, 370 (1952).
195. S. G. Waley, J. Watson, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2299 (1948).
196. S. Wideqvist, *Arkiv Kemi*, **8**, 545 (1956).
197. I. Yvernault, *Bul. soc. chim. France*, **1954**, 1290.
198. A. A. Frost, W. C. Schwemer, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1268 (1952).
199. W. C. Schwemer, Ph. D. Thesis, Northwestern University, 1950.
200. V. F. G. Cooke, W. Gerrard, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 1978.
201. J. Stuurman, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, **55**, 934 (1936).
202. J. T. G. Overbeek, V. V. Koningsberger, *Proc. Koninkl. Nederl. Akad. Wetensch.*, **B57**, 311 (1954).
203. R. Zahradnik, O. Schmidt, *Chem. listy*, **51**, 2378 (1957).
204. L. R. Darbee, F. E. Jenkins, G. M. Harris, *J. Chem. Phys.*, **25**, 605 (1956).
205. M. R. Tirpak, J. H. Wotiz, C. A. Hollingsworth, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4265 (1958).
206. E. R. Swart, L. J. Le Roux, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 2110.
207. R. M. Fuoss, *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 2406 (1943).
208. C. Potter, W. C. MacDonald, *Can. J. Research*, **25 B**, 415 (1947).
209. C. Potter, R. R. Laughlin, *Can. J. Research*, **25B**, 405 (1947).
210. Chao-Tung Chen, *J. Phys. Chem.*, **62**, 639 (1958).
211. J. T. G. Overbeek, V. V. Koningsberger, *Proc. Koninkl. Nederl. Akad. Wetensch.*, **B57**, 464 (1954).
212. J. T. G. Overbeek, V. V. Koningsberger, там же, **B58**, 266 (1955).
213. J. A. Christiansen, *Ztschr. physik. Chem.*, **33B**, 145 (1936); **37B**, 374 (1937).
214. L. P. Hammett, *Physical Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 1940.
215. G. Natta, E. Mantica, *Gazz. chim. ital.*, **81**, 164 (1951).
216. G. Natta, E. Mantica, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3152 (1952).
217. J. Boesler, R. Budruss, *J. prakt. Chem.*, **1**, 305 (1955).
218. H. G. Higgins, *Australian J. Chem.*, **10**, 99 (1957).
219. F. E. E. Germann, *J. Phys. Chem.*, **32**, 1748 (1928).