



**Уральский
федеральный
университет**

имени первого Президента
России Б. Н. Ельцина

**Химико-
технологический
институт**

**Е. И. СТЕПАНОВСКИХ
Т. В. ВИНОГРАДОВА
Л. А. БРУСНИЦЫНА**

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА: РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ

Учебно-методическое пособие

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ ПЕРВОГО ПРЕЗИДЕНТА РОССИИ Б. Н. ЕЛЬЦИНА

Е. И. Степановских, Т. В. Виноградова, Л. А. Брусницyna

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА: РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ

Учебно-методическое пособие

Рекомендовано
методическим советом Уральского федерального университета
в качестве учебно-методического пособия для студентов вуза,
обучающихся по направлениям подготовки
18.03.01 «Химическая технология», 19.03.01 «Биотехнология»,
18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы
в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии»

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2019

УДК 544(076.1)
С794

Рецензенты:

кафедра управления в кризисных ситуациях Уральского института
Государственной противопожарной службы МЧС России
(начальник кафедры кандидат технических наук,
подполковник внутренней службы А. О. О с и п ч у к);
М. Г. З у е в, доктор химических наук
(Институт химии твердого тела УрО РАН)

Научный редактор

доктор химических наук, профессор В. Ф. М а р к о в
(Уральский федеральный университет)

Степановских, Е. И.

С794 Химическая кинетика: решение задач : учеб.-метод. пособие / Е. И. Степа-
новских, Т. В. Виноградова, Л. А. Брусницына ; [науч. ред. В. Ф. Марков] ; М-во
науки и высш. образования Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. — Екатеринбург :
Изд-во Урал. ун-та, 2019. — 176 с.

ISBN 978-5-7996-2521-4

Учебно-методическое пособие является дополнением к лекциям и имеющимся учебникам и предназначено для самостоятельной работы над курсами «Неравновесные явления в сложных химических процессах», «Дополнительные главы физхимии», «Экспериментальные исследования физико-химических закономерностей». Содержит теоретический материал по каждой из расчетных работ, подробные примеры решения типовых задач, многовариантные задачи.

Для студентов, обучающихся по программе бакалавриата очной и заочной форм обучения следующих направлений: «Химическая технология», «Биотехнология», «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии».

УДК 544(076.1)

ВВЕДЕНИЕ

Химическая кинетика изучает скорости реакций. Предмет рассмотрения химической термодинамики и химической кинетики один и тот же — это превращение исходных веществ в конечные продукты. Но у этих двух разделов имеются различные подходы к исследованию.

Если термодинамика позволяет судить о том, возможно ли в принципе превращение данных конкретных реагентов в данные конкретные продукты и каков состав смеси в состоянии равновесия, то кинетика решает вопрос, в какой скоростью система будет стремиться к этому состоянию. С практической точки зрения решение обеих этих проблем очень важно.

Второе существенное различие кинетики и термодинамики состоит в их подходе к тому пути, по которому осуществляется превращение исходных веществ в конечные продукты. В термодинамике необходимо задать только начальное и конечное состояние системы, и состав равновесной смеси можно определить. Причем результат расчета не зависит от конкретного способа перехода реагентов в продукты. В кинетике принципиально важно, как образуются конечные продукты: непосредственно из реагентов или из промежуточных веществ, в которые сначала превращаются исходные вещества. Обычно стехиометрическое уравнение реакции отражает лишь материальный баланс процесса и, как правило, не соответствует реальному пути перехода исходных веществ в конечное состояние. В действительности почти всегда исходные реагенты сначала превращаются в неустойчивые интермедиаты (промежуточные вещества) — частицы с высокой реакционной способностью. Эти частицы легко вступают во взаимодействия как друг с другом, так и с исходными веществами, в результате возникает сложная система одновременно протекающих реакций, которые в конечном итоге и приводят к образованию продуктов. Совокупность всех реакций, которые в данных условиях могут реально протекать в реакционной системе и в сумме реализуют стехиометрическое превращение исходных веществ в конечные продукты, называется механизмом реакции. Одностадий-

ные реакции, в которых реагенты непосредственно превращаются в продукты без образования каких-либо интермедиатов, называются элементарными реакциями. Они протекают так, как записаны их стехиометрические уравнения. Элементарные реакции представляют собой простые реакции, к которым также относится очень небольшое число одностадийных реакций, где исходные и конечные частицы представляют собой термодинамически вполне устойчивые молекулы.

Главной характеристикой элементарных реакций является их молекулярность, которую определяют как минимальное число частиц, необходимое для реализации данной реакции.

К сложным реакциям относятся многостадийные процессы, представляющие собой совокупность двух или более элементарных реакций, при этом стадией сложной реакции является совокупность двух элементарных реакций: прямой и обратной (если это возможно по термодинамике).

1. КИНЕТИКА ПРОСТЫХ РЕАКЦИЙ

Основные теоретические положения

Скорость реакции

Простые реакции — это реакции, в которых реагенты превращаются в продукты в результате однократного взаимодействия частиц. В простых реакциях не наблюдается образование промежуточных продуктов. *Простые (элементарные) реакции* протекают так, как записаны их стехиометрические уравнения. Такие реакции классифицируют по молекулярности. Молекулярность реакции — это число частиц, принимающих участие в элементарном акте химического превращения. *Молекулярность* может быть равна 1, 2 и реже 3. Чаще простые реакции являются *элементарными стадиями* сложных реакций. В этом случае простые реакции называют *элементарными реакциями*.

Скорость простых химических реакций — это число элементарных актов, происходящих в единицу времени в единице реакционного пространства. Реакционное пространство — это или объем (для гомогенных реакций), или поверхность раздела фаз (для гетерогенных).

Прямых экспериментальных методов, позволяющих определить число элементарных актов, не существует. Можно выразить скорость элементарной реакции через изменение глубины химической реакции

$$w = \frac{d\xi}{d\tau}.$$

Обычно рассматривают кинетику реакций в *закрытых системах с постоянным объемом*. Тогда скорость химической реакции определяется следующим образом:

$$w_v = \frac{w}{V} = \frac{d\left(\frac{\xi}{V}\right)}{d\tau} = \frac{dx}{d\tau},$$

где x — плотность глубины реакции.

Выражение скорости простой гомогенной химической реакции при постоянном объеме через концентрации реагентов:

$$w_v = \frac{1}{\nu_k} \frac{dc_k}{d\tau},$$

где ν_k — стехиометрическое число реагента. Для исходных веществ стехиометрические числа равны стехиометрическим коэффициентам, взятым с минусом, а для продуктов реакции — с плюсом.

Для сложных реакций в общем случае говорить о скорости всей реакции нельзя. Там используют понятия скорости расходования исходных веществ или скорости накопления продуктов.

Далее опустим индекс «v», помня, что везде речь идет о скорости реакции, протекающей при постоянном объеме.

Кривая, отражающая изменение концентрации какого-либо вещества во времени в ходе химического превращения, называется *кинетической кривой* (рис. 1.1). По кинетическим кривым можно определить «текущую» концентрацию вещества в любые моменты времени, время полупревращения этого вещества и, наконец, скорость реакции в любой интересующий нас момент времени.

Из определения скорости гомогенной реакции (для системы с постоянным объемом) следует, что она связана с частной производной концентрации по времени, а её, в свою очередь, можно найти как угловой коэффициент касательной, проведенной к кинетической кривой в интересующей точке.

Зависимость скорости простой гомогенной реакции (w) от концентрации исходных реагентов (c_k) определяется *основным постулатом химической кинетики* (или законом скорости, или законом действующих масс для кинетики), сформулированным К. Гульдбергом и П. Вааге в 1879 г.:

$$w = k \prod_k (c_k^{|\nu_k|})_{\text{исх. вещ.}}$$

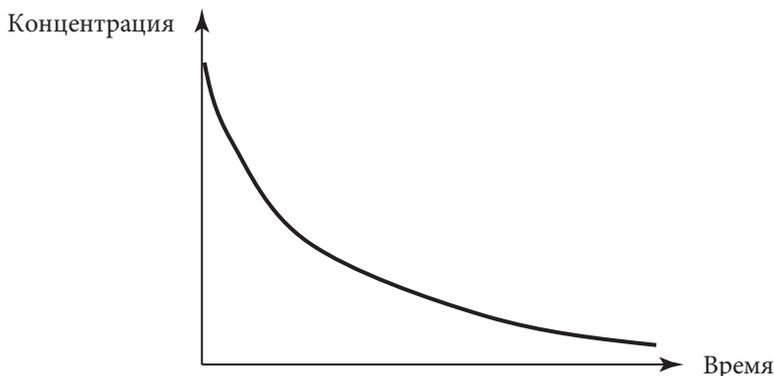


Рис. 1.1. Пример кинетической кривой исходного вещества

В случае простых (элементарных) реакций показатели степени соответствуют стехиометрическим коэффициентам (молекулярности реакции по реагентам) и могут быть лишь *положительными и целыми*. Коэффициент пропорциональности между скоростью и концентрациями в этом уравнении (k) называется *константой скорости реакции*. Константа скорости реакции зависит от температуры, давления (в слабой степени), природы реакции, природы растворителя. Размерность константы скорости реакции зависит от способа выражения концентрации и от общей молекулярности реакции. Для любой элементарной реакции константа скорости является ее фундаментальной характеристикой. Сильней всего она зависит от температуры. Считается, что при данной температуре константа скорости какой-либо элементарной реакции будет иметь одно и то же численное значение, не зависящее от того, протекают ли в реакционной системе какие-либо другие реакции. Это является сутью *принципа независимости (или принципа суперпозиции)*, который лежит в основе кинетического анализа сложных процессов. В химической кинетике уравнения, связывающие скорость реакции с концентрациями компонентов реакционной смеси, называют *кинетическими уравнениями*. Для простых реакций кинетическое уравнение всегда имеет степенную форму, в случае сложных реакций оно не обязательно будет степенным, а может быть дробно-линейным, полиномиальным.

Параметры кинетических уравнений (константы скоростей, показатели степени у концентраций исходных веществ) находят экспериментально. Часто показатели степени у концентраций исходных веществ в кинетическом уравнении не совпадают со стехиометрическими коэффициентами. Принято показатели степени у концентраций в эмпирическом кинетическом уравнении называть *частными порядками реакции по данному компоненту* (β_k). Сумма частных порядков по компонентам дает общий порядок реакции. Порядок реакции — это *подгоночный*, эмпирический коэффициент, который позволяет экспериментальные данные описывать степенным уравнением.

В случае простых реакций *порядки реакции численно равны стехиометрическим коэффициентам* (а поскольку стехиометрические коэффициенты свидетельствуют о молекулярности, то говорят, что *порядок реакции и молекулярность совпадают*). Но если в предварительных опытах не было подтверждено совпадение порядка реакции с молекулярностью, то по стехиометрическому уравнению реакции *нельзя* судить о кинетическом порядке реакции.

Численные значения порядков реакции могут быть любыми, в том числе нулевыми, дробными, отрицательными. Кроме того, в отличие от простых реакций, в кинетическое уравнение сложных реакций могут входить концентрации продуктов реакции и посторонних с точки зрения стехиометрического уравнения веществ. Чаще всего если для какой-либо реакции кинетические порядки

по компонентам не совпадают со стехиометрическими коэффициентами, то это свидетельствует о том, что рассматриваемая реакция *не относится к простым реакциям, а протекает в несколько стадий*.

Кинетические уравнения простых реакций

Теоретический материал, касающийся дифференциальных и интегральных кинетических уравнений простых реакций, обычно подробно рассматривается на лекциях, поэтому в данном пособии он кратко сгруппирован и приведен в виде нескольких таблиц (табл. 1.1–1.6).

Таблица 1.1

Кинетические характеристики реакции нулевого порядка

Параметры	Выражение
Тип реакции	$A \rightarrow B; A \rightarrow D + C$ и т. д.
Дифференциальное уравнение	$-\frac{dc_A}{d\tau} = k$
Интегральное уравнение	$c_{A,0} - c = k\tau$
Координаты графика, в которых решается вопрос о соответствии кинетики данному порядку	$c; \tau$
Константа скорости при графическом решении	Угловой коэффициент $\operatorname{tg} \alpha = a = -k$
Константа скорости при аналитическом решении	$k = \frac{1}{\tau} (c_{A,0} - c)$
Размерность константы скорости	Концентрация · время ⁻¹
Время полупревращения	$\tau_{1/2} = \frac{c_0}{2k}$
Плотность глубины реакции	$x = k\tau$
Уравнение кинетической кривой исходного вещества	$c_A = c_{A,0} - k\tau$

Таблица 1.2

Кинетические характеристики мономолекулярной реакции

Параметры	Выражение
Тип реакции	$A \rightarrow B; A \rightarrow D + C$ и т. д.
Дифференциальное уравнение	$-\frac{dc_A}{d\tau} = kc_A$
Интегральное уравнение	$\ln \frac{c_{A,0}}{c_{A,0} - x} = k\tau$

Параметры	Выражение
Координаты графика, в которых решается вопрос о соответствии кинетики данному порядку	$\ln \frac{c_{A,0}}{c_{A,0} - x}; \tau$
Константа скорости при графическом решении	Угловой коэффициент $\operatorname{tg} \alpha = a = k$
Константа скорости при аналитическом решении	$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_{A,0}}{c_{A,0} - x}$
Размерность константы скорости	Время ⁻¹
Время полупревращения	$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$
Плотность глубины реакции	$x = c_{A,0}(1 - e^{-k\tau})$
Уравнение кинетической кривой исходного вещества	$c_A = c_{A,0} e^{-k\tau}$
Уравнение кинетической кривой продукта реакции	$c_B = c_{B,0} + c_{A,0}(1 - e^{-k\tau})$

Таблица 1.3

Кинетические характеристики бимолекулярной реакции (общий случай)

Параметры	Выражение
Тип реакции	$A + B \rightarrow C; 2A \rightarrow D + C$ и т. д.
Дифференциальное уравнение	$\frac{dx}{d\tau} = k(c_{A,0} - x)(c_{B,0} - x)$
Интегральное уравнение	$k\tau = \frac{1}{(c_{B,0} - c_{A,0})} \ln \frac{c_{A,0}(c_{B,0} - x)}{c_{B,0}(c_{A,0} - x)}$
Координаты графика, в которых решается вопрос о соответствии кинетики данному порядку	$\ln \frac{(c_{B,0} - x)}{(c_{A,0} - x)}; \tau$
Константа скорости при графическом решении	Угловой коэффициент $\operatorname{tg} \alpha = a = k(c_{B,0} - c_{A,0})$
Константа скорости при аналитическом решении	$k = \frac{1}{\tau(c_{B,0} - c_{A,0})} \ln \frac{c_{A,0}(c_{B,0} - x)}{c_{B,0}(c_{A,0} - x)}$
Размерность константы скорости	Время ⁻¹ · концентрация ⁻¹

Параметры	Выражение
Плотность глубины реакции	$x = c_{B,0} \frac{1 - e^{-k(c_{B,0} - c_{A,0})\tau}}{\frac{c_{B,0}}{c_{A,0}} - e^{-k(c_{B,0} - c_{A,0})\tau}}$
Уравнение кинетической кривой одного из исходных веществ	$c_B = c_{B,0} - x = c_{B,0} \left[1 - \frac{1 - e^{-k(c_{B,0} - c_{A,0})\tau}}{\frac{c_{B,0}}{c_{A,0}} - e^{-k(c_{B,0} - c_{A,0})\tau}} \right]$

Таблица 1.4

Кинетические характеристики бимолекулярной реакции (первый частный случай)

Параметры	Выражение
Тип реакции	$A + B \rightarrow C$; $A + B \rightarrow D + C$ и т. д. Концентрации исходных веществ равны c_0
Дифференциальное уравнение	$\frac{dx}{d\tau} = k(c_0 - x)^2$
Интегральное уравнение	$\frac{1}{c_0 - x} - \frac{1}{c_0} = k\tau$
Координаты графика, в которых решается вопрос о соответствии кинетики данному порядку	$\frac{1}{c}$; τ
Константа скорости при графическом решении	Угловой коэффициент $\operatorname{tg} \alpha = a = k$
Константа скорости при аналитическом решении	$k = \frac{1}{\tau} \left[\frac{1}{c_0 - x} - \frac{1}{c_0} \right]$
Размерность константы скорости	Время ⁻¹ · концентрация ⁻¹
Время полупревращения	$\tau_{1/2} = \frac{1}{kc_0}$
Плотность глубины реакции	$x = \frac{c_0^2 k \tau}{1 + c_0 k \tau}$
Уравнение кинетической кривой одного из исходных веществ	$c_A = c_B = c_0 - x = \frac{c_0}{1 + c_0 k \tau}$

Таблица 1.5

Кинетические характеристики бимолекулярной реакции (второй частный случай)

Параметры	Выражение
Тип реакции	$2A \rightarrow C; 2A \rightarrow D + C$ и т.д.
Дифференциальное уравнение	$\frac{dx}{d\tau} = 2k(c_0 - x)^2$
Интегральное уравнение	$\frac{1}{c_0 - x} - \frac{1}{c_0} = 2k\tau$
Координаты графика, в которых решается вопрос о соответствии кинетики данному порядку	$\frac{1}{c}$; τ
Константа скорости при графическом решении	Угловой коэффициент $\operatorname{tg}\alpha = a = 2k$
Константа скорости при аналитическом решении	$k = \frac{1}{2\tau} \left[\frac{1}{c_0 - x} - \frac{1}{c_0} \right]$
Размерность константы скорости	Время ⁻¹ · концентрация ⁻¹
Время полупревращения	$\tau_{1/2} = \frac{1}{2kc_0}$
Плотность глубины реакции	$x = \frac{2c_0^2 k \tau}{1 + 2c_0 k \tau}$
Уравнение кинетической кривой одного из исходных веществ	$c_A = c_B = c_0 - x = \frac{c_0}{1 + 2c_0 k \tau}$

Таблица 1.6

Кинетические характеристики реакции порядка β (третий частный случай)*

Параметры	Выражение
Тип реакции	$\beta A \rightarrow D$
Дифференциальное уравнение	$\frac{dx}{d\tau} = k(c_0 - x)^\beta$
Интегральное уравнение	$k\tau = \frac{1}{\beta(\beta-1)} \left(\frac{1}{(c_0 - x)^{\beta-1}} - \frac{1}{c_0^{\beta-1}} \right)$
Координаты графика, в которых решается вопрос о соответствии кинетики данному порядку	$\frac{1}{c^{\beta-1}}$; τ

Параметры	Выражение
Константа скорости при графическом решении	Соотношение $\operatorname{tg} \alpha = a = k\beta(\beta - 1)$
Константа скорости при аналитическом решении	$k = \frac{1}{\tau\beta(\beta - 1)} \left(\frac{1}{(c_0 - x)^{\beta - 1}} - \frac{1}{c_0^{\beta - 1}} \right)$
Размерность константы скорости	Время ⁻¹ · концентрация ^{1-β}
Время полупревращения	$\tau_{1/2} = \frac{2^{\beta - 1} - 1}{\beta(\beta - 1)k(c_0)^{\beta - 1}}$

* Начальные концентрации исходных веществ одинаковы.

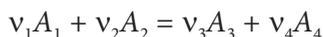
При исследовании *кинетики какой-либо реакции* вначале нужно определить, *описывается ли она предлагаемым кинетическим уравнением*. Для этого в координатах, соответствующих интегральному кинетическому уравнению, строят график, и если экспериментальные данные располагаются вдоль прямой линии, значит, кинетика реакции подчиняется данному уравнению.

Существуют *прямая и обратная задачи кинетики*. Они взаимосвязаны. Прямая задача кинетики — это определение вида уравнения кинетической кривой, то есть, например, для реакции $A \rightarrow B$ определение вида зависимостей $c_A = f(\tau)$ и $c_B = f(\tau)$. Зная параметры этих зависимостей, в любой момент времени можно точно знать, сколько компонентов находится в системе. Для решения прямой задачи нужно в предварительных опытах определить величину константы скорости реакции.

Обратная задача химической кинетики — нахождение величины константы скорости. Если предполагаемый порядок реакции подтвержден (экспериментальные точки расположились по прямой линии в соответствующих данному порядку координатах), значит, можно воспользоваться интегральным уравнением этого порядка и рассчитать константу скорости реакции.

Методы определения частных порядков простых и сложных реакций

Для простых химических реакций справедлив основной постулат химической кинетики, который представляет зависимость скорости реакции от концентраций исходных веществ в виде степенного ряда. Однако очень часто и для сложных реакций используют степенную форму кинетического уравнения. Например, для реакции



скорость реакции обычно представляют в виде

$$w = kc_{A_1}^{\beta_1} c_{A_2}^{\beta_2}.$$

Показатели степени β_1 и β_2 называются порядками реакции по веществам A_1 и A_2 (В. Оствальд). Коэффициент пропорциональности в этом уравнении — это наблюдаемая (кажущаяся, эффективная, экспериментальная) константа скорости. Она, как и порядок реакции, является чисто эмпирическим параметром, в отличие от констант скорости простых реакций, которые принято называть истинными. Наблюдаемая в сложных реакциях константа скорости может зависеть не только от температуры, но и от концентраций как реагентов, так и продуктов реакции, а также от присутствия посторонних веществ.

Порядок реакции по веществам в сложных реакциях никак не связан со стехиометрическими коэффициентами в уравнении реакции (хотя иногда формально он может и совпадать с ними). Численные значения порядков реакции могут быть любыми, в том числе нулевыми, дробными, отрицательными. Кроме того, в отличие от простых реакций, в кинетическое уравнение сложных реакций могут входить концентрации и продуктов реакции, и посторонних с точки зрения стехиометрического уравнения веществ. Нахождение эмпирического уравнения и определение экспериментальных порядков реакции по отдельным компонентам реакционной смеси является очень важным начальным этапом в установлении наиболее вероятного механизма сложной химической реакции.

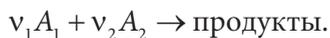
Метод изолирования Оствальда. В сложных системах в реакциях участвует большое количество реагентов. Например, в растворе химического меднения, используемом для металлизации отверстий печатных плат, присутствуют как минимум восемь компонентов. Общий вид кинетического уравнения будет следующий:

$$w = kc_{A_1}^{\beta_1} c_{A_2}^{\beta_2} c_{A_3}^{\beta_3} \dots c_{A_8}^{\beta_8},$$

где A_1, A_2, \dots, A_8 — исходные вещества, напрямую или косвенно влияющие на скорость процесса химического меднения и входящие в состав раствора химического меднения; $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_8$ — частные порядки реакции по этим веществам.

Изучить формальную кинетику такого сложного процесса — это значит определить все коэффициенты данного уравнения, то есть константу скорости реакции (и ее зависимость от температуры) и значения порядков реакции β_k . Рассмотрим, как находятся частные порядки реакции.

Для простоты рассмотрим реакцию, в которой имеется два исходных вещества A_1 и A_2 :



Кинетическое уравнение для такой реакции имеет вид

$$w = k c_{A_1}^{\beta_1} c_{A_2}^{\beta_2}.$$

При определении частного порядка реакции по одному из компонентов необходимо провести реакцию таким образом, чтобы концентрация другого в течение этого процесса не изменялась. Это возможно, если использовать прием, называемый *методом изолирования Оствальда*, или *методом избытков*.

Зададим начальную концентрацию одного из исходных веществ (например, A_1) гораздо больше, чем концентрация другого:

$$c_{A_1, 0} \gg c_{A_2, 0}.$$

Тогда, поскольку глубина реакции x одинакова и для первого, и для второго вещества, при сравнении их текущих концентраций можно утверждать, что текущая концентрация первого вещества практически осталась равной его начальной концентрации и будет и дальше постоянной в течение реакции:

$$c_{A_2} = c_{A_2, 0} - \nu_2 x;$$

$$c_{A_1} = c_{A_1, 0} - \nu_1 x \cong c_{A_1, 0}.$$

Следовательно, закон скорости можно преобразовать в такой вид:

$$w = k^{\text{эф}} \left(c_{A_2, 0} - \nu_2 x \right)^{\beta_2},$$

где под величиной эффективной константы скорости ($k^{\text{эф}}$) подразумевается произведение константы скорости на начальную концентрацию первого компонента в соответствующей степени

$$k^{\text{эф}} = k c_{A_1, 0}^{\beta_1}.$$

Теперь можно, используя подходящий способ, определить порядок реакции по второму веществу A_2 .

