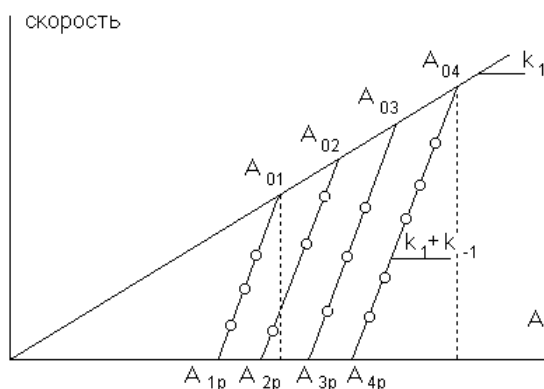


B равно нулю. Касательные к кинетическим кривым на участках равновесия (t велико) будут параллельны оси t , на оси C они отсекают отрезки, равные равновесной концентрации. При малых значениях t наклон касательных к кинетическим кривым A равен константе скорости прямой реакции, а в точке пересечения с осью времени t_1 равно $1/k_1$. Теперь преобразуем выражение для скорости: $r = k_1[A] - k_{-1}[B]$ и $[B] = [A]_0 - [A]$. Выразим $[A]_0$ через $[A]_p$. $r = (k_1 + k_{-1})([A] - [A]_{равн})$, а пересечение касательных к начальному и конечному участкам определяется равенством: $r_o = \frac{[A]_o - [A]_p}{t_2} = (k_1 + k_{-1})([A]_o - [A]_p)$, где r_o - начальная скорость. Т.е. $t_2 = 1/(k_1 + k_{-1})$.

1. Будем проводить опыты при разных начальных концентрациях вещества A в отсутствии вещества B в исходной смеси. Концентрация B : $[B] = [A]_0 - [A]$. Тогда скорость можем записать в виде $r = (k_1 + k_{-1})[A] - k_{-1}[A]_0$ - уравнение прямой. r_o как функция $[A]_0$ будет прямой, исходящей из нуля с наклоном равным k_1 .



2. $[A]_o + [B]_o = const$. Кинетическое уравнение, с учетом материального баланса, будет

иметь вид: $\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_{-1}([B]_o + [A]_o - [A])$. Обозначим $[B]_o + [A]_o = S$ и

$k_1 + k_{-1} = \Sigma$. Тогда $\frac{d[A]}{k_{-1}S - \Sigma[A]} = \frac{d[A]}{a + b[A]} = dt$. Решение $\frac{1}{b} \ln \frac{a + b[A]}{a + b[A]_o} = \exp(bt)$. Если будем

измерять концентрацию вещества A при некотором значении времени, при котором реакция не доходит до равновесия, то значение экспоненты будет постоянной величиной. Обозначим

ее временной постоянной c . Тогда $[A] = \frac{ac + bc[A]_o - a}{b}$ и после подстановки значений вре-

менных постоянных получим изменение концентрации вещества A :

$$[A] = \frac{k_{-1}([A]_o + [B]_o)}{k_1 + k_{-1}} + \frac{k_1[A]_o - k_{-1}[B]_o}{k_1 + k_{-1}} e^{-(k_1 + k_{-1})t} \text{ и}$$

$$\Delta[A] = [A]_o - [A] = [A]_o \{1 - \exp[-(k_1 + k_{-1})t]\} + \frac{k_{-1}([A]_o + [B]_o)}{k_1 + k_{-1}} \{\exp[-(k_1 + k_{-1})t] - 1\} -$$

уравнение прямой и, построив график в координатах $\Delta[A]$ от $[A]$, можем определить значения констант скорости прямой и обратной реакций. Отметим, что пересечение прямой с осью $[A]_o$ позволяет определить равновесную концентрацию вещества A .