Для нахождения общего порядка реакции используется метод эквивалентных концентраций. Известно, что

$$\frac{c_{A_1, 0}}{c_{A_2, 0}} = \frac{\nu_1}{\nu_2}.$$

Следовательно, кинетическое уравнение может быть записано как

$$w = k(c_{A_1, 0} - v_1 x)^{\beta_1} (c_{A_2, 0} - v_2 x)^{\beta_2} = k(c_{A_1, 0} - v_1 x)^{\beta_1} \left(\frac{v_2}{v_1} c_{A_1, 0} - v_2 x \right)^{\beta_2}$$

или $w = k \left(\frac{v_2}{v_1} \right)^{\beta_2} (c_{A_1, 0} - v_1 x)^{\beta_1} (c_{A_1, 0} - v_1 x)^{\beta_2} = k \left(\frac{v_2}{v_1} \right)^{\beta_2} (c_{A_1, 0} - v_1 x)^{\beta_1 + \beta_2}$.

Обозначив $k \left(\frac{v_2}{v_1} \right)^{\beta_2} = k^{\text{эф}}$, а $\beta_1 + \beta_2 = \beta_{\Sigma}$ (общий порядок реакции), получа-

ем уравнение $w = k^{\text{эф}} (c_{A_1, 0} - v_1 x)^{\beta_{\Sigma}}$, из анализа которого следует вывод, что для нахождения частных и общих порядков реакции можно использовать одни и те же методы.

Дифференциальные методы определения порядка реакции. Рассмотрим случай, когда в серии опытов определяется частный порядок реакции по одному из реагентов, например по A_2 . Запишем основной постулат химической кинетики для реакции, в которой применен метод изолирования Оствальда:

$$w = k^{\text{эф}} c_{A_2}^{\beta_2}.$$

Прологарифмировав уравнение, мы получим линейную зависимость логарифма скорости от логарифма концентрации:

$$\ln w = \ln k^{\text{эф}} + \beta_2 \ln c_{A_2}.$$

Можно определить частный порядок реакции по A_2 по двум значениям скоростей реакций при двух концентрациях этого вещества по формуле

$$\beta_2 = \frac{(\ln w)_1 - (\ln w)_2}{(\ln c_{A_2})_1 - (\ln c_{A_2})_2}.$$

Можно также использовать графический вариант данного метода. Для этого строят зависимость $\ln w$ от $\ln c_A$ (рис. 1.2). Из тангенса угла наклона полученной прямой определяют порядок реакции, а из отсекаемого отрезка — константу скорости.

Различные значения $\ln w$ и $\ln c_A$ могут быть получены из одной кинетической кривой, однако более надежные результаты (с учетом ошибок эксперимента) получают, используя значения начальных скоростей при разных начальных концентрациях реагентов.

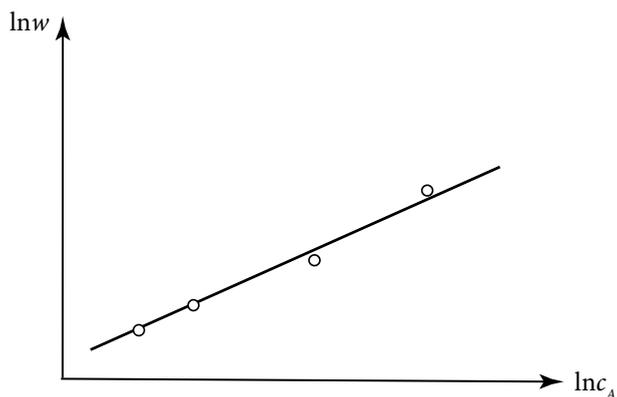


Рис. 1.2. Зависимость натурального логарифма скорости от натурального логарифма концентрации

В первом случае по одной кинетической кривой в разные моменты времени определяют концентрацию вещества и, проведя касательные к точке, соответствующей этой концентрации, — скорость реакции (рис. 1.3).

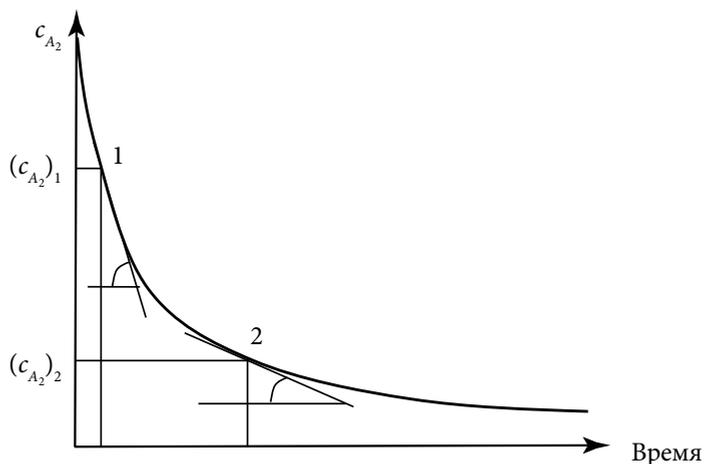


Рис. 1.3. Зависимость концентрации исходного вещества от времени

Во втором случае проводят серию опытов, отличающихся друг от друга лишь начальной концентрацией вещества A_2 (рис. 1.4). Для определения частных порядков реакции в этом случае учитывают только прямолинейные начальные участки кинетических кривых и, соответственно, начальную скорость реакции.

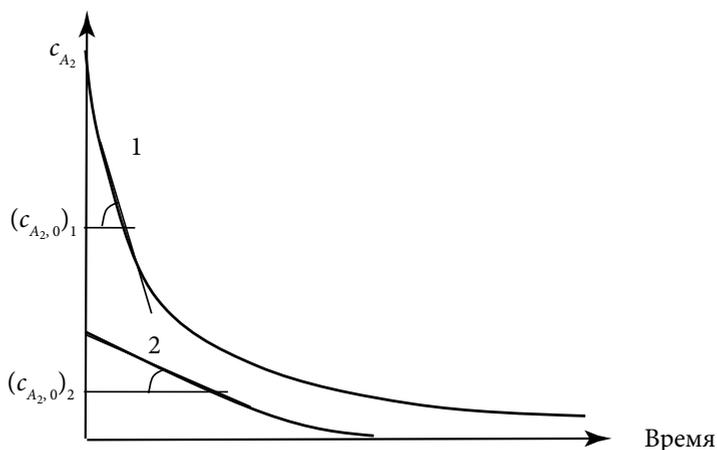


Рис. 1.4. Зависимость концентрации исходного вещества от времени в опытах с разной начальной концентрацией

Интегральные способы определения частных порядков реакции. Это способы, основанные на использовании интегральных форм кинетических уравнений.

Метод подстановки

Экспериментальные данные последовательно подставляют в интегральные кинетические уравнения разных порядков и рассчитывают значение константы скорости реакции. Если для какого-то выбранного порядка константа скорости приблизительно постоянна (с учетом разброса экспериментальных данных), то изучаемая реакция имеет данный порядок. Если же рассчитанные значения константы скорости систематически убывают или возрастают, то расчет повторяют для другого порядка. Если же ни одно из уравнений не дает удовлетворительного результата, значит, порядок реакции не является целым, то есть реакция описывается более сложным кинетическим уравнением. Метод подстановки дает надежные результаты при больших значениях степени превращения.

Другой вариант этого метода — *построение графических зависимостей* в координатах, где при соответствии кинетики определенному порядку зависимость должна получаться линейной.

Метод Нойеса — Оствальда

В нем используют зависимость от начальной концентрации периода превращения τ_α исходного вещества на какую-то долю α . Рассмотрим частный случай этого метода, когда доля превращения равна 0,5:

$$\tau_{1/2} = \frac{2^{\beta-1} - 1}{(\beta - 1)k(c_0)^{\beta-1}}.$$

Прологарифмируем уравнение и получим уравнение для графического нахождения частного порядка реакции:

$$\ln \tau_{1/2} = \ln \left[\frac{2^{\beta-1} - 1}{\beta k (\beta - 1)} \right] - (\beta - 1) \ln c_0.$$

Этому уравнению соответствует прямая в координатах: натуральный логарифм времени полупревращения — натуральный логарифм концентрации исходного вещества. Из наклона этой прямой можно определить порядок реакции, а из отрезка, отсекаемого прямой на оси ординат, константу скорости.

Примеры решения типовых задач

При решении задач кинетики нужно обязательно знать, уравнением какого именно порядка описывается эта реакция. Иногда указание на порядок реакции дано прямо в условии задачи, иногда о порядке реакции можно догадаться по размерности константы скорости реакции, приведенной в условии или по некоторым особенностям опыта. Но часто порядок реакции приходится определять по экспериментальным данным и лишь затем проводить необходимые вычисления.

Пример 1.1

При изучении кинетики реакции первого порядка получены следующие данные для построения кинетической кривой исходного вещества. Постройте кинетическую кривую и определите по ней а) скорости реакции при времени 5 мин от начала процесса; б) величину константы скорости реакции; в) время полупревращения.

Время, мин	0	3	5	7	12	20	30
Концентрация А, моль/м ³	100	63,8	47,2	35	16,5	5,0	1,1

Решение

Эта задача относится к тем, в условии которых указано, уравнением какого порядка описывается кинетика реакции. Раз это реакция первого порядка, то уравнение скорости имеет вид:

$$w = kc_A.$$

Скорость реакции находится по формуле:

$$w = \frac{dc_A}{v_A d\tau} = -\frac{dc_A}{d\tau}.$$

Строим кинетическую кривую (рис. 1.5).

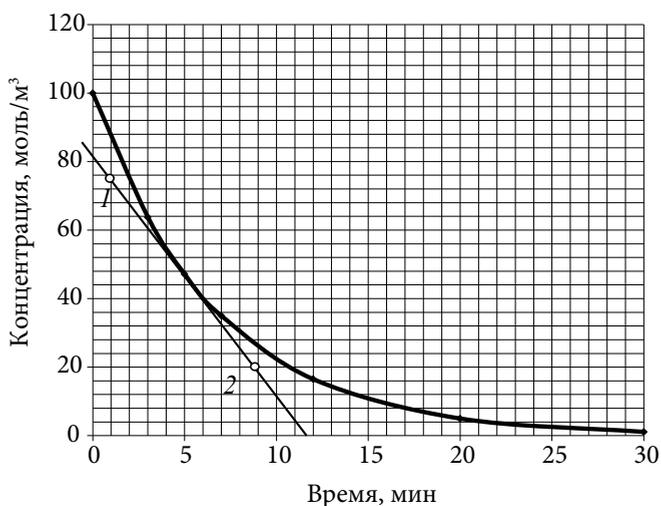


Рис. 1.5. Кинетическая кривая

Согласно геометрическому смыслу частной производной, она будет равна угловому коэффициенту касательной, проведенной к кривой в определенной точке. Рассмотрим определение скорости на пятой минуте реакции. Построение касательной и определение точек для расчета видны по рисунку, расчетная формула имеет вид:

$$w_{(5)} = -\frac{75 - 20}{1 - 9} = 6,88 \text{ моль}/(\text{м}^3 \cdot \text{мин}).$$

По этому значению скорости определяем величину константы скорости, используя кинетическое уравнение и считывая значение концентрации с кинетической кривой:

$$w_{(5)} = 6,88 = k \cdot 47,2.$$

Отсюда константа скорости реакции равна $0,146 \text{ мин}^{-1}$.

Время полупревращения вещества А можно найти графически и расчетным путем. Графически из кинетической кривой видно, что концентрация, равная половине начальной, то есть $50 \text{ моль}/\text{м}^3$, наблюдается при времени, равном 4,6 мин. Расчет времени полупревращения для реакции первого порядка производится по формуле

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{0,146} = 4,7 \text{ мин.}$$

Пример 1.2

При 440 К газообразный циклобутен изомеризуется в бутадиен по реакции с константой скорости $k = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Вычислите время, необходимое для изомеризации циклобутена на 40 % при этой же температуре.

Решение

Порядок реакции в этой задаче не указан прямо, но приведена константа скорости, по размерности которой можно четко определить, что порядок реакции равен единице. А это означает, что известно интегральное кинетическое уравнение

$$\ln \frac{c_0}{c_0 - x} = k\tau.$$

Время, необходимое для изомеризации циклобутена на 40 % (или на $0,4c_0$), можно найти по формуле

$$\tau = \frac{1}{3,3 \cdot 10^{-4}} \ln \frac{c_0}{c_0 - 0,4c_0} = \frac{1}{3,3 \cdot 10^{-4}} \ln \frac{1}{0,6} = 1548 \text{ с} = 25,8 \text{ мин.}$$

Пример 1.3

Реакция омыления сложного эфира щелочью протекает при температуре 293 К и описывается кинетикой реакции второго порядка. Определите величину константы скорости реакции, если начальные концентрации эфира и щелочи равны, соответственно, 25 и 40 моль/м³, а через 18 мин концентрации реагентов стали равны 12,6 и 27,6 моль/м³.

Решение

В этой задаче тоже указан порядок реакции, следовательно, известно кинетическое уравнение, характерное для этого порядка:

$$k\tau = \frac{1}{(c_{\text{эф},0} - c_{\text{щ},0})} \ln \frac{c_{\text{щ},0} \cdot c_{\text{эф}}}{c_{\text{эф},0} \cdot c_{\text{щ}}},$$

где $c_{\text{эф},0}$ и $c_{\text{щ},0}$ — начальные концентрации эфира и щелочи; $c_{\text{эф}}$ и $c_{\text{щ}}$ — текущие концентрации исходных веществ (табл. 1.3).

Из этого уравнения нетрудно выразить константу скорости реакции. Подстановка значений из условия задачи приводит к следующему результату:

$$k = \frac{1}{18(40 - 25)} \ln \frac{25 \cdot 27,6}{40 \cdot 12,6} = 1,16 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1} (\text{моль} / \text{м}^3)^{-1}.$$

Пример 1.4

Для реакции окисления толуола в уксуснокислой среде, протекающей в присутствии постоянной концентрации трехвалентного кобальта, получены следующие данные о концентрации толуола в разные моменты времени:

Время, мин	104	143	192	252	321
Концентрация толуола, моль/л	0,282	0,229	0,200	0,168	0,130

Найдите порядок реакции и вычислите константу скорости.

Решение

Выдвигаем гипотезу о том, что кинетика реакции подчиняется уравнению реакции первого порядка. В этом случае в координатах, соответствующих кинетике первого порядка (табл. 2), экспериментальные точки должны расположиться вдоль прямой линии. Интегральное кинетическое уравнение реакции

вида $\ln \frac{c_0}{c_0 - x} = kt$ в данной задаче использовать затруднительно, так как не указана начальная концентрация вещества. Поэтому удобнее использовать интегральное кинетическое уравнение в виде

$$\ln c = \ln c_0 - kt.$$

Анализ последнего выражения приводит к выводу, что прямая линия получится, если строить зависимость в координатах $\ln c$; t . Угловым коэффициентом этой прямой будет равен отрицательному значению константы скорости. Переводим данные условия задачи в формат, необходимый для построения анаморфозы кинетической кривой:

Время, мин	104	143	192	252	321
Концентрация толуола, моль/л	0,282	0,229	0,200	0,168	0,130
$\ln c$	-1,266	-1,474	-1,609	-1,784	-2,040

На рис. 1.6. приведена полученная графическая зависимость.

Анализируя полученный график, можно отметить, что экспериментальные точки довольно хорошо расположились по прямой линии, это означает, что наше предположение о первом порядке реакции верное. На координатной плоскости рисунка приведено также уравнение линии тренда, по которому легко найти величину углового коэффициента прямой: $a = -0,0034$.

Значит, константа скорости равна $k = -a = 0,0034 \text{ мин}^{-1}$.

Если обработка данных проводится без использования компьютера, вручную, то для нахождения углового коэффициента прямой нужно вычислить тангенс угла наклона, взяв две точки, лежащие на прямой, и определив их

координаты. Например, это можно сделать так. Из экспериментальных точек, приведенных в таблице, третья и пятая лежат именно на усредненной прямой. Поэтому рассчитаем угловой коэффициент по их координатам:

$$a = \operatorname{tg}\alpha = \frac{-1,609 - (-2,040)}{192 - 321} = -0,00334.$$

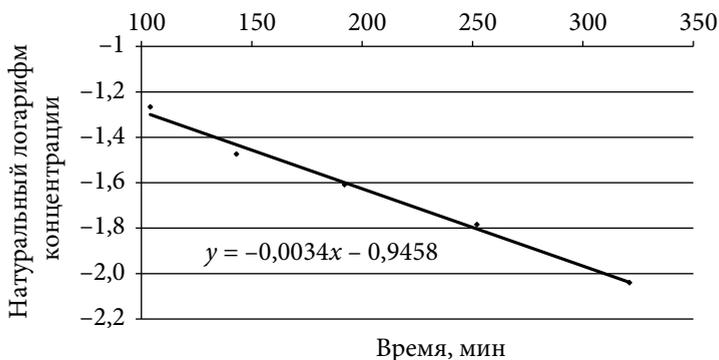


Рис. 1.6. Зависимость натурального логарифма концентрации от времени

Пример 1.5

Имеются данные, характеризующие изменения концентрации исходного вещества А в реакции $A + B = C$. Известно, что кинетика реакции соответствует второму порядку, а начальные концентрации исходных веществ одинаковы. Определите графическим методом константу скорости реакции и постройте кинетическую кривую продукта реакции.

Время, мин	0	2	4	7	10	20	30
Концентрация, моль/м ³	60,0	37,5	27,3	19,4	15,0	8,6	6,0

Решение

В данной задаче нужно использовать графическую обработку кинетического уравнения реакции второго порядка с одинаковыми начальными концентрациями исходных веществ

$$\frac{1}{c_0 - x} - \frac{1}{c_0} = k\tau.$$

Для нахождения величины константы скорости нужно представить экспериментальные данные в координатах $1/c; \tau$. Угловым коэффициентом прямой в этих координатах равен константе скорости реакции. Дополняем условия задачи строкой с обратными концентрациями исходных веществ:

Время, мин	0	4	7	10	20	30
Концентрация, моль/м ³	60,0	27,3	19,4	15,0	8,6	6,0
Концентрация ⁻¹ , (моль/м ³) ⁻¹	0,018	0,037	0,052	0,067	0,116	0,167

Строим анаморфозу кинетической кривой (рис. 1.7).

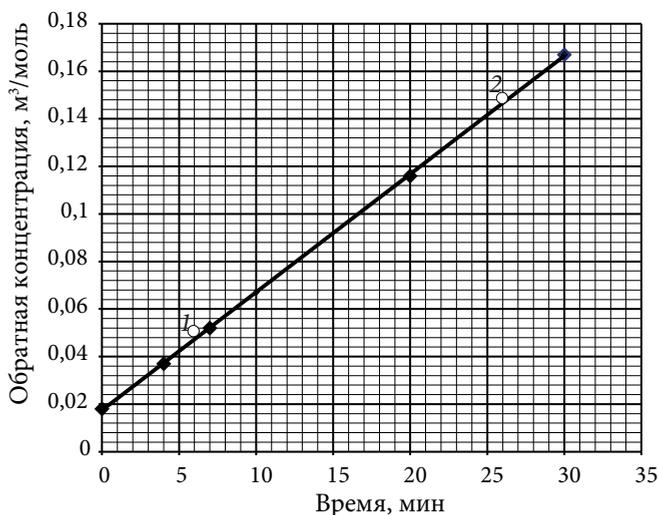


Рис. 1.7. Анаморфоза кинетической кривой

Выбрав на линии две точки и определив их координаты, находим угловой коэффициент прямой:

$$a = \operatorname{tg} \alpha = \frac{(1/c)_1 - (1/c)_2}{\tau_1 - \tau_2} = \frac{0,04 - 0,14}{5 - 25} = 0,005.$$

Это и есть константа скорости, то есть $k = 0,005 \text{ мин}^{-1}(\text{моль/м}^3)^{-1}$.

Пример 1.6

Известны значения концентрации исходного вещества для реакции $A \rightarrow B$ в различные моменты времени. Постройте кинетическую кривую, определите скорость реакции на первой, третьей и седьмой минуте, а также порядок данной реакции дифференциальным методом.

τ , мин	0	0,5	1	2	3	5	6	7	10	11	14
c_A , моль · м ⁻³	16,0	13,8	11,5	8,0	5,8	2,9	2,0	1,4	0,8	0,65	0,25

Решение

Скорость химической реакции связана с частной производной концентрации вещества по времени, а ее, в свою очередь, можно найти как угловой коэффициент касательной, проведенной к кинетической кривой в данной точке.

Построим кинетическую кривую и проведем касательные в точках, соответствующих первой, третьей и седьмой минуте реакции. По наклону этих касательных найдем ее скорость в заданные моменты времени.

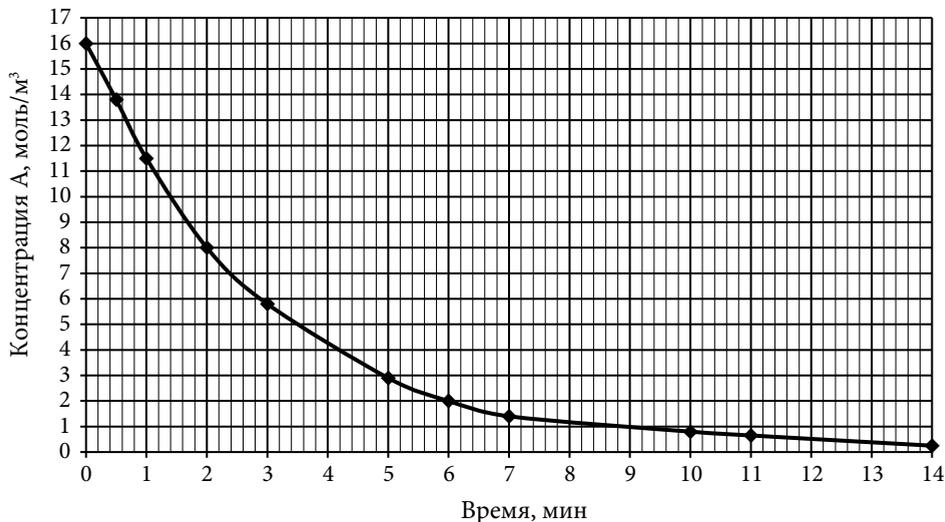


Рис. 1.8. Зависимость концентрации исходного вещества от времени

В результате вычислений получены следующие значения скоростей при разных концентрациях:

τ , мин	1	3	7
c_A , моль · м ⁻³	11,5	5,8	1,4
w , моль · м ⁻³ · мин ⁻¹	5,00	1,75	0,20

По полученным значениям скоростей определим порядок реакции, который равен угловому коэффициенту зависимости, построенной в координатах $\ln w$; $\ln c_A$.

Для дальнейшей работы воспользуемся вспомогательными данными:

$\ln c_A$	2,44	1,76	0,34
$\ln w$	1,61	0,56	-1,63

Можно найти тангенс угла наклона полученной зависимости по двум точкам, выбранным на линии, а можно воспользоваться уравнением линии тренда, приведенным на координатной плоскости.

Порядок реакции: $\beta = a = 1,54$.

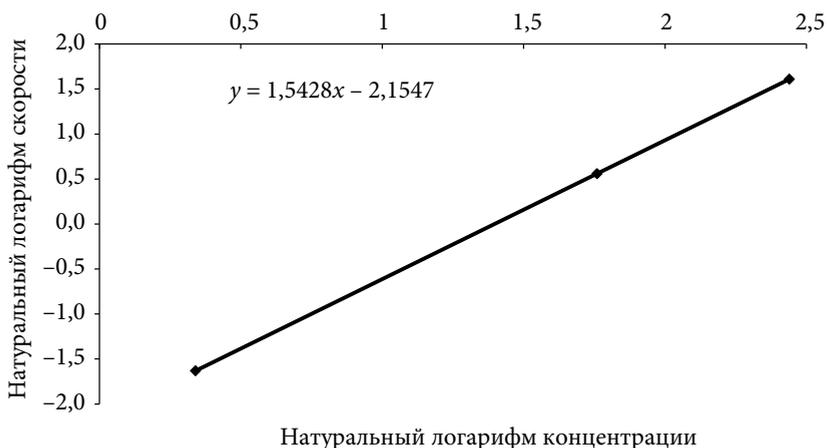


Рис. 1.9. Зависимость натурального логарифма скорости реакции от натурального логарифма концентрации

Пример 1.7

При исследовании кинетики реакции $2A \rightarrow B$ получены следующие экспериментальные данные:

τ , мин	3	5	7	10
$c_A \cdot 10^3$, моль/л	7,40	6,34	5,50	4,64

Начальная концентрация вещества А равна 0,01 моль/л. Используя интегральный метод подстановки (расчетный и графический), определите порядок реакции и вычислите константу скорости.

Решение

Предполагаем, что экспериментальные данные исследуемой реакции описываются уравнением кинетики первого порядка. Последовательно подставляем пары значений «концентрация — время» в интегральное кинетическое уравнение и вычисляем значение констант скорости реакции на этой минуте. Например, для третьей минуты имеем:

$$k = \frac{1}{3} \ln \frac{10 \cdot 10^{-3}}{7,4 \cdot 10^{-3}} = 0,1 \text{ мин}^{-1}.$$

Остальные вычисленные значения приведены далее.

τ , мин	3	5	7	10
$c_A \cdot 10^3$, моль/л	7,40	6,34	5,50	4,64
k , мин ⁻¹	0,10	0,09	0,085	0,077
$\ln \frac{c_0}{c}$	0,30	0,46	0,60	0,77

Результаты расчета показывают, что величина константы скорости монотонно изменяется со временем. Это позволяет сделать вывод о том, что исследуемая реакция не является реакцией первого порядка.

При построении графика в координатах $\ln \frac{c_0}{c}$; τ получаем линию, которая

на больших значениях времени отклоняется от прямой (рис. 1.10), что также говорит о несоответствии кинетики рассматриваемой реакции первому порядку.

Подставляя аналогично первому случаю последовательно пары значений «концентрация — время» в интегральное кинетическое уравнение реакции второго порядка, рассчитаем константу скорости данной реакции. Например, на третьей минуте реакции константа скорости равна

$$k = \frac{1}{2\tau} \left[\frac{1}{c_0 - x} - \frac{1}{c_0} \right] = \frac{1}{2 \cdot 3} \left[\frac{1}{7,4 \cdot 10^{-3}} - \frac{1}{10 \cdot 10^{-3}} \right] = 5,85 \text{ мин}^{-1} (\text{моль/л})^{-1}.$$

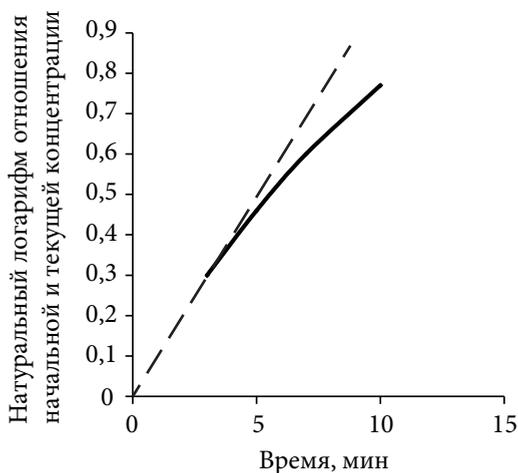


Рис. 1.10. Зависимость натурального логарифма отношения начальной и текущей концентрации от времени

Полученные результаты систематизируем:

τ , мин	3	5	7	10
$c_A \cdot 10^3$, моль/л	7,40	6,34	5,50	4,64
k , $\text{мин}^{-1}(\text{моль/л})^{-1}$	5,85	5,80	5,85	5,80
$1/c_A$, л · моль ⁻¹	135,14	157,73	181,82	215,52

В этом случае видно, что константа скорости реакции остается практически неизменной. Тогда можно рассчитать ее среднее значение:

$$k_{\text{ср}} = 5,825 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}.$$

В координатах $1/c_A$; τ получается линейная зависимость (рис. 1.11), что подтверждает гипотезу о втором порядке исследуемой реакции. Константа скорости реакции k связана с угловым коэффициентом прямой a : $a = 2k$.

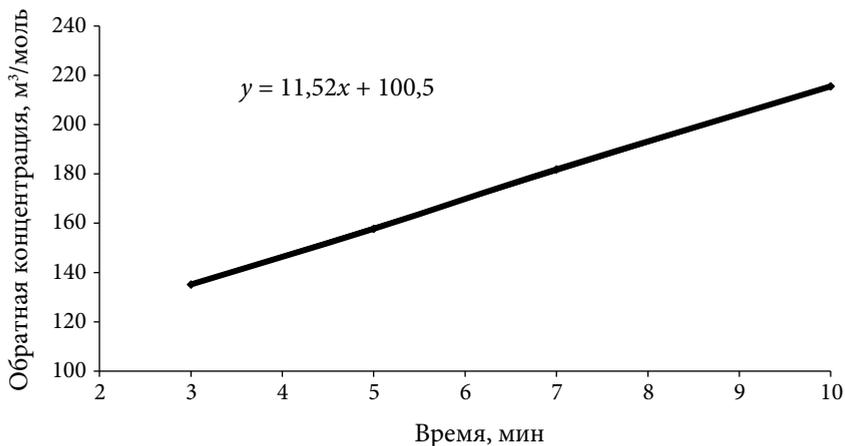


Рис. 1.11. Зависимость обратной концентрации от времени

Уравнение линии тренда, приведенное на координатной плоскости рисунка, показывает, что угловой коэффициент равен 11,52, следовательно, константа скорости реакции равна $k = 5,76 \text{ мин}^{-1}(\text{моль/л})^{-1}$. Значения, полученные расчетным и графическим методами, близки.

Пример 1.8

В идеальной газовой системе при постоянных температуре $T = 400 \text{ К}$ и давлении $p = 1 \cdot 10^5 \text{ Па}$, но переменном объеме V протекает кинетически односторонняя реакция вида $A = B + C$, имеющая второй порядок по реагенту A . В начальный момент времени число молей вещества A равно $n_{A,0} = 2,0 \text{ моль}$, а после протекания реакции в течение одного часа число молей вещества A стало равным $n_A = 0,6 \text{ моль}$. Продуктов реакции в начальный момент времени нет. Найдите константу скорости реакции.

Решение

Особенностью этой задачи является то непривычное обстоятельство, что объем системы по ходу реакции изменяется. Поэтому вместо обычно используемого понятия концентрации вещества тут нужно использовать отношение

числа молей вещества А к изменяемому объему. По условию задачи кинетика реакции описывается уравнением второго порядка, то есть

$$w = k \left(\frac{n_A}{V} \right)^2.$$

В ходе реакции число молей реагента А и объем системы меняются в некоторой зависимости друг от друга, поэтому нужно перейти к единственной независимой переменной — глубине реакции ξ_r . Для выражения объема через глубину химической реакции можно использовать уравнение Клапейрона — Менделеева:

$$w = \frac{d\xi}{V d\tau}; \quad n_A = n_{A,0} - \xi_r; \quad n_B = \xi_r; \quad n_C = \xi_r.$$

$$V = \frac{RT}{p} \sum_k n_k = \frac{RT}{p} (n_{A,0} + \xi).$$

Дифференциальная форма кинетического уравнения имеет вид:

$$\frac{d\xi}{d\tau} = k \frac{p (n_{A,0} - \xi)^2}{RT (n_{A,0} + \xi)}.$$

После интегрирования в пределах от 0 до τ и от 0 до ξ получаем следующее уравнение:

$$\frac{2\xi_r}{n_{A,0} - \xi_r} + \ln \frac{n_{A,0} - \xi_r}{n_{A,0}} = \frac{kp}{RT} \tau.$$

Отсюда выражаем константу скорости

$$k = \frac{RT}{p\tau} \left[\frac{2\xi_r}{n_{A,0} - \xi_r} + \ln \frac{n_{A,0} - \xi_r}{n_{A,0}} \right]$$

и находим ее численное значение

$$k = \frac{8,314 \cdot 400}{1 \cdot 10^5 \cdot 3600} \left[\frac{2 \cdot 1,4}{2 - 1,4} + \ln \frac{2 - 1,4}{2} \right] = 3,19 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3 / (\text{моль} \cdot \text{л}).$$

Пример 1.9

Исследование кинетики газофазной реакции $A \rightarrow 2B + C$ проводили, измеряя общее давление (p) через определенные промежутки времени. В результате были получены следующие экспериментальные данные:

τ , мин	0	5	10	30	50
$p \cdot 10^{-2}$, Па	250	272	293	368	431

Полагая, что реакция описывается уравнением первого порядка, выведите уравнение зависимости константы скорости реакции от давления и определите константу скорости реакции графически. Получите зависимость общего давления в системе от времени и найдите давление через час протекания реакции.

Решение

Из условия задачи известно, что реакция подчиняется кинетике первого порядка. Интегральное кинетическое уравнение имеет вид:

$$\ln \frac{c_{A,0}}{c_{A,0} - x} = k\tau.$$

Чтобы получить интегральное кинетическое уравнение, выраженное через начальное и текущие давления газовой смеси, запишем балансовые соотношения для исследуемой реакции:

	A	→	2B	+	C
Число молей реактантов в начальный момент времени	$n_{A,0}$		0		0
Число молей реактантов при протекании реакции	$n_{A,0} - \xi$		2ξ		ξ

Общее число молей участников реакции в любой момент, не равный начальному, составляет

$$\sum_k n_k = n_{A,0} - \xi + 2\xi + \xi = n_{A,0} + 2\xi.$$

Предполагая, что газы ведут себя как идеальные, воспользуемся уравнением Клапейрона — Менделеева:

$$pV = nRT.$$

Начальное давление газовой смеси будет равно

$$p_0 = \frac{n_{A,0}}{V} RT.$$

В любой иной момент времени (не начальный) давление будет складываться из парциальных давлений всех участников газовой реакции, то есть оно будет равно

$$p_{\tau} = \sum_k p_k = \sum_k c_k RT = \frac{\sum_k n_k}{V} RT = \frac{n_{A,0} + 2\xi}{V} RT.$$

Реакция проводится при постоянном объеме, значит, выражения для начального и текущего давления в смеси можно преобразовать:

$$p_0 = c_{A,0} RT; \quad p_{\tau} = (c_{A,0} + 2x) RT.$$

Из этих уравнений выражаем через давление плотность глубины реакции x , а затем текущую концентрацию исходного вещества:

$$x = \frac{p_{\tau} - 2p_0}{2RT}; \quad c_{A,0} - x = \frac{3p_0 - p_{\tau}}{2RT}.$$

Все это позволяет получить интегральное кинетическое уравнение в виде

$$\ln \frac{2p_0}{3p_0 - p_{\tau}} = k\tau.$$

Можно подставить значения давления из таблицы исходных данных и рассчитать константу скорости как $k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{2p_0}{3p_0 - p_{\tau}}$.

Представим полученные результаты:

τ , мин	0	5	10	30	50
$k \cdot 10^3$, мин ⁻¹		8,999	8,992	8,973	8,988

Среднее значение константы скорости $k_{cp} = 8,99 \cdot 10^{-3}$ мин⁻¹.

При графическом определении константы скорости этой реакции нужно представить экспериментальные данные в координатах $\ln \frac{2p_0}{3p_0 - p_{\tau}}; \tau$.

Приведенное на координатной плоскости уравнение линии тренда показывает, что угловой коэффициент прямой равен 0,009 (рис. 1.12). Как известно, он совпадает со значением константы скорости реакции. Полученные расчетным и графическим способами значения константы скорости совпадают.

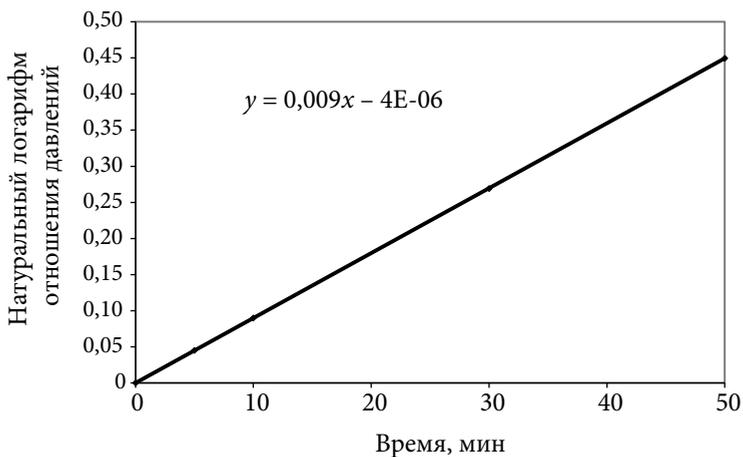


Рис. 1.12. Зависимость $\ln \frac{2p_0}{3p_0 - p_\tau}$ от времени

Из интегрального кинетического уравнения, в котором вместо концентраций присутствует давление, выразим в явном виде зависимость общего давления в системе от времени:

$$\ln \frac{2p_0}{3p_0 - p_\tau} = k\tau;$$

$$p_\tau = p_0 (3 - 2e^{-k\tau}).$$

Подстановка числовых значений приводит к результату:

$$p_\tau = 25\,000 (3 - 2e^{-0,009 \cdot 60}) = 45\,862 \text{ Па.}$$

Пример 1.10

Предполагая, что газы близки по свойствам к идеальным, а продуктов реакции в начальный момент времени в системе нет, выведите уравнение зависимости общего давления в системе от времени для газовой реакции а) первого порядка $A \rightarrow 2B$; б) второго порядка $2A \rightarrow B$.

Решение

А. Интегральное кинетическое уравнение любой реакции первого порядка имеет вид:

$$\ln \frac{c_0}{c_0 - x} = k\tau.$$

Используя уравнение Клапейрона — Менделеева, закон Дальтона и стехиометрию реакции, получим:

$$c_0 = \frac{p_0}{RT}; \quad p_\tau = (c_0 + x)RT;$$

$$\ln \frac{p_0}{2p_0 - p_\tau} = k\tau.$$

Зависимость общего давления в системе от времени имеет вид:

$$p_\tau = p_0(2 - e^{-k\tau}).$$

Б. Интегральное кинетическое уравнение реакции второго порядка для данного типа реакций (две молекулы одного вещества) имеет вид:

$$\frac{1}{c_0 - x} - \frac{1}{c_0} = 2k\tau.$$

Учитывая уравнение Клапейрона — Менделеева, закон Дальтона и стехиометрию реакции, можно получить следующее интегральное кинетическое уравнение данной реакции:

$$c_0 = \frac{p_0}{2RT}; \quad p_\tau = (2c_0 - x)RT;$$

$$\frac{RT}{2p_\tau - p_0} - \frac{RT}{p_0} = k\tau.$$

Из него можно выразить в явном виде зависимость давления в системе от времени при протекании исследуемой реакции:

$$p_\tau = \frac{p_0}{2} \left(1 + \frac{1}{1 + \frac{p_0 k \tau}{RT}} \right).$$

Пример 1.11

Газообразное вещество А участвует в реакции термического разложения $A \rightarrow$ продукты. В опытах измерено время полупревращения вещества А при различных значениях начального давления этого вещества. Продукты реакции в начальный момент не наблюдаются.

$p_0 \cdot 10^{-4}$, Па	0,67	1,33	2,67	5,29	5,33
$\tau_{1/2}$, мин	10,8	7,5	5,3	4,1	3,7

Определите порядок реакции по веществу А.

Решение

Для определения порядка реакции воспользуемся интегральным методом — методом Нойеса — Оствальда. В нем нужно располагать данными о начальных концентрациях вещества, по которому определяется порядок реакции, и о временах полупревращения этого вещества при разных начальных концентрациях:

$$\ln \tau_{1/2} = \ln \left[\frac{2^{\beta-1} - 1}{\beta k (\beta - 1)} \right] - (\beta - 1) \ln c_0.$$

В задаче можно заменить начальную концентрацию газообразного вещества на величину начального давления. Тогда угловой коэффициент прямой в координатах $\ln \tau_{1/2}$; $\ln p_0$ будет равен $a = -(\beta - 1)$. Для построения графика систематизируем данные:

$p_0 \cdot 10^{-4}$, Па	0,67	1,33	2,67	5,29
$\tau_{1/2}$, мин	10,80	7,50	5,30	4,08
$\ln \tau_{1/2}$	2,38	2,02	1,67	1,40
$\ln p_0$	8,81	9,50	10,19	10,66

Значение углового коэффициента видно из уравнения линии тренда, но если обработка велась вручную, а не на компьютере, то расчет проводится по координатам двух точек, расположенных на линии, по формуле

$$a = \frac{(\ln \tau_{1/2})_1 - (\ln \tau_{1/2})_2}{(\ln p_0)_1 - (\ln p_0)_2}.$$

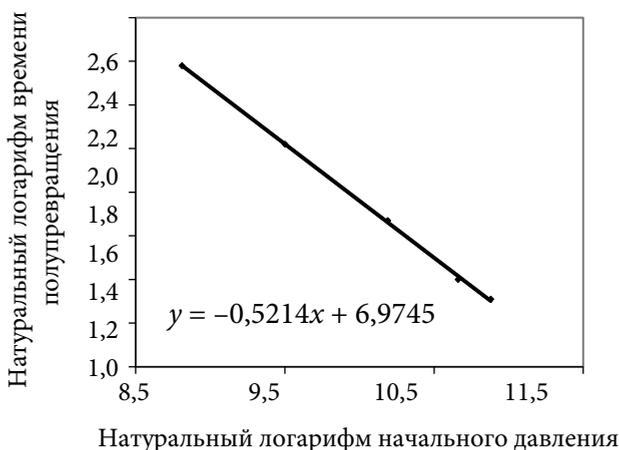


Рис. 1.13. Зависимость натурального логарифма времени полупревращения от натурального логарифма давления

Подстановка числовых значений приводит к результату $a = -0,52$. Следовательно, $\beta = 1,52$.

Задачи для самостоятельного решения

Задача 1.1

При изучении кинетики реакции первого порядка $A \rightarrow B$ получены данные для построения кинетической кривой исходного вещества (табл. 1.7). Постройте кинетическую кривую и а) определите по ней скорости реакции на пятой и десятой минуте от начала процесса; б) найдите величину константы скорости реакции, используя дифференциальное уравнение и данные по скорости реакции; в) определите по кинетической кривой время полупревращения; г) вычислите константу скорости реакции графическим интегральным методом; д) постройте кинетическую кривую продукта реакции.

Таблица 1.7

Данные для задачи 1.1

Вариант	Показатель	Значение						
		0	3	5	7	12	20	30
1	Время, мин	0	3	5	7	12	20	30
	Концентрация А, моль/м ³	100	54,88	36,79	24,66	9,07	1,83	0,25
2	Время, мин	0	3	5	7	12	20	30
	Концентрация А, моль/м ³	100,00	48,68	30,12	18,64	5,61	0,82	0,07
3	Время, мин	0	3	5	7	12	20	30
	Концентрация А, моль/м ³	100,00	51,69	33,29	21,44	7,14	1,23	0,14
4	Время, мин	0	3	5	7	12	20	30
	Концентрация А, моль/м ³	100,00	56,55	38,67	26,45	10,23	2,24	0,33
5	Время, мин	0	3	5	7	12	20	30
	Концентрация А, моль/м ³	100,00	58,27	40,66	28,37	11,53	2,73	0,45
6	Время, мин	0	3	5	7	12	20	30
	Концентрация А, моль/м ³	100,00	60,05	42,74	30,42	13,00	3,34	0,61
7	Время, мин	0	3	5	7	12	20	30
	Концентрация А, моль/м ³	100,00	53,26	34,99	22,99	8,05	1,50	0,18
8	Время, мин	0	3	5	7	12	20	30
	Концентрация А, моль/м ³	100,00	50,16	31,66	19,99	6,33	1,01	0,10
9	Время, мин	0	3	5	7	12	20	30
	Концентрация А, моль/м ³	90,00	52,45	36,59	25,53	10,38	2,46	0,41

Вариант	Показатель	Значение						
		0	3	5	7	12	20	30
10	Время, мин	0	3	5	7	12	20	30
	Концентрация А, моль/м ³	90,00	50,90	34,81	23,80	9,21	2,01	0,30
11	Время, мин	0	3	5	7	12	20	30
	Концентрация А, моль/м ³	90,00	49,39	33,11	22,19	8,16	1,65	0,22
12	Время, мин	0	3	5	7	12	20	30
	Концентрация А, моль/м ³	90,00	47,93	31,49	20,69	7,24	1,35	0,17
13	Время, мин	0	3	5	7	12	20	30
	Концентрация А, моль/м ³	90,00	46,52	29,96	19,29	6,42	1,10	0,12
14	Время, мин	0	3	5	7	12	20	30
	Концентрация А, моль/м ³	90,00	45,14	28,50	17,99	5,70	0,90	0,09
15	Время, мин	0	3	5	7	12	20	30
	Концентрация А, моль/м ³	90,00	43,81	27,11	16,77	5,05	0,74	0,07
16	Время, мин	0	3	5	7	12	20	30
	Концентрация А, моль/м ³	110,0	53,54	33,13	20,50	6,17	0,91	0,08
17	Время, мин	0	3	5	7	12	20	30
	Концентрация А, моль/м ³	110,00	55,17	34,83	21,99	6,96	1,11	0,11
18	Время, мин	0	3	5	7	12	20	30
	Концентрация А, моль/м ³	110,00	56,85	36,62	23,58	7,85	1,35	0,15
19	Время, мин	0	3	5	7	12	20	30
	Концентрация А, моль/м ³	110,00	58,59	38,49	25,29	8,85	1,65	0,20
20	Время, мин	0	3	5	7	12	20	30
	Концентрация А, моль/м ³	110,00	60,37	40,47	27,13	9,98	2,01	0,27
21	Время, мин	0	3	5	7	12	20	30
	Концентрация А, моль/м ³	110,00	62,21	42,54	29,09	11,25	2,46	0,37
22	Время, мин	0	3	5	7	12	20	30
	Концентрация А, моль/м ³	110,00	64,10	44,72	31,20	12,69	3,01	0,50

Критерии получения положительной оценки за решение задачи

В решении задачи обязательно должны содержаться следующие элементы:

- график зависимости концентрации исходного вещества от времени;
- построения на графике для определения скоростей реакции в определенное время и времени полупревращения;
- вычисление константы скорости реакции по дифференциальному уравнению скорости;

- графическое подтверждение первого порядка реакции в координатах $\ln c$ — τ и определение константы скорости по этому графику;
- аналитическое выражение уравнения кинетической кривой продукта реакции и его графическое изображение кинетической кривой.

Задача 1.2

Для реакции первого порядка $A \rightarrow B$, протекающей в газовой фазе, определены концентрации продукта реакции (c_B) в различные моменты времени (τ) (табл. 1.8). Найдите графически константу скорости реакции.

Таблица 1.8

Данные для задачи 1.2

Вариант	Показатель	Значение					
1	τ , мин	0	2	5	10	20	∞
	c_B , моль/м ³	0	18,1	39,3	63,2	86,5	100
2	τ , мин	0	2	5	10	20	∞
	c_B , моль/м ³	0	16,3	36,3	60,6	87,8	110
3	τ , мин	0	2	5	10	20	∞
	c_B , моль/м ³	0	17,7	39,6	66,1	95,8	120
4	τ , мин	0	2	5	10	20	∞
	c_B , моль/м ³	0	13,3	29,7	49,6	71,8	90
5	τ , мин	0	2	5	10	20	∞
	c_B , моль/м ³	0	10,2	23,3	40,6	62,9	90
6	τ , мин	0	2	5	10	15	∞
	c_B , моль/м ³	0	18,1	39,3	63,2	77,7	100
7	τ , мин	0	2	5	10	15	∞
	c_B , моль/м ³	0	16,3	36,3	60,6	76,9	110
8	τ , мин	0	2	5	10	15	∞
	c_B , моль/м ³	0	17,7	39,6	66,1	83,9	120
9	τ , мин	0	2	5	10	15	∞
	c_B , моль/м ³	0	13,3	29,7	49,6	62,9	90
10	τ , мин	0	2	5	10	15	∞
	c_B , моль/м ³	0	10,2	23,3	40,6	53,4	90
11	τ , мин	0	2	5	10	25	∞
	c_B , моль/м ³	0	18,1	39,3	63,2	91,8	100
12	τ , мин	0	2	5	10	25	∞
	c_B , моль/м ³	0	16,3	36,3	60,6	95,1	110

Вариант	Показатель	Значение					
13	τ , мин	0	2	5	10	25	∞
	c_B , моль/м ³	0	17,7	39,6	66,1	103,8	120
14	τ , мин	0	2	5	10	25	∞
	c_B , моль/м ³	0	13,3	29,7	49,6	77,8	90
15	τ , мин	0	2	5	10	25	∞
	c_B , моль/м ³	0	10,2	23,3	40,6	69,9	90
16	τ , мин	0	2	5	10	30	∞
	c_B , моль/м ³	0	18,1	39,3	63,2	95	100
17	τ , мин	0	2	5	10	30	∞
	c_B , моль/м ³	0	16,3	36,3	60,6	100	110
18	τ , мин	0	2	5	10	30	∞
	c_B , моль/м ³	0	17,7	39,6	66,1	109	120
19	τ , мин	0	2	5	10	30	∞
	c_B , моль/м ³	0	13,3	29,7	49,6	81,8	90

Критерии получения положительной оценки за решение задачи

В решении задачи обязательно должны содержаться следующие элементы:

- математическое выражение, связывающее текущую концентрацию продукта с плотностью глубины реакции;
- вычисление текущей концентрации реагента;
- запись интегрального кинетического уравнения реакции первого порядка и обоснование координат графика;
- построение зависимости в нужных координатах и вычисление углового коэффициента прямой;
- вычисление величины константы скорости.

Задача 1.3

Для реакции первого порядка $A \rightarrow B$ с константой скорости k , мин⁻¹ (табл. 1.9) постройте кинетическую кривую исходного вещества при начальной его концентрации, равной $c_{A,0}$, моль/м³. Определите графически начальную скорость реакции, скорость при времени τ и время полупревращения.

Критерии получения положительной оценки за решение задачи

В решении задачи обязательно должны содержаться следующие элементы:

- запись интегрального кинетического уравнения реакции первого порядка;

Данные для задачи 1.9

Вариант	$k, \text{мин}^{-1}$	$c_{A,0}, \text{моль/м}^3$	$\tau, \text{мин}$	Вариант	$k, \text{мин}^{-1}$	$c_{A,0}, \text{моль/м}^3$	$\tau, \text{мин}$
1	0,042	100	20	11	0,054	120	20
2	0,050	120	15	12	0,048	105	25
3	0,038	110	20	13	0,050	120	20
4	0,042	95	20	14	0,042	100	25
5	0,048	105	20	15	0,042	95	25
6	0,052	125	20	16	0,038	110	25
7	0,050	120	25	17	0,054	120	25
8	0,038	110	30	18	0,054	120	30
9	0,042	100	30	19	0,048	105	320
10	0,052	125	30	20	0,042	95	30

— вывод из этого уравнения выражения для зависимости текущей концентрации реагента от времени;

— пример вычисления текущей концентрации реагента при самостоятельно задаваемом времени и результаты остальных вычислений, представленные в виде таблицы;

— график с зависимостью концентрации вещества A от времени;

— построения на графике для определения скорости процесса в начальный период и в указанное в условии задачи время;

— вычисление скорости реакции в начальный момент;

— вычисление скорости реакции в указанное в условии задачи время;

— построение на кинетической кривой для определения величины времени полупревращения.

Задача 1.4

Протекает химическая реакция первого порядка $A \rightarrow B$. В начальный момент времени концентрация вещества A была $c_{A,0}$ моль/м³ (табл. 1.10), а продукта в системе не было. Известно, что ко времени τ концентрация продукта B стала c_B моль/м³. Определите константу скорости реакции и постройте кинетические кривые исходного вещества и продукта.

Таблица 1.10

Данные для задачи 1.4

Вариант	$c_{A,0}, \text{моль/м}^3$	$\tau, \text{мин}$	$c_B, \text{моль/м}^3$	Вариант	$c_{A,0}, \text{моль/м}^3$	$\tau, \text{мин}$	$c_B, \text{моль/м}^3$
1	100	10	20	11	105	22	48
2	110	9	22	12	115	32	52

Вариант	$c_{A,0}$, моль/м ³	τ , мин	c_B , моль/м ³	Вариант	$c_{A,0}$, моль/м ³	τ , мин	c_B , моль/м ³
3	120	10	30	13	125	33	70
4	90	8	30	14	100	10	62
5	85	12	25	15	110	9	58
6	80	14	14	16	120	10	54
7	75	20	24	17	90	8	20
8	105	22	62	18	85	12	22
9	115	30	58	19	80	14	30
10	125	32	54	20	75	20	30

Критерии получения положительной оценки за решение задачи

В решении задачи обязательно должны содержаться следующие элементы:

- запись интегрального кинетического уравнения реакции первого порядка;
- запись балансовых соотношений для исходного вещества A и продукта B ;
- вычисление константы скорости реакции;
- выражение из интегрального кинетического уравнения реакции уравнения кинетической кривой для исходного вещества и для продукта;
- вычисление значений текущих концентраций веществ A и B при задаваемых самостоятельно нескольких временах;
- график с зависимостью концентраций веществ A и B от времени.

Задача 1.5

В реакции второго порядка $A + B \rightarrow D$ измерена концентрация продукта c_D в разные моменты времени (табл. 1.11). Начальные концентрации веществ A и B одинаковы и равны c_0 . Найдите графически константу скорости реакции и вычислите время полупревращения вещества A .

Таблица 1.11

Данные для задачи 1.5

Вариант	c_0 , моль/м ³	Показатель	Значение				
			0	2	5	10	20
1	100	τ , мин	0	2	5	10	20
		c_D , моль/м ³	0	16,7	33,3	50,0	66,7
2	90	τ , мин	0	2	5	10	20
		c_D , моль/м ³	0	13,7	27,9	42,6	57,9
3	100	τ , мин	0	2	5	10	20
		c_D , моль/м ³	0	28,6	50,0	66,7	80,0

Вариант	c_0 , моль/м ³	Показатель	Значение				
4	90	τ, мин	0	2	5	10	20
		c_D , моль/м ³	0	23,8	42,6	57,9	70,4
5	110	τ, мин	0	2	5	10	20
		c_D , моль/м ³	0	19,8	39,0	57,6	75,6
6	100	τ, мин	0	2	5	10	25
		c_D , моль/м ³	0	16,7	33,3	50,0	71,4
7	90	τ, мин	0	2	5	10	25
		c_D , моль/м ³	0	13,7	27,9	42,6	62,3
8	100	τ, мин	0	2	5	10	25
		c_D , моль/м ³	0	28,6	50,0	66,7	83,3
9	90	τ, мин	0	2	5	10	25
		c_D , моль/м ³	0	23,8	42,6	57,9	73,6
10	110	τ, мин	0	2	5	10	25
		c_D , моль/м ³	0	19,8	39	57,6	80,7
11	100	τ, мин	0	2	5	10	30
		c_D , моль/м ³	0	16,7	33,3	50,0	75,0
12	90	τ, мин	0	2	5	10	30
		c_D , моль/м ³	0	13,7	27,9	42,6	65,7
13	100	τ, мин	0	2	5	10	30
		c_D , моль/м ³	0	28,6	50,0	66,7	85,7
14	90	τ, мин	0	2	5	10	30
		c_D , моль/м ³	0	23,8	42,6	57,9	75,9
15	110	τ, мин	0	2	5	10	30
		c_D , моль/м ³	0	19,8	39,0	57,6	84,4
16	100	τ, мин	0	2	5	10	15
		c_D , моль/м ³	0	16,7	33,3	50,0	60,0
17	90	τ, мин	0	2	5	10	15
		c_D , моль/м ³	0	13,7	27,9	42,6	51,7
18	100	τ, мин	0	2	5	10	15
		c_D , моль/м ³	0	28,6	50,0	66,7	75,0
19	90	τ, мин	0	2	5	10	15
		c_D , моль/м ³	0	23,8	42,6	57,9	65,7
20	110	τ, мин	0	2	5	10	15
		c_D , моль/м ³	0	19,8	39,0	57,6	68,5

Критерии получения положительной оценки за решение задачи

В решении задачи обязательно должны содержаться следующие элементы:

- запись интегрального кинетического уравнения реакции второго порядка с равными начальными концентрациями реагентов;
- математическое выражение, связывающее концентрацию продукта с плотностью глубины реакции;
- вычисление текущей концентрации реагента;
- построение графической зависимости в координатах «обратная температура — время»;
- определение углового коэффициента прямой и вычисление константы скорости реакции;
- вычисление времени полупревращения.

Задача 1.6

Для реакции второго порядка $2A \rightarrow B$ с начальной концентрацией исходного вещества $c_{A,0}$ и константой скорости реакции k , приведенными в табл. 1.12, постройте кинетическую кривую продукта реакции, определите по ней скорости реакции в разные моменты времени и постройте графическую зависимость скорости реакции от времени.

Таблица 1.12

Данные для задачи 1.6

Вариант	$c_{A,0}$, моль/м ³	k , мин ⁻¹	Вариант	$c_{A,0}$, моль/м ³	k , мин ⁻¹
1	100	0,08	11	120	0,10
2	95	0,07	12	125	0,10
3	90	0,06	13	100	0,11
4	85	0,07	14	95	0,09
5	80	0,08	15	90	0,08
6	105	0,09	16	85	0,08
7	110	0,10	17	80	0,06
8	115	0,10	18	105	0,07
9	120	0,11	19	110	0,08
10	125	0,12	20	115	0,09

Критерии получения положительной оценки за решение задачи

В решении задачи обязательно должны содержаться следующие элементы:

- запись интегрального кинетического уравнения реакции второго порядка с одним реагентом;
- математическое выражение зависимости текущей концентрации продукта от времени;

- вычисление нескольких значений текущих концентраций продукта реакции и построение кинетической кривой;
- определение нескольких значений скоростей реакции по кинетической кривой;
- построение графика зависимости скорости реакции от времени.

Задача 1.7

Разложение оксида азота (IV) в газовой среде протекает как реакция второго порядка по уравнению $2\text{NO}_2 = 2\text{NO} + \text{O}_2$. При температуре T , К (табл. 1.13) константа скорости реакции равна k , (моль/(л · с)). Определите, какое количество двуокиси азота останется в системе ко времени τ , если его начальная концентрация равна $c_{\text{NO}_2,0}$.

Таблица 1.13

Данные для задачи 1.7

Вариант	Температура, К	Константа скорости, $k \cdot 10^2$, (моль/(л · с))	Время, мин	Концентрация, $c_{\text{NO}_2,0}$, моль/м ³
1	623	1,57	2	100
2	633	2,2	1,5	90
3	643	3,0	3	80
4	648	3,59	2	70
5	653	4,2	1,5	60
6	663	5,8	3	50
7	673	7,73	2	110
8	683	10,6	1,5	120
9	693	13,8	3	130
10	698	15,8	2	140
11	623	1,57	1,5	110
12	633	2,2	3	120
13	643	3,0	2	130
14	648	3,59	1,5	140
15	653	4,2	3	100
16	663	5,8	2	90
17	673	7,73	1,5	80
18	683	10,6	3	70
19	693	13,8	2	60
20	698	15,8	1,5	50

Критерии получения положительной оценки за решение задачи

В решении задачи обязательно должны содержаться следующие элементы:

- интегральное кинетическое уравнение реакции второго порядка с одним реагентом;
- выражение текущей концентрации реагента через начальные концентрации, константа скорости и время реакции;
- перевод всех данных условия к единой системе единиц;
- вычисление текущей концентрации реагента.

Задача 1.8

Для бимолекулярной реакции $A + B \rightarrow D$ постройте кинетические кривые всех участников реакции. Константа скорости реакции и начальные концентрации всех реагентов приведены в табл. 1.14.

Таблица 1.14

Данные для задачи 1.8

Вариант	Константа скорости k , (моль/м ³) ⁻¹ мин ⁻¹	Начальные концентрации, моль/м ³		
		$c_{A,0}$	$c_{B,0}$	$c_{D,0}$
1	0,0005	150	120	20
2	0,0006	150	120	20
3	0,0007	150	120	20
4	0,0005	140	120	10
5	0,0006	140	120	10
6	0,0007	140	120	10
7	0,0005	100	120	20
8	0,0006	100	120	20
9	0,0007	100	120	20
10	0,0005	110	120	10
11	0,0006	110	120	10
12	0,0007	110	120	10
13	0,0004	150	120	20
14	0,0004	140	120	10
15	0,0003	150	120	20
16	0,0003	140	120	10
17	0,0005	90	120	10
18	0,0006	90	120	10
19	0,0007	90	120	10
20	0,0004	90	120	20

Критерии получения положительной оценки за решение задачи

В решении задачи обязательно должны содержаться следующие элементы:

- интегральное кинетическое уравнение реакции второго порядка;
- уравнение кинетической кривой исходных веществ;
- уравнение кинетической кривой продукта реакции;
- пример вычисления значений текущих концентраций;
- графическое изображение кинетических кривых исходных веществ и продукта реакции на одной координатной плоскости.

Задача 1.9

В бимолекулярной реакции омыления сложного эфира щелочью, протекающей при температуре 293 К, начальные концентрации эфира и щелочи равны, соответственно, $c_{эф,0}$ и $c_{щ,0}$, моль/м³ (табл. 1.15). Через время τ (мин) концентрации реагентов стали равны $c_{эф}$ и $c_{щ}$, моль/м³. Определите величину константы скорости данной реакции.

Таблица 1.15

Данные для задачи 1.9

Вариант	Эфир	τ , мин	Концентрации, моль/м ³			
			$c_{эф,0}$	$c_{щ,0}$	$c_{эф}$	$c_{щ}$
1	Этилацетат	20	25	40	11,8	26,8
2	Бутилацетат	10	15	40	7,5	32,5
3	Пропилацетат	20	50	30	26,8	6,8
4	Этилацетат	22	25	40	11,0	26,0
5	Бутилацетат	8	15	40	8,0	33,5
6	Пропилацетат	18	50	30	27,6	7,6
7	Этилацетат	18	25	40	12,6	27,6
8	Пропилацетат	12	50	30	31,2	11,3
9	Пропилацетат	16	50	30	28,6	8,6
10	Этилацетат	15	25	40	13,9	28,9
11	Пропилацетат	14	50	30	29,8	9,8
12	Этилацетат	12	25	40	15,4	30,4
13	Этилацетат	5	25	40	20,1	35,1
14	Пропилацетат	8	50	30	34,8	14,8
15	Бутилацетат	10	15	40	7,5	32,5
16	Этилацетат	10	25	40	16,5	31,5
17	Пропилацетат	10	50	30	32,8	12,8
18	Бутилацетат	8	15	40	8,0	33,5
19	Этилацетат	12	25	40	15,4	30,4
20	Этилацетат	15	25	40	13,9	28,9

Критерии получения положительной оценки за решение задачи

В решении задачи обязательно должны содержаться следующие элементы:

- запись интегрального кинетического уравнения реакции второго порядка для общего случая этой реакции;
- запись балансовых соотношений для всех участников реакции;
- вычисление константы скорости реакции.

Задача 1.10

В бимолекулярной реакции омыления сложного эфира щелочью, протекающей при температуре T_1 , начальные концентрации эфира и щелочи равны, соответственно, $c_{\text{эф},0}$ и $c_{\text{щ},0}$, моль/м³ (табл. 1.16). Через время τ (мин) концентрации реагентов стали равны $c_{\text{эф}}$ и $c_{\text{щ}}$, моль/м³. Если опыт проводить при температуре 293 К, то концентрации реагентов через такой же промежуток времени будут равны $c'_{\text{эф}}$ и $c'_{\text{щ}}$, моль/м³. Определите величины констант скорости данной реакции при обеих температурах и энергию активации.

Таблица 1.16

Данные для задачи 1.10

Вариант	Эфир	τ , мин	Концентрации, моль/м ³ при разных температурах						
			$c_{\text{эф},0}$	$c_{\text{щ},0}$	T_1 , К	$c_{\text{эф}}$	$c_{\text{щ}}$	$c'_{\text{эф}}$	$c'_{\text{щ}}$
1	Этилацетат	20	25	40	273	11,8	26,8	2,4	17,4
2	Бутилацетат	10	15	40	283	7,5	32,5	4,1	29,1
3	Пропилацетат	20	50	30	283	26,8	6,8	22,5	2,5
4	Этилацетат	22	25	40	273	11,0	26,0	2,0	17,0
5	Бутилацетат	8	15	40	283	8,0	33,5	5,2	30,2
6	Пропилацетат	18	50	30	283	27,6	7,6	23,0	3,0
7	Этилацетат	18	25	40	273	12,6	27,6	2,8	17,8
8	Пропилацетат	12	50	30	283	31,2	11,3	25,4	5,4
9	Пропилацетат	16	50	30	283	28,6	8,6	23,7	3,7
10	Этилацетат	5	25	40	273	20,1	35,1	11,2	26,2
11	Пропилацетат	14	50	30	283	29,8	9,8	24,5	4,5
12	Пропилацетат	10	50	30	283	32,8	12,8	26,9	6,9
13	Этилацетат	5	25	40	273	20,1	35,1	11,2	26,2
14	Пропилацетат	8	50	30	283	34,8	14,8	31,5	11,5
15	Бутилацетат	10	15	40	283	7,5	32,5	4,1	29,1
16	Бутилацетат	8	15	40	283	8,0	33,5	5,2	30,2
17	Пропилацетат	10	50	30	283	32,8	12,8	26,9	6,9
18	Бутилацетат	8	15	40	283	8,0	33,5	5,2	30,2
19	Этилацетат	20	25	40	273	11,8	26,8	2,4	17,4
20	Этилацетат	18	25	40	273	12,6	27,6	2,8	17,8

Критерии получения положительной оценки за решение задачи

В решении задачи обязательно должны содержаться следующие элементы:

- запись интегрального кинетического уравнения реакции второго порядка;
- запись балансовых соотношений для всех участников реакции;
- вычисление константы скорости реакции при температуре T_1 ;
- вычисление константы скорости реакции при температуре 293 К;
- запись уравнения Аррениуса в интегральной форме;
- формула для вычисления энергии активации по двум значениям констант скоростей при разных температурах;
- вычисление энергии активации.

Задача 1.11

Реакция разложения ацетальдегида протекает при температуре 660 К в газовой среде и описывается уравнением $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$.

При отсутствии в начальный момент продуктов реакции начальное давление ацетальдегида равно 31 800 Па. Парциальное давление ацетальдегида через время τ , мин равно значению, приведенному в табл. 1.17. Предполагая, что кинетика соответствует первому порядку, определите по этим данным величину константы скорости реакции и постройте график изменения общего давления газовой смеси во времени.

Таблица 1.17

Данные для задачи 1.11

Вариант	Время, мин	Давление, Па	Вариант	Время, мин	Давление, Па
1	16	29 600	12	60	24 397
2	20	29 005	13	64	23 986
3	26	28 204	14	70	23 300
4	31	27 700	15	76	22 634
5	34	27 371	16	80	22 186
6	36	27 098	17	85	21 747
7	40	26 695	18	90	21 316
8	45	26 036	19	94	20 894
9	50	25 520	20	98	20 500
10	53	25 200	21	104	20 075
11	58	24 642	22	110	19 600

Критерии получения положительной оценки за решение задачи

В решении задачи обязательно должны содержаться следующие элементы:

- интегральное кинетическое уравнение реакции первого порядка;

- запись интегрального кинетического уравнения с использованием парциального давления ацетальдегида;
- построение графической зависимости натурального логарифма отношения давлений от времени;
- определение углового коэффициента прямой и вычисление константы скорости реакции;
- запись балансовых соотношений между текущими концентрациями всех участников реакции и плотностью глубины реакции;
- составление математического выражения общего давления в системе по закону Дальтона;
- вычисление нескольких значений общего давления в разные времена;
- графическое изображение зависимости общего давления в системе от времени.

Задача 1.12

В системе протекает газовая реакция разложения ацетона



Константа скорости реакции равна $2,6 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$. В табл. 1.18 приведено начальное давление в системе (считается, что продуктов реакции в этот момент нет). Рассчитайте, каким будет общее давление в системе через время τ , указанное в табл. 1.18.

Таблица 1.18

Данные для задачи 1.12

Вариант	Время, мин	Давление, Па	Вариант	Время, мин	Давление, Па
1	20	$1 \cdot 10^5$	12	60	$1 \cdot 10^5$
2	30	90 000	13	60	54 000
3	35	87 000	14	70	68 000
4	40	89 000	15	80	92 000
5	45	65 000	16	80	59 000
6	50	54 000	17	50	63 000
7	55	68 000	18	75	90 000
8	45	92 000	19	90	87 000
9	50	59 000	20	100	89 000
10	60	63 000	21	100	65 000
11	65	84 000	22	110	54 000

Критерии получения положительной оценки за решение задачи

В решении задачи обязательно должны содержаться следующие элементы:

- интегральное кинетическое уравнение реакции первого порядка;

- запись интегрального кинетического уравнения с использованием текущего парциального давления ацетона;
- запись балансовых соотношений между текущими концентрациями всех участников реакции и плотностью глубины реакции;
- составление математического выражения общего давления в системе по закону Дальтона;
- выражение парциального давления ацетона через общее давление в системе;
- вычисление общего давления в системе в указанное время.

Задача 1.12

Для реакции, протекающей в газовой фазе при постоянном объеме, согласно стехиометрическому уравнению, известна величина общего давления газовой смеси в начальный момент (считается, что продуктов реакции в этот момент нет) и в некоторое время (табл. 1.19). Полагая, что реакция описывается уравнением первого порядка, выразите константу скорости реакции через общее давление и рассчитайте ее величину.

Таблица 1.19

Данные для задачи 1.12

Вариант	Реакция	Показатели		
		Начальное давление смеси, Па	Текущее давление смеси, Па	Время, мин
1	$\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 + \text{CO}$	41 490	54 390	6,5
2	$\text{CH}_3\text{OCH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{CO}$	20 000	14 500	1,0
3	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$	15 000	20 700	40,0
4	$(\text{C}_5\text{H}_6)_2 \rightarrow 2\text{C}_5\text{H}_6$	15 400	22 800	0,5
5	$\text{CH}_3\text{NH}_2 \rightarrow \text{HCN} + 2\text{H}_2$	35 700	61 500	3,0
6	$\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 + \text{CO}$	41 490	65 050	13,0
7	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$	15 000	22 800	60,0
8	$(\text{C}_5\text{H}_6)_2 \rightarrow 2\text{C}_5\text{H}_6$	15 400	25 700	1,0
9	$\text{CH}_3\text{OCH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{CO}$	20 000	15 800	2,0
10	$\text{CH}_3\text{NH}_2 \rightarrow \text{HCN} + 2\text{H}_2$	35 700	67 700	4,0
11	$\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 + \text{CO}$	41 490	74 910	19,9
12	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$	15 000	24 300	80,0
13	$(\text{C}_5\text{H}_6)_2 \rightarrow 2\text{C}_5\text{H}_6$	15 400	27 200	1,5
14	$\text{CH}_3\text{NH}_2 \rightarrow \text{HCN} + 2\text{H}_2$	35 700	73 500	5,0
15	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$	15 000	25 600	100,0

Вариант	Реакция	Показатели		
		Начальное давление смеси, Па	Текущее давление смеси, Па	Время, мин
16	$\text{CH}_3\text{OCH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{CO}$	20 000	16 800	3,0
17	$(\text{C}_5\text{H}_6)_2 \rightarrow 2\text{C}_5\text{H}_6$	15 400	28 100	2,0
18	$\text{CH}_3\text{NH}_2 \rightarrow \text{HCN} + 2\text{H}_2$	35 700	78 000	6,0
19	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$	15 000	26 500	120,0
20	$\text{CH}_3\text{OCH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{CO}$	20 000	17 600	4,0

Критерии получения положительной оценки за решение задачи

В решении задачи обязательно должны содержаться следующие элементы:

- интегральное кинетическое уравнение реакции первого порядка;
- запись балансовых соотношений между текущими концентрациями всех участников реакции и плотностью глубины реакции;
- составление математического выражения общего давления в системе по закону Дальтона;
- выражение из общего давления парциального давления реагента;
- запись интегрального кинетического уравнения с общим давлением газовой смеси в указанный момент времени;
- вычисление константы скорости реакции.

Задача 1.13

Для реакции, протекающей в газовой фазе при постоянном объеме, согласно стехиометрическому уравнению, дана зависимость общего давления газовой смеси от времени (табл. 1.20). Полагая, что реакция описывается уравнением первого порядка, выразите константу скорости реакции через общее давление и рассчитайте ее величину для каждого значения времени. Определите константу скорости реакции по графику, построенному в соответствующих координатах, и сравните полученные значения.

Таблица 1.20

Данные для задачи 1.13

Вариант	Реакция	Данные эксперимента					
		τ , мин	0	5	10	15	20
1	$A \rightarrow B + C + D$	p , Па	40 000	49 800	58 360	65 870	72 470
		τ , мин	0	5	10	15	20
2	$A \rightarrow B + C$	p , Па	41 000	46 189	50 710	54 660	58 115
		τ , мин	0	5	10	15	20

Продолжение табл. 1.20

Вариант	Реакция	Данные эксперимента					
		τ , мин	0	5	10	15	20
3	$A \rightarrow 0,5B + C$	p , Па	42 000	44 475	46 650	48 573	50 270
		τ , мин	0	5	10	15	20
4	$A \rightarrow 0,5B + 2C$	p , Па	40 000	48 880	56 440	62 880	68 370
		τ , мин	0	5	10	15	20
5	$A \rightarrow 0,5B + 1,5C$	p , Па	44 000	50 504	56 048	60 770	64 800
		τ , мин	0	5	10	15	20
6	$A \rightarrow B + C + D$	p , Па	41 500	52 380	62 860	69 998	77 118
		τ , мин	0	5	10	15	20
7	$A \rightarrow B + C$	p , Па	41 000	46 900	51 940	56 250	59 950
		τ , мин	0	5	10	15	20
8	$A \rightarrow 0,5B + C$	p , Па	42 000	44 750	47 135	49 200	51 000
		τ , мин	0	5	10	15	20
9	$A \rightarrow 0,5B + 2C$	p , Па	40 000	45 720	50 890	55 560	59 790
		τ , мин	0	5	10	15	20
10	$A \rightarrow 0,5B + 2C$	p , Па	44 000	49 550	54 410	58 650	62 360
		τ , мин	0	5	10	15	20
11	$A \rightarrow B + C + D$	p , Па	41 000	52 100	61 670	69 950	77 110
		τ , мин	0	5	10	15	20
12	$A \rightarrow B + C + D$	p , Па	40 500	50 743	59 680	67 486	743 607
		τ , мин	0	5	10	15	20
13	$A \rightarrow B + 0,5C$	p , Па	41 000	43 500	45 700	47 625	49 316
		τ , мин	0	5	10	15	20
14	$A \rightarrow 0,5B + 2C$	p , Па	41 000	66 150	70 260	73 910	77 140
		τ , мин	0	5	10	15	20
15	$A \rightarrow 1,5B + 0,5C$	p , Па	43 000	48 616	53 500	57 746	61 440
		τ , мин	0	5	10	15	20
16	$A \rightarrow B + C + D$	p , Па	41 700	53 346	63 340	71 943	79 348
		τ , мин	0	5	10	15	20
17	$A \rightarrow B + C + D$	p , Па	41 700	52 260	61 460	69 490	76 520
		τ , мин	0	5	10	15	20
18	$A \rightarrow 0,5B + C$	p , Па	41 000	43 770	46 166	48 235	50 026
		τ , мин	0	5	10	15	20
19	$A \rightarrow 0,5B + 2C$	p , Па	41 000	65 604	69 280	72 590	75 574
		τ , мин	0	5	10	15	20

Вариант	Реакция	Данные эксперимента					
		τ , мин	0	5	10	15	20
20	$A \rightarrow 0,5B + C$	p , Па	41 000	66 150	70 260	73 910	77 140

Критерии получения положительной оценки за решение задачи

В решении задачи обязательно должны содержаться следующие элементы:

- интегральное кинетическое уравнение реакции первого порядка;
- запись балансовых соотношений между текущими концентрациями всех участников реакции и плотностью глубины реакции;
- составление математического выражения общего давления в системе по закону Дальтона;
- выражение из общего давления парциального давления реагента;
- запись интегрального кинетического уравнения с общим давлением газовой смеси в указанный момент времени;
- построение графика в координатах «натуральный логарифм отношения давлений — время» и определение углового коэффициента прямой;
- вычисление константы скорости реакции.

Задача 1.14

В газовой системе протекает реакция, стехиометрическое уравнение которой приведено в табл. 1.21. Установлено, что это реакция описывается кинетическим уравнением второго порядка. Имеются данные об изменении общего давления смеси (p) по времени (τ). Определите константу скорости реакции, если в начальный момент времени продуктов реакции в системе нет, а температура равна 350 К.

Таблица 1.21

Данные для задачи 1.14

Вариант	Реакция	Данные эксперимента					
		τ , мин	0	5	10	20	40
1	$A \rightarrow B + C$	$p \cdot 10^{-3}$, Па	100	163,2	177,5	187,3	193,2
		τ , мин	0	5	10	20	40
2	$A \rightarrow 2B + C$	$p \cdot 10^{-3}$, Па	100	226,4	254,9	274,6	286,4
		τ , мин	0	5	10	20	40
3	$A \rightarrow 0,5B$	$p \cdot 10^{-3}$, Па	100	68,4	61,3	56,4	53,4
		τ , мин	0	5	10	20	40
4	$A \rightarrow 0,5B + C$	$p \cdot 10^{-3}$, Па	100	131,6	138,7	143,6	146,6
		τ , мин	0	5	10	20	40

Вариант	Реакция	Данные эксперимента					
		τ , мин	0	5	10	20	40
5	$A \rightarrow B + C + D$	$p \cdot 10^{-3}$, Па	100	274,6	286,4	192,9	296,4
		τ , мин	0	5	10	20	40
6	$A \rightarrow B + C$	$p \cdot 10^{-3}$, Па	100	177,5	187,3	193,2	196,5
		τ , мин	0	5	10	20	40
7	$A \rightarrow 2B + C$	$p \cdot 10^{-3}$, Па	100	254,9	274,6	286,4	292,9
		τ , мин	0	5	10	20	40
8	$A \rightarrow 0,5B$	$p \cdot 10^{-3}$, Па	100	61,3	56,4	53,4	51,75
		τ , мин	0	5	10	20	40
9	$A \rightarrow 0,5B + C$	$p \cdot 10^{-3}$, Па	100	138,7	143,6	146,6	148,2
		τ , мин	0	5	10	20	40
10	$A \rightarrow B + C + D$	$p \cdot 10^{-3}$, Па	100	267,5	282,3	290,7	295,3
		τ , мин	0	5	10	20	40
11	$A \rightarrow B + C$	$p \cdot 10^{-3}$, Па	100	187,3	193,2	196,5	198,2
		τ , мин	0	5	10	20	40
12	$A \rightarrow 2B + C$	$p \cdot 10^{-3}$, Па	100	226,4	254,9	274,6	286,4
		τ , мин	0	5	10	20	40
13	$A \rightarrow 0,5B$	$p \cdot 10^{-3}$, Па	100	58,1	54,4	52,5	51,2
		τ , мин	0	5	10	20	40
14	$A \rightarrow 0,5B + C$	$p \cdot 10^{-3}$, Па	100	141,9	145,6	147,7	148,8
		τ , мин	0	5	10	20	40
15	$A \rightarrow B + C + D$	$p \cdot 10^{-3}$, Па	100	254,9	274,6	286,4	292,9
		τ , мин	0	5	10	20	40
16	$A \rightarrow B + C$	$p \cdot 10^{-3}$, Па	100	183,7	191,1	195,4	197,6
		τ , мин	0	5	10	20	40
17	$A \rightarrow 2B + C$	$p \cdot 10^{-3}$, Па	100	274,6	286,4	192,9	296,4
		τ , мин	0	5	10	20	40
18	$A \rightarrow 0,5B$	$p \cdot 10^{-3}$, Па	100	56,4	53,4	51,8	50,9
		τ , мин	0	5	10	20	40
19	$A \rightarrow 0,5B + C$	$p \cdot 10^{-3}$, Па	100	143,6	146,6	148,2	149,1
		τ , мин	0	5	10	20	40
20	$A \rightarrow B + C + D$	$p \cdot 10^{-3}$, Па	100	267,5	282,3	290,7	295,3
		τ , мин	0	5	10	20	40

Критерии получения положительной оценки за решение задачи

В решении задачи обязательно должны содержаться следующие элементы:

- интегральное кинетическое уравнение реакции второго порядка с одним реагентом;
- запись балансовых соотношений между текущими концентрациями всех участников реакции и плотностью глубины реакции;
- составление математического выражения общего давления в системе по закону Дальтона;
- выражение из общего давления парциального давления реагента;
- запись интегрального кинетического уравнения с общим давлением газовой смеси в указанный момент времени при указанной температуре;
- построение графика в координатах «обратная концентрация — время» и определение углового коэффициента зависимости;
- вычисление константы скорости реакции.

Задача 1.15

Известно общее давление в системе p_τ через время τ от начала газовой реакции первого порядка $A \rightarrow 2B$ (табл. 1.22). Начальное давление 1 атм, продуктов реакции в начальный момент времени нет. Постройте графическую зависимость общего давления в системе от времени в диапазоне от 0 до 1 часа.

Таблица 1.22

Данные для задачи 1.15

Вариант	p_τ , атм	τ , мин	Вариант	p_τ , атм	τ , мин
1	1,05	10	11	1,22	25
2	1,07	15	12	1,14	30
3	1,10	20	13	1,30	35
4	1,12	25	14	1,33	40
5	1,26	30	15	1,39	10
6	1,16	35	16	1,63	20
7	1,18	40	17	1,71	25
8	1,10	10	18	1,78	30
9	1,14	15	19	1,83	35
10	1,18	20	20	1,86	40

Критерии получения положительной оценки за решение задачи

В решении задачи обязательно должны содержаться следующие элементы:

- интегральное кинетическое уравнение реакции первого порядка;
- запись балансовых соотношений между текущими концентрациями всех участников реакции и плотностью глубины реакции;

- составление математического выражения общего давления в системе по закону Дальтона;
- выражение из общего давления парциального давления реагента;
- запись интегрального кинетического уравнения с общим давлением газовой смеси в указанный момент времени при указанной температуре;
- вычисление константы скорости реакции;
- вычисление нескольких значений общего давления в системе с учетом найденной константы скорости по интегральному кинетическому уравнению при произвольно заданном времени;
- построение зависимости общего давления в системе от времени.

Задача 1.16

Для газовой реакции второго порядка $2A \rightarrow B$, протекающей при температуре T и начальном давлении 1 атм (продуктов реакции в начальный момент нет), известно общее давление p_τ во время τ (табл. 1.23). Какое общее давление будет наблюдаться в системе через час от начала протекания реакции?

Таблица 1.23

Данные для задачи 1.16

Вариант	p_τ , атм	τ , мин	Вариант	p_τ , атм	τ , мин
1	0,769	5	11	0,511	25
2	0,639	15	12	0,509	30
3	0,613	20	13	0,508	35
4	0,594	25	14	0,507	40
5	0,581	30	15	0,671	5
6	0,571	35	16	0,558	20
7	0,564	40	17	0,547	25
8	0,549	5	18	0,540	30
9	0,518	15	19	0,535	35
10	0,513	20	20	0,531	40

Критерии получения положительной оценки за решение задачи

В решении задачи обязательно должны содержаться следующие элементы:

- интегральное кинетическое уравнение реакции второго порядка с одним реагентом;
- запись балансовых соотношений между текущими концентрациями всех участников реакции и плотностью глубины реакции;
- составление математического выражения общего давления в системе по закону Дальтона;
- выражение из общего давления парциального давления реагента;

- запись интегрального кинетического уравнения с общим давлением газовой смеси в указанный момент времени при указанной температуре;
- вычисление константы скорости реакции;
- вычисление общего давления в системе с использованием найденного значения константы скорости.

Задача 1.17

Для гомогенной реакции с неизвестным порядком реакции по реагенту А имеются данные по зависимости концентрации вещества А (c_A , моль/м³) от времени (τ , мин) в условиях постоянства всех остальных параметров процесса (температура, концентрации остальных веществ) (табл. 1.24). Постройте кинетическую кривую для вещества А. Используя интегральный графический метод, определите, к какому порядку (первому или второму) относится данная реакция, и укажите величину константы скорости реакции.

Таблица 1.24

Данные для задачи 1.17

Вариант	Данные эксперимента											
	τ , мин	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200
1	c_A , моль/м ³	992,0	620,0	395,0	247,0	156,0	99,0	60,0	39,6	25,0	15,8	10,0
	τ , мин	0	10	30	50	70	90	110	130	150	170	190
2	c_A , моль/м ³	898,0	679,0	424,0	268,0	167,0	105,0	67,0	40,0	26,0	16,4	10,0
	τ , мин	0	20	40	60	80	100	120	140	180	200	220
3	c_A , моль/м ³	312	222	167	134	114	97	86	77	63	58	53
	τ , мин	0	10	30	50	70	90	110	130	150	170	190
4	c_A , моль/м ³	796,0	602,0	380,0	235,0	148,0	91,0	57,0	36,0	22,0	13,8	8,7
	τ , мин	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200
5	c_A , моль/м ³	620,0	376,0	233,0	144,0	89,0	55,0	35,0	21,0	12,9	8,2	5,0
	τ , мин	0	10	30	50	70	90	110	130	150	170	190
6	c_A , моль/м ³	699,0	545,0	337,0	208,0	129,0	79,0	49,0	31,0	19,0	12,0	7,4
	τ , мин	0	20	40	60	80	100	120	140	160	200	240
7	c_A , моль/м ³	312,0	222,0	167,0	134,0	114,0	97,0	86,0	77,0	69,0	57,5	50,4
	τ , мин	0	10	30	50	70	90	110	130	150	170	190
8	c_A , моль/м ³	992,0	773,0	493,0	308,0	196,0	124,0	78,0	50,0	31,5	20,0	12,5
	τ , мин	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180	220
9	c_A , моль/м ³	500,0	312,0	238,0	189,0	156,0	133,0	115,0	103,0	93,0	83,3	71,4
	τ , мин	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200
10	c_A , моль/м ³	699,0	424,0	265,0	164,0	101,0	63,0	39,0	24,5	15,0	9,4	6,0

Вариант	Данные эксперимента											
	τ , мин	0	20	40	60	80	100	120	140	160	200	240
11	c_A , моль/м ³	500,0	312,0	238,0	189,0	156,0	133,0	115,0	103,0	93,0	77,0	66,7
	τ , мин	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180	220
12	c_A , моль/м ³	500,0	345,0	270,0	222,0	189,0	161,0	143,0	125,0	114,0	105,0	89,3
	τ , мин	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200
13	c_A , моль/м ³	898	539	340	213	133	83	52	33	20	13	8
	τ , мин	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200
14	c_A , моль/м ³	796	478	299	185	116	72	45	28	18	11	7
	τ , мин	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180	220
15	c_A , моль/м ³	10000	526	385	286	233	200	167	143	128	118	97
	τ , мин	0	20	40	60	80	100	120	140	180	200	240
16	c_A , моль/м ³	500	345	270	222	189	161	143	125	105	96	82
	τ , мин	0	20	40	60	80	100	120	140	160	200	240
17	c_A , моль/м ³	1000	526	385	286	233	200	167	143	128	105	90
	τ , мин	0	10	30	50	70	90	110	130	150	170	190
18	c_A , моль/м ³	602,0	478,0	293,0	181,0	113,0	69,0	43,0	26,6	16,4	10,0	6,2
	τ , мин	0	20	40	60	80	100	120	140	160	200	220
19	c_A , моль/м ³	1000	625	500	417	345	294	256	232	213	179	164
	τ , мин	0	20	40	60	80	100	120	140	180	200	240
20	c_A , моль/м ³	1000	625	500	417	345	294	256	232	192	179	152

Критерии получения положительной оценки за решение задачи

В решении задачи обязательно должны содержаться следующие элементы:

- график с зависимостью текущей концентрации от времени;
- данные для анаморфоз кинетической кривой в предположении о первом и втором порядках реакции;
- графики анаморфоз кинетической кривой в координатах «натуральный логарифм концентрации; время» и «обратная концентрация; время»;
- анализ графических зависимостей и вывод о порядке реакции;
- интегральное кинетическое уравнение соответствующего порядка;
- вычисление константы скорости реакции.

Задача 1.18

Для гомогенной реакции $A + B + C \rightarrow D$ дана зависимость концентрации вещества А (c_A , моль/м³) от времени (τ , мин) при начальных концентраци-

ях В и С, значительно превышающих начальную концентрацию вещества А (табл. 1.25). Постройте кинетическую кривую для вещества А и определите по ней дифференциальным графическим методом частный порядок реакции по веществу А и эффективную константу скорости реакции.

Таблица 1.25

Данные для задачи 1.18

Вариант	Данные эксперимента								
	τ , мин	0	10	20	30	40	50	60	87
1	C_A , моль/м ³	235	188	144	103	70	43	25	1
	τ , мин	0	10	20	30	40	50	60	70
2	C_A , моль/м ³	245	185	129	78	44	22	9	2
	τ , мин	0	10	20	30	40	50	75	86
3	C_A , моль/м ³	200	165	130	100	73	52	15	3
	τ , мин	0	10	20	25	30	40	50	–
4	C_A , моль/м ³	240	138	62	40	25	7	1	–
	τ , мин	0	10	20	25	30	40	50	60
5	C_A , моль/м ³	250	160	95	69	50	27	9	1
	τ , мин	0	10	20	30	40	50	60	70
6	C_A , моль/м ³	220	174	130	92	61	36	16	5
	τ , мин	0	10	20	30	40	50	64	–
7	C_A , моль/м ³	190	130	82	46	24	10	1	–
	τ , мин	0	10	20	30	40	50	60	86
8	C_A , моль/м ³	200	165	130	100	73	52	34	3
	τ , мин	0	10	20	30	40	50	60	70
9	C_A , моль/м ³	180	134	94	64	40	22	8	1
	τ , мин	0	10	20	25	30	40	50	–
10	C_A , моль/м ³	230	130	60	40	24	6	1	–

Вариант	Данные эксперимента								
	τ , мин	0	10	20	30	40	50	60	70
11	c_A , моль/м ³	200	155	110	75	50	27	15	4
	τ , мин	0	10	20	25	30	40	50	62
12	c_A , моль/м ³	240	160	90	66,5	44	23	9	1
	τ , мин	0	10	20	30	40	50	59	–
13	c_A , моль/м ³	180	118	73	41	20	8	2	–
	τ , мин	0	10	20	25	30	40	50	57
14	c_A , моль/м ³	200	116	64	45	32	15	4	1
	τ , мин	0	10	20	25	30	40	50	–
15	c_A , моль/м ³	200	100	46	28	16	3	1	–
	τ , мин	0	10	20	25	30	40	50	–
16	c_A , моль/м ³	200	100	46	28	16	3	1	–
	τ , мин	0	10	20	30	40	50	60	80
17	c_A , моль/м ³	230	196	162	128	98	72	50	12
	τ , мин	0	10	20	30	40	50	60	67
18	c_A , моль/м ³	210	148	95	57	30	14	5	1
	τ , мин	0	10	20	30	40	50	60	75
19	c_A , моль/м ³	210	175	140	109	80	58	40	18
	τ , мин	0	10	20	25	30	40	50	–
20	c_A , моль/м ³	190	94	40	24,5	15	3,3	1	–

Критерии получения положительной оценки за решение задачи

В решении задачи обязательно должны содержаться следующие элементы:

- обоснование возможности определения частного порядка реакции по веществу А;
- график с зависимостью текущей концентрации А от времени;

- графические построения для определения нескольких значений скоростей реакции по кинетической кривой;
- перевод данных в формат «натуральный логарифм скорости — натуральный логарифм концентрации»;
- графические зависимости экспериментальных данных в координатах «натуральный логарифм скорости — натуральный логарифм концентрации»;
- определение углового коэффициента прямой и вычисление частного порядка реакции по веществу А;
- вычисление эффективной константы скорости реакции.

Задача 1.19

Для гомогенной реакции $A \rightarrow$ продукты имеются данные о зависимостях начальной концентрации вещества А (c_A) от времени τ при нескольких различных начальных концентрациях А (табл. 1.26). Постройте кинетические кривые. Определите по ним начальную скорость и порядок реакции, используя дифференциальный метод.

Таблица 1.26

Данные для задачи 1.19

Вариант	Показатели								
	τ , мин	0	2	4	6	8	13	20	30
1	c_A , моль/м ³	25	23,4	21,8	20,3	18,9	15,6	11,6	7,1
		50	47,5	45,1	42,8	40,6	35,3	28,6	20,4
		70	67,0	64,0	61,2	58,4	51,7	43,2	32,6
		90	86,5	83,0	79,7	76,4	68,6	58,4	45,6
2	c_A , моль/м ³	15	13,8	12,7	11,6	10,6	8,3	5,6	2,8
		35	33,0	31,1	29,2	27,5	23,3	18,1	12,1
		50	47,5	45,1	42,8	40,6	35,3	28,6	20,4
		70	67,0	64,0	61,2	58,4	51,7	43,2	32,6
3	c_A , моль/м ³	10	9,2	8,4	7,7	7,1	5,9	4,6	3,4
		20	17,8	15,9	14,3	12,9	10,2	7,5	5,2
		40	34,3	29,7	26,0	22,8	17,0	11,8	7,6
		60	50,2	42,5	36,3	31,4	22,5	15,0	9,3
4	c_A , моль/м ³	10	8,9	7,9	7,0	6,1	4,3	2,3	0,6
		30	27,9	25,9	24,0	22,1	17,9	12,9	7,3
		50	47,1	44,4	41,7	39,1	33,1	25,7	16,9
		70	66,5	63,1	59,7	56,6	49,0	39,5	28,0

Продолжение табл. 1.26

Вариант	Показатели								
	τ , мин	0	2	4	6	8	13	20	30
5	c_A , моль/м ³	30	28,5	27,0	25,6	24,2	20,9	16,6	11,4
		40	38,3	36,5	34,9	33,2	29,3	24,3	17,9
		70	67,7	65,4	63,2	60,9	55,6	48,5	39,3
		90	87,4	84,8	82,2	79,7	73,6	65,4	54,6
6	c_A , моль/м ³	20	18,8	17,6	16,4	15,3	12,7	9,4	5,6
		40	38,3	36,5	34,9	33,2	29,3	24,3	17,9
		50	48,0	46,1	44,2	42,4	38,0	32,2	24,7
		70	67,7	65,4	63,2	60,9	55,6	48,5	39,3
7	c_A , моль/м ³	40	37,4	34,9	32,4	30,1	24,6	17,9	10,1
		60	56,8	53,7	50,6	47,7	40,7	31,9	21,1
		80	76,3	72,7	69,1	65,7	57,5	46,8	33,6
		100	95,8	91,8	87,8	83,9	74,6	62,4	46,9
8	c_A , моль/м ³	30	27,7	25,6	23,5	21,5	16,9	11,4	5,4
		40	37,4	34,9	32,4	30,1	24,6	17,9	10,1
		50	47,1	44,2	41,5	38,8	32,6	24,7	15,4
		60	56,8	53,7	50,6	47,7	40,7	31,9	21,1
9	c_A , моль/м ³	15	12,9	11,1	9,5	8,1	5,3	2,7	0,9
		25	21,9	19,1	16,6	14,4	9,8	5,5	2,0
		35	30,9	27,2	23,9	20,9	14,7	8,6	3,5
		50	44,5	39,6	35,1	31,0	22,4	13,7	6,1
10	c_A , моль/м ³	35	30,9	27,2	23,9	20,9	14,7	8,6	3,5
		50	44,5	39,6	35,1	31,0	22,4	13,7	6,1
		60	53,7	47,9	42,6	37,8	27,7	17,3	8,1
		75	67,4	60,5	54,1	48,3	35,9	23,0	11,2
11	c_A , моль/м ³	10	9,1	8,3	7,4	6,9	5,6	4,2	2,9
		30	26,7	23,8	21,3	19,1	14,7	10,4	6,6
		50	43,9	38,7	34,2	30,4	22,8	15,6	9,5
		70	61,0	53,3	46,7	41,1	30,3	20,3	12,1

Продолжение табл. 1.26

Вариант	Показатели								
	τ, МИН	0	2	4	6	8	13	20	30
12	c_A , МОЛЬ/М ³	10	9,1	8,3	7,5	6,9	5,5	4,2	2,9
		20	17,7	15,8	14,1	12,7	9,8	7,0	4,6
		30	26,2	23,0	20,3	18,0	13,5	9,4	6,0
		50	42,7	36,7	31,8	27,7	20,1	13,4	8,1
		τ, МИН	0	2	4	6	8	13	20
13	c_A , МОЛЬ/М ³	30	28,5	27,0	25,6	24,2	20,9	16,6	11,4
		50	48,0	46,1	44,2	42,4	38,0	32,2	24,7
		70	67,7	65,4	63,2	60,9	55,6	48,5	39,3
		90	87,4	84,8	82,2	79,7	73,6	65,4	54,6
14	c_A , МОЛЬ/М ³	30	26,2	23,0	20,3	18,0	13,5	9,4	6,0
		50	42,7	36,7	31,8	27,7	20,1	13,4	8,1
		70	28,8	49,8	42,6	36,6	25,8	16,7	9,8
		90	74,6	62,5	52,8	45,0	31,1	19,7	11,2
15	c_A , МОЛЬ/М ³	15	13,9	12,9	12,0	11,2	9,5	7,7	6,0
		30	26,6	23,8	21,5	19,5	15,6	11,9	8,7
		45	38,7	33,8	29,7	26,4	20,3	14,9	10,4
		70	57,7	48,5	41,5	36,0	26,3	18,4	12,3
16	c_A , МОЛЬ/М ³	30	27,7	25,4	23,3	21,4	17,0	11,9	6,7
		50	46,6	43,4	40,3	37,4	30,8	23,0	14,4
		60	56,2	52,5	49,0	45,7	38,0	28,9	18,7
		90	84,9	80,0	75,3	70,7	60,3	47,6	32,8
17	c_A , МОЛЬ/М ³	30	27,7	25,4	23,3	21,4	17,0	11,9	6,7
		40	37,1	34,4	31,8	29,3	23,8	17,3	10,4
		60	56,2	52,5	49,0	45,7	38,0	28,9	18,7
		80	75,3	70,8	66,5	62,3	52,8	41,2	27,9
18	c_A , МОЛЬ/М ³	20	18,4	16,8	15,3	13,9	10,8	7,1	3,4
		50	47,1	44,4	41,7	39,1	33,1	25,7	16,9
		70	66,5	63,1	59,7	56,5	49,0	39,5	28,0
		90	85,9	81,9	78,0	74,3	65,3	53,9	39,9

Вариант	Показатели								
	τ , мин	0	2	4	6	8	13	20	30
19	c_A , моль/м ³	5	4,6	4,3	4,0	3,7	3,0	2,2	1,3
		15	14,2	13,5	12,7	12,0	10,4	8,4	6,0
		25	13,9	22,8	21,7	20,7	18,3	15,3	11,6
		40	38,4	36,9	35,4	34,0	30,6	26,2	20,8
		τ , мин	0	2	4	6	8	13	20
20	c_A , моль/м ³	25	23,9	22,8	21,7	20,7	18,3	15,3	11,6
		40	38,4	36,9	35,4	34,0	30,6	26,2	20,8
		50	48,0	46,4	44,7	43,0	38,9	33,7	27,2
		70	67,7	65,4	63,2	61,0	55,9	49,2	40,6
		τ , мин	0	2	4	6	8	13	20

Критерии получения положительной оценки за решение задачи

В решении задачи обязательно должны содержаться следующие элементы:

- графики с зависимостью текущей концентрации A от времени;
- графические построения для определения начальных скоростей реакции по кинетическим кривым;
- перевод данных в формат «натуральный логарифм начальной скорости; натуральный логарифм концентрации» и построение графика;
- определение углового коэффициента прямой и вычисление частного порядка реакции по веществу A .

Задача 1.20

При начальных концентрациях участников реакции, моль/л $c_{A,0} = 50$, $c_{B,0} = 50$, $c_{C,0} = 0$ начальная скорость сложной реакции $A + B = C$ равна 4 моль/(м³ · мин). Начальные скорости реакции при других начальных концентрациях реагентов приведены в табл. 1.27. Определите по этим данным частные порядки реакции по реагентам A и B .

Таблица 1.27

Данные для задачи 1.20

Вариант	$c'_{A,0}$ моль/м ³	$c'_{B,0}$ моль/м ³	w'_{0} моль/(м ³ · мин)	$c''_{A,0}$ моль/м ³	$c''_{B,0}$ моль/м ³	w''_{0} моль/(м ³ · мин)
1	50,0	27,5	1,2	20,3	50,0	1,63
2	15,1	50,0	1,2	50,0	16,7	0,44
3	8,26	50,0	0,66	50,0	12,0	4,0
4	20,0	50,0	4,0	50,0	30,3	1,47
5	50,0	9,13	0,73	37,5	50,0	1,2

Вариант	$c'_{A,0}$ моль/м ³	$c'_{B,0}$ моль/м ³	w'_0 моль/(м ³ · мин)	$c''_{A,0}$ моль/м ³	$c''_{B,0}$ моль/м ³	w''_0 моль/(м ³ · мин)
6	11,2	50,0	0,89	50,0	20,3	0,66
7	12,3	50,0	1,0	50,0	40,0	4,00
8	25,0	50,0	4,0	50,0	33,6	1,80
9	22,5	50,0	1,8	50,0	10,0	4,00
10	50,0	9,13	0,73	12,3	50,0	0,24
11	22,5	50,0	1,8	50,0	25,0	0,99
12	15,1	50,0	1,2	50,0	5,0	4,00
13	5,0	50,0	4,0	50,0	13,6	0,30
14	50,0	15,0	0,36	10,0	50,0	0,81
15	16,6	50,0	1,33	50,0	15,0	4,00
16	10,0	50,0	5,0	50,0	25,0	0,99
17	50,0	12,3	0,24	8,26	50,0	0,66
18	12,3	50,0	0,24	50,0	25,0	4,00
19	50,0	22,0	0,81	15,0	50,0	1,20
20	50,0	16,7	0,44	13,6	50,0	1,09

Критерии получения положительной оценки за решение задачи

В решении задачи обязательно должны содержаться следующие элементы:

- основной постулат химической кинетики для реакции в общем виде;
- постулат, записанный для опыта с данными из условия задачи c_k ;
- постулат, записанный для опыта с данными c'_k ;
- постулат, записанный для опыта с данными c''_k ;
- логарифмирование отношений скоростей w_0 / w'_0 и w_0 / w''_0 и определение частных порядков реакции по компонентам.

Задача 1.21

Известны значения времен полупревращения $\tau_{1/2}$ в реакции, указанной в табл. 1.28, при двух различных начальных давлениях исходного вещества p_0 и p'_0 . Полагая, что в начальный момент в системе не было продуктов реакции, определите частный порядок реакции по исходному веществу методом Оствальда — Нойеса и величину константы скорости реакции.

Критерии получения положительной оценки за решение задачи

В решении задачи обязательно должны содержаться следующие элементы:

- основной постулат химической кинетики для реакции в общем виде;
- теоретическая основа метода Оствальда — Нойеса;
- вычисление частного порядка реакции методом полупревращения.

Данные для задачи 1.21

Вариант	Реакция	Показатели			
		p_0 , Па	$\tau_{1/2}$, с	p'_0 , Па	$\tau'_{1/2}$, с
1	$2A \rightarrow B + 3C$	3 330	900	5 330	1 620
2	$A \rightarrow 2B$	30 400	24,7	25 300	35,6
3	$A \rightarrow 2B$	15 200	98,7	25 300	35,6
4	$A \rightarrow 2B$	30 400	24,7	15 200	98,7
5	$2A \rightarrow B + 3C$	3 330	900	10 660	3 360
6	$A \rightarrow B + 2C$	106 600	13,9	53 300	19,0
7	$2A \rightarrow B + 3C$	5 330	1 620	18 630	7 500
8	$A \rightarrow 2B$	30 400	24,7	20 300	55,3
9	$2A \rightarrow B + 3C$	3 330	900	18 630	7 500
10	$A \rightarrow 2B$	30 400	24,7	10 100	223,5
11	$A \rightarrow B + 2C$	106 600	13,9	53 300	19,0
12	$2A \rightarrow B + 3C$	10 660	3,36	18 630	7 500
13	$2A \rightarrow B + 3C$	3 330	900	33 000	10 800
14	$A \rightarrow 2B$	25 300	35,6	10 100	223,5
15	$2A \rightarrow B + 3C$	5 330	1 620	33 000	10 800
16	$A \rightarrow 2B$	20 300	55,3	10 100	223,5
17	$2A \rightarrow B + 3C$	5 330	1 620	10 660	3 360
18	$A \rightarrow B + 2C$	106 600	13,9	53 300	19,0
19	$A \rightarrow 2B$	15 200	98,7	10 100	223,5
20	$A \rightarrow B + 2C$	53 300	19,0	106 600	13,9

2. ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Основные теоретические положения

Энергия активации и методы ее определения

Скорость реакции зависит от температуры. Тут справедливо правило Вант-Гоффа, которое заключается в том, что при нагревании на 10 °С скорость большинства химических реакций увеличивается в 2–4 раза.

Известно уравнение Аррениуса

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right).$$

Это уравнение содержит два параметра, характеризующих химическую реакцию: k_0 — *предэкспоненциальный множитель*, который практически не зависит от температуры, а определяется только видом реакции, и E_A — *энергию активации*. Энергия активации — это некоторая пороговая энергия, характеризующая высоту энергетического барьера на пути реакции. Энергия активации для большинства реакций также не зависит от температуры. Различают истинную энергию активации E_a и опытную, то есть ту, которую находят по уравнению Аррениуса E_A .

С. Аррениус предположил, что реагировать между собой могут не все молекулы, а лишь те, которые находятся в особой активной форме — активные молекулы, возникающие эндотермически, то есть при поглощении энергии активации E_a . Аррениус считал, что между активными и обычными молекулами существует равновесие, а вот продукты получаются из активных молекул необратимо. Дифференциальная форма уравнения Аррениуса

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

Интегральная форма уравнения Аррениуса имеет вид

$$\ln k = -\frac{E_A}{RT} + \underbrace{\text{const.}}_{\ln k_0}$$

Энергию активации можно определить, измерив константу скорости при двух температурах по формуле

$$E_A = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}$$

Более точно энергию активации определяют по значениям константы скорости при нескольких температурах, то есть графически. Анализируя интегральную форму уравнения Аррениуса, можно отметить, что оно линейно в координатах «натуральный логарифм константы скорости — обратная температура».

Нанеся экспериментальные точки на координатную плоскость в указанных координатах, получают прямую линию, угловой коэффициент которой равен $-E_A/R$ (рис. 2.1).

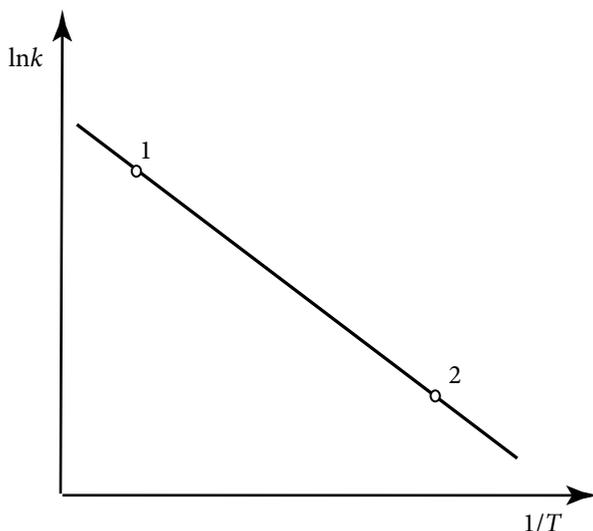


Рис. 2.1. Зависимость натурального логарифма константы скорости реакции от обратной температуры

Находят угловой коэффициент как тангенс угла наклона:

$$a = \frac{(\ln k)_1 - (\ln k)_2}{(1/T)_1 - (1/T)_2}$$

Рассмотренный способ подразумевает знание вида кинетического уравнения и порядков реакции, так как нужно вычислить константы скорости при разных температурах. В методе начальных скоростей определение энергии активации основано на зависимости начальной скорости реакции от температуры. Например, объектом исследования является реакция $A + B = \text{продукты}$.

Если осуществить серию экспериментов, в которых будут одинаковыми все начальные условия проведения реакции (концентрации реагентов, давление), но в разных опытах будет разная температура, то ясно, что начальная скорость реакции будет зависеть именно от температуры.

В общем виде уравнение закона скорости имеет вид:

$$w = kc_A^{\beta_A} c_B^{\beta_B}.$$

Для начального периода времени можно записать:

$$w_0 = kc_{A,0}^{\beta_A} c_{B,0}^{\beta_B}.$$

Прологарифмируем это уравнение:

$$\ln w_0 = \ln k + \beta_A \ln c_{A,0} + \beta_B \ln c_{B,0}.$$

А теперь возьмем производную по температуре:

$$\frac{d \ln w_0}{dT} = \frac{d \ln k}{dT}.$$

Но, с другой стороны, по уравнению Аррениуса

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

Следовательно, на начальном участке кинетической кривой

$$\frac{d \ln w_0}{dT} = \frac{E_A}{RT^2}.$$

Проинтегрировав это уравнение, получим

$$\ln w_0 = -\frac{E_A}{RT} + \text{const.}$$

Следовательно, для того, чтобы определить энергию активации по начальным скоростям реакции, нужно графически отобразить зависимости логарифма начальной скорости от обратной температуры.

Различают истинную и кажущуюся (или эффективную, или наблюдаемую) энергию активации. Когда определенная экспериментально величина k является константой скорости одностадийной реакции, то найденная по уравне-

нию Аррениуса величина E_a — истинная. Если же протекает многостадийная реакция из комбинации нескольких зависящих от температуры параметров, то аррениусовскую энергию активации E_A называют *кажущейся (эффективной, наблюдаемой)*.

Энергия активации в теории переходного состояния

Основное уравнение теории переходного состояния — уравнение Эйринга:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} K_r^{\ddagger(c)},$$

где k_B — постоянная Больцмана, $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К; $k_B = R/N_A$; h — постоянная Планка = $6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж/с; $K_r^{\ddagger(c)}$ — константа равновесия образования активированного комплекса, выраженная через молярные концентрации. Знак \ddagger — это символ активированного комплекса.

Рассмотрим реакции в газовой фазе. Константа равновесия реакции в p -шкале — это

$$K_r^{(p)} = \exp\left(-\frac{\Delta_r g^{\ddagger o}}{RT}\right).$$

Запишем это выражение для реакции образования активированного комплекса:

$$K_r^{\ddagger(p)} = \exp\left(-\frac{\Delta_r g^{\ddagger}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta_r h^{\ddagger}}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta_r s^{\ddagger}}{R}\right).$$

Величины $K_r^{\ddagger(c)}$ и $K_r^{\ddagger(p)}$ связаны между собой. Если реакция мономолекулярная, то в стадии образования активированного комплекса нет изменения числа частиц, поэтому $K_r^{\ddagger(c)} = K_r^{\ddagger(p)}$.

Тогда константа скорости равна

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta_r g^{\ddagger}}{RT}\right);$$

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta_r h^{\ddagger}}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta_r s^{\ddagger}}{R}\right).$$

Воспользуемся уравнением Аррениуса и уравнением Гиббса — Гельмгольца:

$$E_A^{\text{он}} = RT^2 \frac{d \ln k}{dT} = RT^2 \frac{d \ln T}{dT} + RT^2 \frac{d\left(-\frac{\Delta_r g^{\ddagger}}{RT}\right)}{dT} = RT + \Delta_r h^{\ddagger}.$$

В бимолекулярной реакции из двух молекул газа образуется одна молекула активированного комплекса, поэтому

$$K_r^{\neq(c)} = \frac{RT}{[p]} K_r^{\neq(p)},$$

где $[p] = 1 \text{ бар} (1 \cdot 10^5 \text{ Па})$.

Константа равновесия имеет вид:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \frac{RT}{[p]} \exp\left(-\frac{\Delta_r g^\ddagger}{RT}\right).$$

Для бимолекулярных реакций энтропийный фактор $\exp\left(\frac{\Delta_r s^\ddagger}{R}\right)$ интерпретируют как стерический множитель из теории активных столкновений. Энтальпия активации бимолекулярной реакции связана с опытной энергией активации следующим образом:

$$\Delta_r h^\ddagger = E_A^{\text{оп}} - 2RT.$$

Для реакций в растворах, поскольку они почти не сопровождаются изменением объема, можно пользоваться формулами, справедливыми для мономолекулярных реакций в газовой фазе.

В настоящее время используют такую запись уравнения Эйринга:

$$k(T) = \chi \frac{k_B T}{h} K_r^{\neq(c)},$$

где χ — трансмиссионный коэффициент, учитывающий вероятность превращения активированного комплекса в продукты. Если ничего не сказано отдельно, то его принимают равным единице.

Примеры решения типовых задач

Пример 2.1

Ацетондикарбоновая кислота в водном растворе разлагается по уравнениям кинетики первого порядка. Имеются значения констант скорости разложения кислоты при разных температурах:

$k \cdot 10^2, \text{ с}^{-1}$	5,45	10,54	12,78	22,20
$T, \text{ К}$	275	287	293	303

Определите графически параметры уравнения Аррениуса.

Решение

Уравнение Аррениуса в логарифмическом виде имеет вид

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_A^{\text{оп}}}{RT} \quad \text{или} \quad \ln k = \ln k_0 - \frac{10^3 E_A^{\text{оп}}}{10^3 RT}.$$

Последнее выражение удобно для графического построения. Линейная зависимость получается в координатах $\ln k - 10^3/T$. Угловой коэффициент прямой в этих координатах будет равен $-\frac{E_A^{\text{оп}}}{10^3 R}$.

Переводим данные условия задачи к виду, необходимому для построения графической зависимости.

$k \cdot 10^2, \text{c}^{-1}$	5,45	10,54	12,78	22,20
T, K	275	287	293	303
$\ln k$	-2,91	-2,25	-2,06	-1,51
$1/T$	0,00364	0,00348	0,00341	0,00330

Строим графическую зависимость $\ln k - 1/T$ (рис. 2.1), определяем угловой коэффициент прямой и находим величину энергии активации.

При компьютерном построении рисунков возможно проводить линейризацию экспериментальных данных, используя линию тренда соответствующей формы — в данном случае линейной. Тогда из уравнения линии тренда, которое появляется на плоскости рисунка, сразу виден угловой коэффициент прямой. Для нашей задачи он равен $-4041,5 \text{ K}^{-1}$. Отсюда энергия активации равна 33601 Дж/моль .

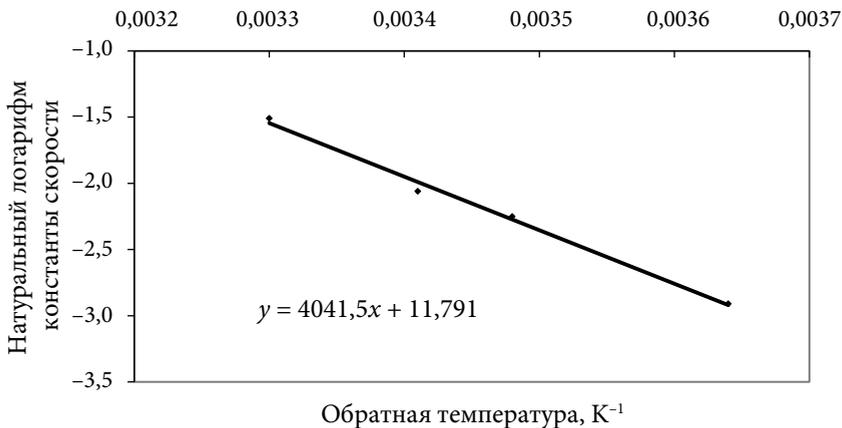


Рис. 2.2. Зависимость натурального логарифма константы скорости от обратной температуры

Что касается второго параметра — величины предэкспоненциального множителя, то в данном примере он довольно легко определяется из уравнения линии тренда: $\ln k_0 = 11,791$. Следовательно, $k_0 = 1,32 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$.

Пример 2.2

Константа скорости реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ при температуре 683 К равна $0,0659 \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$, а при 716 К — $0,375 \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$. Найдите величину энергии активации этой реакции и константу скорости при температуре 700 К.

Решение

Уравнение Аррениуса в дифференциальной форме:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A^{\text{он}}}{RT^2}.$$

Берем определенный интеграл:

$$\ln \frac{k_{T_1}}{k_{T_2}} = -\frac{E_A^{\text{он}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Отсюда находим опытную энергию активации:

$$E_A^{\text{он}} = \frac{RT_1 T_2}{(T_1 - T_2)} \ln \frac{k_{T_1}}{k_{T_2}}.$$

Подстановка числовых значений приводит к результату:

$$E_A^{\text{он}} = \frac{8,314 \cdot 683 \cdot 716}{(683 - 716)} \ln \frac{0,0659}{0,375} = 214228 \text{ Дж/моль}.$$

Температура $T_3 = 700 \text{ К}$, при которой нужно найти константу скорости реакции, попадает в тот температурный интервал, где определена энергия активации. Воспользуемся интегральной формой уравнения Аррениуса, представив ее как

$$\ln k_{T_3} - \ln k_{T_2} = \frac{E_A^{\text{он}}}{R} \frac{(T_3 - T_2)}{T_3 T_2}$$

$$\text{или } \ln k_{T_1} - \ln k_{T_3} = \frac{E_A^{\text{он}}}{R} \frac{(T_1 - T_3)}{T_1 T_3}.$$

По любому из этих соотношений можно определить логарифм константы скорости и затем саму константу. Например, по первому:

$$\ln k_{T_3} = \ln k_{T_2} + \frac{E_A^{\text{оп}}}{R} \frac{(T_3 - T_2)}{T_3 T_2} = \ln 0,375 + \frac{214228 \cdot (700 - 716)}{8,314 \cdot 700 \cdot 716} = -1,8.$$

$$k_{T_3} = 0,1653 \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}.$$

Пример 2.3

Энергия активации реакции $\text{HI} + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{I}_2$ равна 140 кДж/моль. Константа скорости этой реакции при температуре 227 °С равна $3,9 \cdot 10^{-3} (\text{моль/л})^{-1} \text{мин}^{-1}$. Рассчитайте, на сколько градусов нужно повысить температуру реакции, чтобы ее скорость увеличилась в 100 раз?

Решение

Энергия активации равна 140 000 Дж/моль.

Воспользуемся уравнением Аррениуса в интегральной форме:

$$\ln \frac{k_{T_1}}{k_{T_2}} = -\frac{E_A^{\text{оп}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Считая, что все остальные условия в двух сравниваемых опытах одинаковы (концентрации реагентов, давление в системе, природа растворителя и т. д.), получаем, что увеличение скорости в 100 раз будет связано с увеличением в это количество раз константы скорости реакции:

$$\ln \frac{w_{r_1}}{w_{r_2}} = \ln \frac{k_{r_1}}{k_{r_2}} = \frac{E_A^{\text{оп}}}{R} \left(\frac{\Delta T}{T_1(T_1 + \Delta T)} \right).$$

Отсюда определяют изменение температуры ΔT :

$$\ln 100 = \frac{140000}{8,314} \left(\frac{\Delta T}{500(500 + \Delta T)} \right) \cdot \Delta T = 79,2 \text{ К}.$$

Пример 2.4

Реакция первого порядка при температуре 70 °С завершается за час на 40 %. Энергия активации этой реакции равна 60 кДж/моль. Какова должна быть температура проведения реакции, чтобы эта реакция завершилась на 80 % за полчаса?

Решение

Воспользуемся интегральным уравнением реакции первого порядка:

$$k\tau = \ln \frac{c_0}{c_0 - x}.$$

Степень превращения исходного вещества равна $\alpha = \frac{x}{c_0}$.

С учетом этой величины выразим константу скорости в общем виде, для двух температур и их отношение:

$$k = -\frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0 - x}{c_0} = -\frac{1}{\tau} \ln[1 - \alpha];$$

$$k_1 = -\frac{1}{\tau_1} \ln[1 - \alpha_1]; \quad k_2 = -\frac{1}{\tau_2} \ln[1 - \alpha_2];$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\tau_2 \ln[1 - \alpha_1]}{\tau_1 \ln[1 - \alpha_2]}.$$

С другой стороны, константа скорости равна

$$k = k_0 \exp(-E_A / RT).$$

Полагая, что предэкспоненциальный множитель для рассматриваемых температур одинаков, выражаем такое же отношение константы скоростей:

$$\frac{k_1}{k_2} = \exp \left[\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right].$$

Следовательно, для определения нужной температуры необходимо решить уравнение относительно T_2 :

$$\frac{\tau_2 \ln(1 - \alpha_1)}{\tau_1 \ln(1 - \alpha_2)} = \exp \left[\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right].$$

Прологарифмируем полученное соотношение

$$\ln \frac{\tau_2 \ln(1 - \alpha_1)}{\tau_1 \ln(1 - \alpha_2)} = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

Подстановка числовых значений приводит к результату:

$$\ln \frac{0,5 \cdot \ln(1-0,4)}{1 \cdot \ln(1-0,8)} = \frac{60000}{8,314} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{343} \right); T_2 = 376 \text{ К.}$$

Пример 2.5

При изучении бимолекулярной реакции $\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$ опытное уравнение зависимости константы скорости от температуры имеет вид $k = 6,3 \cdot 10^{12} \exp(-21\,650/T)$, $[k] = \text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; $[E_A] = \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Полагая, что трансмиссионный коэффициент равен единице, 1) выведите соотношение между энтальпией активации и опытной энергией активации; 2) рассчитайте величину энтальпии и энтропии активации при 800 К.

Решение

Сопоставляя данное в условии задачи уравнение с уравнением Аррениуса, получим:

$$k = k_o \exp\left(-\frac{E_A^{\text{оп}}}{RT}\right).$$

Делаем вывод: $E_A^{\text{оп}}/R = 21\,650$. Следовательно, $E_A^{\text{оп}} = 179\,998 \text{ Дж/моль}$.
 $k_o = 6,3 \cdot 10^{12} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}) = 6,3 \cdot 10^6 \text{ м}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$.

Для бимолекулярной реакции образования активированного комплекса соотношение между концентрационной константой равновесия и константой равновесия в p -шкале имеет вид:

$$K_r^{\neq(c)} = \frac{RT}{[p]} K_r^{\neq(p)};$$

$$[p] = 1 \text{ бар} (1 \cdot 10^5 \text{ Па}).$$

Следовательно, уравнение Эйринга будет выглядеть так:

$$k(T) = \chi \frac{k_B T}{h} \frac{RT}{[p]} \exp\left(-\frac{\Delta_r g^\ddagger}{RT}\right).$$

Связь между энтальпией активации и опытной энергией активации определяется уравнением:

$$\Delta_r h^\ddagger = E_A^{\text{оп}} - 2RT.$$

$$\Delta_r h^\ddagger = E_A^{\text{оп}} - 2RT = 179\,998 - 2 \cdot 8,314 \cdot 298 = 166\,696 \text{ Дж/моль.}$$

Теперь уравнение Эйринга преобразуется к виду:

$$k(T) = \chi \frac{k_B T}{h} \frac{RT}{[p]} \exp\left(-\frac{E_A^{\text{оп}}}{RT}\right) e^2 \exp\left(\frac{\Delta_r s^\ddagger}{R}\right);$$

$$k_o = \chi \frac{k_B T}{h} \frac{RT}{[p]} e^2 \exp\left(\frac{\Delta_r s^\ddagger}{R}\right);$$

$$6,3 \cdot 10^6 = \frac{1,381 \cdot 10^{-23} \cdot 800}{6,626 \cdot 10^{-34}} \cdot \frac{8,314 \cdot 800}{10^5} \cdot e^2 \exp \frac{\Delta_r s^\ddagger}{R};$$

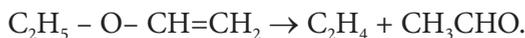
$$6,3 \cdot 10^6 = 1,109 \cdot 10^{12} \cdot e^2 \exp \frac{\Delta_r s^\ddagger}{R};$$

$$5,68 \cdot 10^{-6} = e^2 \exp \frac{\Delta_r s^\ddagger}{R}; \quad \ln 5,68 \cdot 10^{-6} = 2 + \frac{\Delta_r s^\ddagger}{R}.$$

Энтропия активации равна $\Delta_r s^\ddagger = -117,05$ Дж/(моль · К).

Пример 2.6

Винилэтиловый эфир разлагается согласно уравнению



Зависимость константы скорости разложения (k , с^{-1}) от температуры имеет следующий вид: $k = 2,7 \cdot 10^{11} \exp(-10200/T)$. Используя теорию активированного комплекса, рассчитайте энтальпию и энтропию активации при 530°C .

Решение

Запишем уравнение Аррениуса в виде: $k = k_o \exp\left(-\frac{E_A^{\text{оп}}}{RT}\right)$.

Сравнивая это уравнение с уравнением, приведенным в условии задачи, видим, что $E_A^{\text{оп}}/R = 10200$. Отсюда $E_A^{\text{оп}} = 84803$ Дж/моль.

Для мономолекулярной реакции связь между энтальпией активации и опытной энергией активации выражается следующим образом:

$$\Delta_r h^\ddagger = E_A^{\text{оп}} - RT = 84803 - 8,314(530 + 273) = 78126,7 \text{ Дж/моль}.$$

Величина предэкспоненциального множителя $k_o = 2,7 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$.

С другой стороны,

$$k_o = \frac{k_B T}{h} e \exp\left(\frac{\Delta_r s^{\text{о},\ddagger}}{R}\right);$$

$$2,7 \cdot 10^{11} = \frac{1,381 \cdot 10^{-23} \cdot 803}{6,626 \cdot 10^{-34}} \cdot e \exp \frac{\Delta_r s^\ddagger}{R}; \exp \frac{\Delta_r s^\ddagger}{R} = 5,975 \cdot 10^{-3}.$$

Отсюда энтропия активации равна $-42,57$ Дж/(моль · К).

Задачи для самостоятельного решения

Задача 2.1

Константа скорости реакции разложения малоновой кислоты $\text{CH}_2(\text{COOH})_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CO}_2$ при температуре t_1 равна k_1 (табл. 2.1), а при температуре t_2 она равна k_2 . Чему равна константа скорости этой реакции при температуре t_3 ?

Таблица 2.1

Данные для задачи 2.1

Вариант	$k_1, \text{мин}^{-1}$	$t_1, ^\circ\text{C}$	$k_2, \text{мин}^{-1}$	$t_2, ^\circ\text{C}$	$t_3, ^\circ\text{C}$
1	0,0684	154	0,0180	140	147
2	0,0624	153	0,0150	138	149
3	0,0516	151	0,0125	136	138
4	0,0420	149	0,0101	134	145
5	0,0360	147	0,0096	133	140
6	0,0300	145	0,0078	131	140
7	0,0250	143	0,0064	129	130
8	0,0220	142	0,0046	126	130
9	0,0684	154	0,0150	138	142
10	0,0624	153	0,0101	134	140
11	0,0684	154	0,0180	140	145
12	0,0624	153	0,0150	138	142
13	0,0516	151	0,0125	136	142
14	0,0420	149	0,0101	134	138
15	0,0360	147	0,0096	133	142
16	0,0300	145	0,0078	131	142
17	0,0250	143	0,0064	129	132
18	0,0220	142	0,0046	126	132
19	0,0684	154	0,0150	138	140
20	0,0624	153	0,0101	134	144

Критерии получения положительной оценки за решение задачи

В решении задачи обязательно должны содержаться следующие элементы:

- выражение закона Аррениуса в дифференциальной форме;
- интегрирование уравнения Аррениуса (определенный интеграл);
- определение по полученному уравнению величины энергии активации;
- использование найденной величины для определения константы скорости реакции при третьей температуре.

Задача 2.2

При изучении кинетики термического разложения вещества *A*, начальная концентрация которого указана в табл. 2.2, получены значения констант скорости реакции при разных температурах (табл. 2.2). Определите графическим методом величину энергии активации и предэкспоненциального множителя и вычислите концентрацию исходного вещества через 15 мин от начала реакции, протекающей при температуре 840 К.

Таблица 2.2

Данные для задачи 2.2

Вариант	$c_{A,0}$, моль/м ³	Данные					
		T , К					
1	70	T , К	800	820	840	850	865
		k , мин ⁻¹	0,0020	0,0043	0,0088	0,0123	0,0204
2	60	T , К	830	835	840	845	850
		k , мин ⁻¹	0,0027	0,0036	0,0050	0,0067	0,0088
3	100	T , К	830	840	850	860	870
		k , мин ⁻¹	0,0060	0,0097	0,0159	0,0254	0,0410
4	110	T , К	800	810	820	830	840
		k , мин ⁻¹	0,0020	0,0031	0,0046	0,0067	0,0100
5	120	T , К	810	830	840	860	870
		k , мин ⁻¹	0,0030	0,0061	0,0100	0,0176	0,0242
6	80	T , К	835	840	845	850	855
		k , мин ⁻¹	0,0036	0,0050	0,0067	0,0088	0,0114
7	90	T , К	840	850	860	870	880
		k , мин ⁻¹	0,0097	0,0159	0,0254	0,0410	0,0633
8	100	T , К	810	820	830	840	850
		k , мин ⁻¹	0,0031	0,0046	0,0067	0,0100	0,0149
9	130	T , К	800	810	830	840	860
		k , мин ⁻¹	0,0020	0,0030	0,0061	0,0100	0,0176

Вариант	$c_{A,0}$, моль/м ³	Данные					
10	60	T, K	840	845	850	855	860
		$k, \text{мин}^{-1}$	0,0050	0,0067	0,0088	0,0114	0,0151
11	80	T, K	840	855	865	875	885
		$k, \text{мин}^{-1}$	0,0097	0,0200	0,0321	0,0503	0,0781
12	110	T, K	820	830	840	850	860
		$k, \text{мин}^{-1}$	0,0046	0,0067	0,0100	0,0149	0,0217
13	90	T, K	840	850	855	860	865
		$k, \text{мин}^{-1}$	0,0050	0,0088	0,0114	0,0151	0,0200
14	80	T, K	810	830	840	850	865
		$k, \text{мин}^{-1}$	0,0030	0,0061	0,0088	0,0123	0,0204
15	110	T, K	830	840	850	860	870
		$k, \text{мин}^{-1}$	0,0067	0,0100	0,0149	0,0217	0,0308
16	100	T, K	840	855	865	875	880
		$k, \text{мин}^{-1}$	0,0097	0,0200	0,0321	0,0503	0,0633
17	70	T, K	840	850	855	860	865
		$k, \text{мин}^{-1}$	0,0050	0,0088	0,0114	0,0151	0,0200
18	90	T, K	830	840	850	865	870
		$k, \text{мин}^{-1}$	0,0067	0,01	0,0149	0,0255	0,0308
19	100	T, K	810	830	840	850	870
		$k, \text{мин}^{-1}$	0,0030	0,0061	0,0088	0,0123	0,0242
20	110	T, K	820	830	840	850	865
		$k, \text{мин}^{-1}$	0,0043	0,0061	0,0088	0,0123	0,0204

Критерии получения положительной оценки за решение задачи

В решении задачи обязательно должны содержаться следующие элементы:

- выражение закона Аррениуса в дифференциальной форме;
- интегрирование уравнения Аррениуса (неопределенный интеграл);
- перевод данных задачи в формат «натуральный логарифм константы скорости; обратная температура»;
- построение графической зависимости в указанных координатах;
- определение по полученному графику величины энергии активации.

Задача 2.3

При изучении кинетики пиролиза бутана получены данные об изменении концентрации бутана в системе при разных температурах (табл. 2.3). Опре-

делите графически величину энергии активации, используя метод начальных скоростей.

Таблица 2.3

Данные для задачи 2.3

Вариант	Показатели	Данные				
		0	5	10	15	20
1	τ , мин	0	5	10	15	20
	c_A , моль/м ³ при 980 К	10	9,0	8,1	7,3	6,6
	c_A , моль/м ³ при 1000 К	10	8,4	7,1	6,0	5,1
	c_A , моль/м ³ при 1010 К	10	8,0	6,5	5,3	4,3
	c_A , моль/м ³ при 1020 К	10	7,6	5,8	4,5	3,6
2	τ , мин	0	5	10	15	20
	c_A , моль/м ³ при 980 К	8	7,2	6,5	5,9	5,3
	c_A , моль/м ³ при 1000 К	8	6,8	5,8	4,9	4,2
	c_A , моль/м ³ при 1010 К	8	6,5	5,3	4,3	3,6
	c_A , моль/м ³ при 1030 К	8	5,7	4,2	3,1	2,4
3	τ , мин	0	5	10	15	20
	c_A , моль/м ³ при 980 К	12	10,7	9,6	8,6	7,8
	c_A , моль/м ³ при 1000 К	12	10,0	8,4	7,1	6,0
	c_A , моль/м ³ при 1010 К	12	9,6	7,7	6,2	5,1
	c_A , моль/м ³ при 1030 К	12	8,4	6,0	4,4	3,3
4	τ , мин	0	5	10	15	20
	c_A , моль/м ³ при 980 К	10	9,0	8,1	7,3	6,6
	c_A , моль/м ³ при 1000 К	10	8,4	7,1	6,0	5,1
	c_A , моль/м ³ при 1010 К	10	8,0	6,5	5,3	4,3
	c_A , моль/м ³ при 1030 К	10	7,1	5,1	3,8	2,8
5	τ , мин	0	5	10	15	30
	c_A , моль/м ³ при 980 К	8	7,2	6,5	5,9	4,4
	c_A , моль/м ³ при 1000 К	8	6,8	5,8	4,9	3,1
	c_A , моль/м ³ при 1010 К	8	6,5	5,3	4,3	2,5
	c_A , моль/м ³ при 1030 К	8	5,7	4,2	3,1	1,4
6	τ , мин	0	5	10	15	20
	c_A , моль/м ³ при 980 К	10	9,0	8,1	7,3	6,6
	c_A , моль/м ³ при 1000 К	10	8,4	7,1	6,0	5,1
	c_A , моль/м ³ при 1010 К	10	8,0	6,5	5,3	4,3
	c_A , моль/м ³ при 1020 К	10	7,6	5,8	4,5	3,6

Продолжение табл. 2.3

Вариант	Показатели	Данные				
		0	5	10	15	30
7	τ , мин	0	5	10	15	30
	c_A , моль/м ³ при 980 К	10	9,0	8,1	7,3	5,4
	c_A , моль/м ³ при 1000 К	10	8,4	7,1	6,0	3,8
	c_A , моль/м ³ при 1010 К	10	8,0	6,5	5,3	3,0
	c_A , моль/м ³ при 1030 К	10	7,1	5,1	3,8	1,6
8	τ , мин	0	5	10	15	20
	c_A , моль/м ³ при 990 К	12	10,3	8,9	7,8	6,8
	c_A , моль/м ³ при 1000 К	12	9,9	8,3	6,9	5,8
	c_A , моль/м ³ при 1010 К	12	9,4	7,5	6,0	4,9
	c_A , моль/м ³ при 1020 К	12	8,9	6,7	5,1	4,0
9	τ , мин	0	5	10	15	20
	c_A , моль/м ³ при 990 К	8	7,0	6,1	5,4	4,7
	c_A , моль/м ³ при 1000 К	8	6,7	5,7	4,8	4,1
	c_A , моль/м ³ при 1010 К	8	6,4	5,2	4,3	3,5
	c_A , моль/м ³ при 1020 К	8	6,1	4,7	3,7	2,9
10	τ , мин	0	5	10	15	20
	c_A , моль/м ³ при 990 К	12	10,3	8,9	7,8	6,8
	c_A , моль/м ³ при 1000 К	12	9,9	8,3	6,9	5,8
	c_A , моль/м ³ при 1010 К	12	9,4	7,5	6,0	4,9
	c_A , моль/м ³ при 1020 К	12	8,9	6,7	5,1	4,0
11	τ , мин	0	5	10	15	20
	c_A , моль/м ³ при 990 К	10	8,7	7,5	6,6	5,8
	c_A , моль/м ³ при 1000 К	10	8,3	7,0	5,9	5,0
	c_A , моль/м ³ при 1010 К	10	7,9	6,4	5,2	4,2
	c_A , моль/м ³ при 1020 К	10	7,5	5,7	4,4	3,5
12	τ , мин	0	5	10	15	20
	c_A , моль/м ³ при 980 К	10	9,0	8,1	7,3	6,6
	c_A , моль/м ³ при 990 К	10	8,7	7,5	6,6	5,8
	c_A , моль/м ³ при 1000 К	10	8,3	7,0	5,9	5,0
	c_A , моль/м ³ при 1010 К	10	7,9	6,4	5,2	4,2
13	τ , мин	0	5	10	15	20
	c_A , моль/м ³ при 980 К	12	10,7	9,6	8,6	7,8
	c_A , моль/м ³ при 990 К	12	10,3	8,9	7,8	6,8
	c_A , моль/м ³ при 1000 К	12	9,9	8,3	6,9	5,8
	c_A , моль/м ³ при 1010 К	12	9,4	7,5	6,0	4,9

Вариант	Показатели	Данные				
		0	5	10	15	30
14	τ , мин	0	5	10	15	30
	c_A , моль/м ³ при 980 К	10	9,0	8,1	7,3	5,4
	c_A , моль/м ³ при 990 К	10	8,7	7,5	6,6	4,5
	c_A , моль/м ³ при 1000 К	10	8,3	7,0	5,9	3,7
	c_A , моль/м ³ при 1010 К	10	7,9	6,4	5,2	2,9
15	τ , мин	0	5	10	15	30
	c_A , моль/м ³ при 980 К	12	10,7	9,6	8,6	6,3
	c_A , моль/м ³ при 990 К	12	10,3	8,9	7,8	5,2
	c_A , моль/м ³ при 1000 К	12	9,9	8,3	6,9	4,2
	c_A , моль/м ³ при 1010 К	12	9,4	7,5	6,0	3,3
16	τ , мин	0	5	10	15	30
	c_A , моль/м ³ при 990 К	10	8,7	7,5	6,6	4,5
	c_A , моль/м ³ при 1000 К	10	8,3	7,0	5,9	3,7
	c_A , моль/м ³ при 1010 К	10	7,9	6,4	5,2	2,9
	c_A , моль/м ³ при 1020 К	10	7,5	5,7	4,4	2,2
17	τ , мин	0	5	10	15	30
	c_A , моль/м ³ при 990 К	12	10,3	8,9	7,8	5,2
	c_A , моль/м ³ при 1000 К	12	9,9	8,3	6,9	4,2
	c_A , моль/м ³ при 1010 К	12	9,4	7,5	6,0	3,3
	c_A , моль/м ³ при 1020 К	12	8,9	6,7	5,1	2,5
18	τ , мин	0	5	10	15	30
	c_A , моль/м ³ при 980 К	10	9,0	8,1	7,3	5,4
	c_A , моль/м ³ при 1000 К	10	8,4	7,1	6,0	3,8
	c_A , моль/м ³ при 1010 К	10	8,0	6,5	5,3	3,0
	c_A , моль/м ³ при 1020 К	10	7,6	5,8	4,5	2,3
19	τ , мин	0	5	10	15	30
	c_A , моль/м ³ при 990 К	12	10,3	8,9	7,8	5,2
	c_A , моль/м ³ при 1000 К	12	9,9	8,3	6,9	4,2
	c_A , моль/м ³ при 1010 К	12	9,4	7,5	6,0	2,4
	c_A , моль/м ³ при 1020 К	12	8,9	6,7	5,1	2,5
20	τ , мин	0	5	10	15	30
	c_A , моль/м ³ при 990 К	8	7,0	6,1	5,4	3,7
	c_A , моль/м ³ при 1000 К	8	6,7	5,7	4,8	3,1
	c_A , моль/м ³ при 1010 К	8	6,4	5,2	4,3	2,4
	c_A , моль/м ³ при 1020 К	8	6,1	4,7	3,7	1,9

Критерии получения положительной оценки за решение задачи

В решении задачи обязательно должны содержаться следующие элементы:

- построение кинетических кривых процесса при разных температурах;
- определение начальных скоростей процесса при разных температурах;
- запись основного постулата кинетики для начального времени;
- теоретическое обоснование метода начальных скоростей для определения энергии активации;
- перевод экспериментальных данных в требуемый формат;
- построение графика зависимости натурального логарифма начальной скорости от обратной температуры;
- определение по полученному графику величины энергии активации.

Задача 2.4

Реакция первого порядка при температуре T_1 за 30 мин завершается на А%. Величина энергии активации этой реакции приведена в табл. 2.4. Сколько понадобится времени при температуре T_2 , чтобы данная реакция завершилась на В%?

Таблица 2.4

Данные для задачи 2.4

Вариант	E_A , кДж/моль	T_1 , К	А, %	T_2 , К	В, %
1	50	298	30	333	50
2	52	298	30	331	50
3	54	298	30	330	50
4	56	298	30	327	50
5	58	298	30	325	50
6	60	298	30	323	50
7	48	298	30	313	50
8	46	298	30	315	50
9	44	298	30	318	50
10	42	298	30	320	50
11	50	298	40	333	30
12	52	298	40	331	30
13	54	298	40	330	30
14	56	298	40	327	30
15	58	298	40	325	30
16	60	298	40	323	30
17	48	298	40	313	30
18	46	298	40	315	30
19	44	298	40	318	30
20	42	298	40	320	30

Критерии получения положительной оценки за решение задачи

В решении задачи обязательно должны содержаться следующие элементы:

- интегральное кинетическое уравнение для реакции первого порядка;
- определение константы скорости реакции при первой температуре по интегральному кинетическому уравнению;
- запись интегральной формы уравнения Аррениуса;
- вычисление константы скорости реакции при второй температуре по уравнению Аррениуса с использованием величины энергии активации и найденного значения константы скорости реакции при первой температуре;
- запись интегрального кинетического уравнения реакции с константой скорости при второй температуре;
- определение времени превращения реагента на некоторую часть.

Задача 2.5

Разложение органического вещества, указанного в табл. 2.5, в газовой фазе относится к реакциям первого порядка. Параметры уравнения Аррениуса этой реакции (предэкспоненциальный множитель k_0 , с^{-1} и энергия активации E_a , кДж/моль) приведены в табл. 2.5. Определите при температуре T , К: а) энтальпию активации; б) энтропию активации; в) энергию Гиббса активации.

Таблица 2.5

Данные для задачи 2.5

Вариант	Вещество	k_0 , с^{-1}	E_a , кДж/моль	T , К
1	Перекись ди- <i>трет</i> -бутила	$3,2 \cdot 10^{16}$	39,1	470
2	Винилэтиловый эфир	$2,7 \cdot 10^{11}$	84,8	790
3	Бромэтан	$7,1 \cdot 10^{12}$	218,0	770
4	Диизопропиловый эфир	$5,4 \cdot 10^{11}$	29,3	670
5	Этилацетат	$3,2 \cdot 10^{12}$	200,5	500
6	Перекись ди- <i>трет</i> -бутила	$3,2 \cdot 10^{16}$	39,1	480
7	Винилэтиловый эфир	$2,7 \cdot 10^{11}$	84,8	800
8	Бромэтан	$7,1 \cdot 10^{12}$	218,0	780
9	Диизопропиловый эфир	$5,4 \cdot 10^{11}$	29,3	680
10	Этилацетат	$3,2 \cdot 10^{12}$	200,5	490
11	Перекись ди- <i>трет</i> -бутила	$3,2 \cdot 10^{16}$	39,1	490
12	Винилэтиловый эфир	$2,7 \cdot 10^{11}$	84,8	810
13	Бромэтан	$7,1 \cdot 10^{12}$	218,0	790
14	Диизопропиловый эфир	$5,4 \cdot 10^{11}$	29,3	690
15	Этилацетат	$3,2 \cdot 10^{12}$	200,5	480
16	Перекись ди- <i>трет</i> -бутила	$3,2 \cdot 10^{16}$	39,1	500

Вариант	Вещество	$k_0, \text{с}^{-1}$	$E_A, \text{кДж/моль}$	$T, \text{К}$
17	Винилэтиловый эфир	$2,7 \cdot 10^{11}$	84,8	820
18	Бромэтан	$7,1 \cdot 10^{12}$	218,0	800
19	Диизопропиловый эфир	$5,4 \cdot 10^{11}$	29,3	700
20	Этилацетат	$3,2 \cdot 10^{12}$	200,5	470

Критерии получения положительной оценки за решение задачи

В решении задачи обязательно должны содержаться следующие элементы:

- запись интегральной формы уравнения Аррениуса;
- запись выражения, связывающего энтальпию активации с энергией активации для реакции первого порядка;
- вычисление энтальпии активации;
- запись выражения предэкспоненциального множителя через термодинамические характеристики;
- вычисление энтропии активации;
- запись связи энтальпии, энтропии и энергии Гиббса активации;
- вычисление энергии Гиббса активации.

Задача 2.6

Для газофазной бимолекулярной реакции опытным путем определены энергия активации $E_A^{\text{оп}}$ и предэкспоненциальный множитель k_0 (табл. 2.6). Рассчитайте при температуре T значения энтальпии и энтропии активации, а также значение энергии Гиббса активации.

Таблица 2.6

Данные для задачи 2.6

Вариант	Реакция	$k_0, \text{см}^3 \text{моль}^{-1} \text{с}^{-1}$	$E_A^{\text{оп}}, \text{кДж/моль}$	$T, \text{К}$
1	$\text{H} + \text{HCl} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Cl}$	$5 \cdot 10^{13}$	15,0	300
2	$\text{H} + \text{HBr} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br}$	$1,26 \cdot 10^{12}$	9,0	450
3	$\text{O}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$7,94 \cdot 10^{11}$	10,5	200
4	$\text{NO}_2 + \text{NOCl} \rightarrow \text{NO} + \text{NO}_2\text{Cl}$	$2 \cdot 10^{10}$	5,04	273
5	$\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	$6,3 \cdot 10^{12}$	21,65	800
6	$\text{H} + \text{HCl} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Cl}$	$5 \cdot 10^{13}$	15,0	290
7	$\text{H} + \text{HBr} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br}$	$1,26 \cdot 10^{12}$	9,0	440
8	$\text{O}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$7,94 \cdot 10^{11}$	10,5	210
9	$\text{NO}_2 + \text{NOCl} \rightarrow \text{NO} + \text{NO}_2\text{Cl}$	$2 \cdot 10^{10}$	5,04	283
10	$\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	$6,3 \cdot 10^{12}$	21,65	790
11	$\text{H} + \text{HCl} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Cl}$	$5 \cdot 10^{13}$	15,0	305

Вариант	Реакция	k_0 , см ³ моль ⁻¹ с ⁻¹	$E_A^{\text{он}}$, кДж/моль	T, К
12	$\text{H} + \text{HBr} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br}$	$1,26 \cdot 10^{12}$	9,0	445
13	$\text{O}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$7,94 \cdot 10^{11}$	10,5	220
14	$\text{NO}_2 + \text{NOCl} \rightarrow \text{NO} + \text{NO}_2\text{Cl}$	$2 \cdot 10^{10}$	5,04	293
15	$\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	$6,3 \cdot 10^{12}$	21,65	810
16	$\text{H} + \text{HCl} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Cl}$	$5 \cdot 10^{13}$	15,0	310
17	$\text{H} + \text{HBr} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br}$	$1,26 \cdot 10^{12}$	9,0	460
18	$\text{O}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$7,94 \cdot 10^{11}$	10,5	230
19	$\text{NO}_2 + \text{NOCl} \rightarrow \text{NO} + \text{NO}_2\text{Cl}$	$2 \cdot 10^{10}$	5,04	303
20	$\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	$6,3 \cdot 10^{12}$	21,65	820

Критерии получения положительной оценки за решение задачи

В решении задачи обязательно должны содержаться следующие элементы:

- запись интегральной формы уравнения Аррениуса;
- запись выражения, связывающего энтальпию активации с энергией активации для реакции второго порядка;
- вычисление энтальпии активации;
- запись выражения предэкспоненциального множителя через термодинамические характеристики;
- вычисление энтропии активации;
- запись связи энтальпии, энтропии и энергии Гиббса активации;
- вычисление энергии Гиббса активации.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ КИНЕТИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ ПРОЦЕССА ХИМИЧЕСКОГО МЕДНЕНИЯ

Основные теоретические положения

Типы задач и способы их решения

Тема задачи: определение параметров кинетического уравнения формальной кинетики.

Цели задачи: освоение методов определения частных порядков реакции по компонентам; определение величины энергии активации.

План решения задачи

1. Написать теоретическую часть, касающуюся методов определения частных порядков реакции; обосновать выбор метода именно в этой задаче.

2. Рассказать о методе начальных скоростей при определении величины энергии активации.

3. Записать стехиометрическое уравнение процесса химического меднения.

4. Записать в общем виде кинетическое уравнение процесса меднения.

5. Определить частный порядок реакции по ионам двухвалентной меди дифференциальным методом.

6. Определить частный порядок реакции по щелочи.

7. Определить частный порядок реакции по формальдегиду.

8. Определить частный порядок реакции по двухвалентному никелю.

9. Определить величину энергии активации по методу начальных скоростей процесса.

10. Составить кинетическое уравнение процесса меднения с найденными параметрами.

Критерии получения положительной оценки за данную расчетную работу вытекают из выполнения всех пунктов этого плана*.

* Для ознакомления с материалом и решения задачи рекомендуется использование следующей литературы: Афанасьев Б. Н., Акулова Ю. П. Физическая химия : учеб. пособие. СПб., 2012.

О растворах химического меднения

Химическое осаждение меди формальдегидом проводится из щелочных растворов, причем считается, что реакция протекает согласно стехиометрическому уравнению



В этом уравнении не указаны лиганды, которые связывают ионы двухвалентной меди в устойчивые в щелочной среде комплексы. Для кинетического исследования был выбран тартратный раствор химического меднения, рабочая температура которого (за исключением опытов по нахождению энергии активации) составляла 40 °С. Состав раствора был выбран таким, чтобы процесс меднения был стабилен, протекал только на поверхности образца, а не в объеме раствора, и свойства химически осажденной из него меди были достаточно высокими. Естественно, что кроме исследуемых компонентов, раствор меднения содержит специальные добавки, улучшающие его стабильность и качество осажденной меди. Из всех используемых добавок такого типа при исследовании кинетики была выбрана добавка соли двухвалентного никеля.

Для исследования кинетики химического меднения выбраны следующие компоненты раствора:

— ионы Cu^{2+} (задаваемые CuSO_4); диапазон начальных концентраций $c_{1,0} = 0,04 - 0,28$ моль/л;

— ионы OH^- (задаваемые NaOH); диапазон начальных концентраций $c_{2,0} = 1,25 - 1,88$ моль/л;

— CH_2O в диапазоне начальных концентраций $c_{3,0} = 0,1 - 0,5$ моль/л;

— ионы Ni^{2+} (задаваемые солью NiCl_2); диапазон начальных концентраций $c_{4,0} = 0,008 - 0,0126$ моль/л.

Можно предположить, что скорость процесса меднения будет соответствовать следующему уравнению:

$$w = k^{\text{эфф}} c_{\text{Cu}^{2+}}^a c_{\text{OH}^-}^b c_{\text{CH}_2\text{O}}^c c_{\text{Ni}^{2+}}^d,$$

где a, b, c, d — частные порядки процесса меднения по ионам меди, щелочи, формальдегиду и ионам никеля, которые и нужно определить в рамках этой задачи; $k^{\text{эфф}}$ — эффективная константа скорости, включающая в себя влияние концентраций всех остальных компонентов раствора и влияние температуры

С. 335–338 ; Физическая химия : учеб. пособие для вузов : в 2 кн. / ред. К. С. Краснов. 3-е изд., испр. М., 2001. Кн. 2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ. С. 105–110 ; Определение параметров кинетических уравнений : учеб. пособие / Е. И. Степановских, Ю. Н. Макурин, Л. Н. Маскаева, И. М. Морозова. Екатеринбург, 2008. 73 с.

на процесс меднения. В свою очередь, эффективную константу скорости можно, очевидно, представить как

$$k^{\text{эфф}} = k' \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right),$$

где E_A — эффективная энергия активации; k' — величина, включающая в себя влияние концентраций всех остальных компонентов раствора на скорость меднения и предэкспоненциальный множитель. Это сложная функция, и в рамках данной задачи мы ее вычислять не будем.

Из последнего выражения видно, как можно определить величину энергии активации для процесса меднения. Температура раствора химического меднения изменялась в опытах от 293 до 333 К.

Задачи для самостоятельного решения

В табл. 3.1–3.15 приведены данные кинетического эксперимента по определению параметров кинетического уравнения процесса химического меднения. Опыты проводились таким образом, чтобы при изучении влияния какого-либо фактора остальные были в течение опыта неизменны. Так, например, в серии 1 во всех опытах состав раствора был одинаков, кроме концентрации ионов двухвалентной меди, $c_{1,0}$. Во второй серии в каждом опыте изменялась только концентрация ионов гидроксила $c_{2,0}$ и т. д. В каждой серии опытов были измерены начальные скорости процесса (w_0 , мкм/ч) в зависимости от различных начальных концентраций ($c_{k,0}$, моль/л) тех компонентов раствора химического меднения, по которым определялся частный порядок. Для получения значений начальной скорости каждый раз снималась кинетическая кривая, и скорость определялась по линейному участку кривой.

Начальная скорость процесса выражена в толщине осажденного медного слоя, полученного в единицу времени. Эту величину легко получить, зная площадь поверхности подложки S , плотность массы металлической меди ρ , массу подложки, на которую осаждалось покрытие до опыта m_1 , после опыта m_2 , и время осаждения τ :

$$w = \frac{(m_2 - m_1)}{S\rho\tau}.$$

Подложкой служили специально подготовленные образцы стеклотекстолита. Образцы были предварительно нарезаны из листов большого формата, были измерены их длина и ширина.

Подготовка образцов протекала по следующим стадиям:

- обезжиривание в растворах моющих средств;
- промывка от раствора обезжиривания;
- сенсбилизация в растворе двухлористого олова;
- промывка после раствора сенсбилизации;
- активирование в растворе двухлористого палладия;
- промывка после раствора активирования.

Таблица 3.1

Данные для 1-го варианта задачи

Серия	Параметры	Значения			
1	Концентрация Cu^{2+} , $c_{1,0}$, моль/л	0,01	0,04	0,08	0,11
	Начальная скорость, w_0 , мкм/ч	0,33	1,33	2,67	3,67
2	Концентрация NaOH, $c_{2,0}$, моль/л	1,2	1,4	1,6	1,8
	Начальная скорость, w_0 , мкм/ч	2,83	2,92	3,0	3,07
3	Концентрация CH_2O , $c_{3,0}$, моль/л	0,19	0,22	0,25	0,30
	Начальная скорость, w_0 , мкм/ч	2,76	2,89	3,0	3,17
4	Концентрация Ni^{2+} , $c_{4,0}$, моль/л	0,0080	0,0090	0,0105	0,0125
	Начальная скорость, w_0 , мкм/ч	3,20	3,09	2,95	2,80
5	Температура раствора, К	293	308	318	328
	Начальная скорость, w_0 , мкм/ч	1,05	2,34	3,82	6,06

Таблица 3.2

Данные для 2-го варианта задачи

Серия	Параметры	Значения			
1	Концентрация Cu^{2+} , $c_{1,0}$, моль/л	0,02	0,05	0,07	0,10
	Начальная скорость, мкм/ч	0,67	1,67	2,33	3,33
2	Концентрация NaOH, $c_{2,0}$, моль/л	1,25	1,35	1,45	1,65
	Начальная скорость, мкм/ч	2,86	2,90	2,94	3,02
3	Концентрация CH_2O , $c_{3,0}$, моль/л	0,21	0,24	0,27	0,29
	Начальная скорость, мкм/ч	2,85	2,96	3,07	3,14
4	Концентрация Ni^{2+} , $c_{4,0}$, моль/л	0,0085	0,0100	0,0120	0,0130
	Начальная скорость, мкм/ч	3,15	3,0	2,84	2,77
5	Температура раствора, К	298	313	323	333
	Начальная скорость, мкм/ч	1,38	3,00	4,83	7,55

Таблица 3.3

Данные для 3-го варианта задачи

Серия	Параметры	Значения			
1	Концентрация Cu^{2+} , $c_{1,0}$, моль/л	0,03	0,06	0,09	0,11
	Начальная скорость, мкм/ч	1,00	2,00	3,00	3,67
2	Концентрация NaOH , $c_{2,0}$, моль/л	1,2	1,3	1,4	1,5
	Начальная скорость, мкм/ч	2,83	2,88	2,92	2,96
3	Концентрация CH_2O , $c_{3,0}$, моль/л	0,22	0,25	0,28	0,30
	Начальная скорость, мкм/ч	2,89	3,00	3,11	3,17
4	Концентрация Ni^{2+} , $c_{4,0}$, моль/л	0,0095	0,0105	0,0115	0,0130
	Начальная скорость, мкм/ч	3,04	2,95	2,87	2,77
5	Температура раствора, К	303	313	323	328
	Начальная скорость, мкм/ч	1,81	3,00	4,83	6,06

Таблица 3.4

Данные для 4-го варианта задачи

Серия	Параметры	Значения			
1	Концентрация Cu^{2+} , $c_{1,0}$, моль/л	0,01	0,05	0,08	0,11
	Начальная скорость, мкм/ч	0,33	1,67	2,67	3,67
2	Концентрация NaOH , $c_{2,0}$, моль/л	1,25	1,35	1,50	1,70
	Начальная скорость, мкм/ч	2,86	2,90	2,96	3,04
3	Концентрация CH_2O , $c_{3,0}$, моль/л	0,20	0,23	0,26	0,29
	Начальная скорость, мкм/ч	2,81	2,93	3,04	3,14
4	Концентрация Ni^{2+} , $c_{4,0}$, моль/л	0,0080	0,0090	0,0110	0,0125
	Начальная скорость, мкм/ч	3,2	3,09	2,91	2,8
5	Температура раствора, К	303	313	323	328
	Начальная скорость, мкм/ч	1,61	3,00	5,37	7,10

Таблица 3.5

Данные для 5-го варианта задачи

Серия	Параметры	Значения			
1	Концентрация Cu^{2+} , $c_{1,0}$, моль/л	0,02	0,04	0,07	0,10
	Начальная скорость, мкм/ч	0,67	1,33	2,33	3,33
2	Концентрация NaOH , $c_{2,0}$, моль/л	1,30	1,45	1,65	1,85
	Начальная скорость, мкм/ч	2,88	2,94	3,02	3,09
3	Концентрация CH_2O , $c_{3,0}$, моль/л	0,19	0,21	0,24	0,27
	Начальная скорость, мкм/ч	2,76	2,85	2,96	3,07

Окончание табл. 3.5

Серия	Параметры	Значения			
		4	Концентрация Ni^{2+} , $c_{4,0}$, моль/л	0,0080	0,0095
Начальная скорость, мкм/ч	3,20		3,04	2,95	2,87
5	Температура раствора, К	293	308	318	328
	Начальная скорость, мкм/ч	0,83	2,21	4,03	7,10

Таблица 3.6

Данные для 6-го варианта задачи

Серия	Параметры	Значения			
		1	Концентрация Cu^{2+} , $c_{1,0}$, моль/л	0,03	0,06
Начальная скорость, мкм/ч	1,00		2,00	2,67	3,67
2	Концентрация NaOH , $c_{2,0}$, моль/л	1,30	1,45	1,60	1,8
	Начальная скорость, мкм/ч	2,88	2,94	3,0	3,07
3	Концентрация CH_2O , $c_{3,0}$, моль/л	0,20	0,23	0,26	0,29
	Начальная скорость, мкм/ч	2,81	2,93	3,04	3,14
4	Концентрация Ni^{2+} , $c_{4,0}$, моль/л	0,0085	0,0100	0,0110	0,0120
	Начальная скорость, мкм/ч	3,15	3,00	2,91	2,84
5	Температура раствора, К	298	313	323	333
	Начальная скорость, мкм/ч	1,16	3,00	5,37	9,29

Таблица 3.7

Данные для 7-го варианта задачи

Серия	Параметры	Значения			
		1	Концентрация Cu^{2+} , $c_{1,0}$, моль/л	0,12	0,16
Начальная скорость, мкм/ч	2,34		2,79	3,09	3,46
2	Концентрация NaOH , $c_{2,0}$, моль/л	1,25	1,45	1,65	1,85
	Начальная скорость, мкм/ч	2,82	2,93	3,02	3,11
3	Концентрация CH_2O , $c_{3,0}$, моль/л	0,22	0,25	0,26	0,29
	Начальная скорость, мкм/ч	2,85	3,00	3,05	3,18
4	Концентрация Ni^{2+} , $c_{4,0}$, моль/л	0,009	0,010	0,011	0,012
	Начальная скорость, мкм/ч	3,06	3,00	2,94	2,89
5	Температура раствора, К	298	313	323	333
	Начальная скорость, мкм/ч	1,31	3,00	5,00	8,09

Таблица 3.8

Данные для 8-го варианта задачи

Серия	Параметры	Значения			
1	Концентрация Cu^{2+} , $c_{1,0}$, моль/л	0,14	0,17	0,20	0,24
	Начальная скорость, мкм/ч	2,57	2,89	3,18	3,55
2	Концентрация NaOH , $c_{2,0}$, моль/л	1,2	1,4	1,6	1,8
	Начальная скорость, мкм/ч	2,79	2,90	3,00	3,09
3	Концентрация CH_2O , $c_{3,0}$, моль/л	0,19	0,22	0,25	0,28
	Начальная скорость, мкм/ч	2,69	2,85	3,00	3,14
4	Концентрация Ni^{2+} , $c_{4,0}$, моль/л	0,008	0,0095	0,0105	0,013
	Начальная скорость, мкм/ч	3,13	3,03	2,97	2,84
5	Температура раствора, К	298	313	323	333
	Начальная скорость, мкм/ч	1,44	3,0	4,71	7,21

Таблица 3.9

Данные для 9-го варианта задачи

Серия	Параметры	Значения			
1	Концентрация Cu^{2+} , $c_{1,0}$, моль/л	0,15	0,18	0,22	0,25
	Начальная скорость, мкм/ч	2,68	2,99	3,37	3,64
2	Концентрация NaOH , $c_{2,0}$, моль/л	1,2	1,3	1,5	1,7
	Начальная скорость, мкм/ч	2,79	2,85	2,95	3,05
3	Концентрация CH_2O , $c_{3,0}$, моль/л	0,20	0,24	0,28	0,30
	Начальная скорость, мкм/ч	2,74	2,95	3,14	3,23
4	Концентрация Ni^{2+} , $c_{4,0}$, моль/л	0,008	0,009	0,0105	0,012
	Начальная скорость, мкм/ч	3,13	3,06	2,97	2,89
5	Температура раствора, К	303	313	323	328
	Начальная скорость, мкм/ч	1,74	3,00	5,00	6,39

Таблица 3.10

Данные для 10-го варианта задачи

Серия	Параметры	Значения			
1	Концентрация Cu^{2+} , $c_{1,0}$, моль/л	0,12	0,17	0,22	0,25
	Начальная скорость, мкм/ч	2,34	2,89	3,37	3,64
2	Концентрация NaOH , $c_{2,0}$, моль/л	1,35	1,50	1,65	1,80
	Начальная скорость, мкм/ч	2,88	2,95	3,02	3,09
3	Концентрация CH_2O , $c_{3,0}$, моль/л	0,19	0,21	0,23	0,27
	Начальная скорость, мкм/ч	2,69	2,80	2,90	3,09

Серия	Параметры	Значения			
		4	Концентрация Ni^{2+} , $c_{4,0}$, моль/л	0,0085	0,0095
Начальная скорость, мкм/ч	3,10		3,03	2,91	2,87
5	Температура раствора, К	303	313	323	328
	Начальная скорость, мкм/ч	1,85	3,00	4,71	5,85

Таблица 3.11

Данные для 11-го варианта задачи

Серия	Параметры	Значения			
		1	Концентрация Cu^{2+} , $c_{1,0}$, моль/л	0,14	0,18
Начальная скорость, мкм/ч	2,57		2,99	3,18	3,55
2	Концентрация NaOH , $c_{2,0}$, моль/л	1,25	1,35	1,50	1,7
	Начальная скорость, мкм/ч	2,82	2,88	2,95	3,05
3	Концентрация CH_2O , $c_{3,0}$, моль/л	0,20	0,23	0,26	0,3
	Начальная скорость, мкм/ч	2,74	2,90	3,05	3,23
4	Концентрация Ni^{2+} , $c_{4,0}$, моль/л	0,0080	0,0095	0,0110	0,0125
	Начальная скорость, мкм/ч	3,13	3,03	2,94	2,87
5	Температура раствора, К	298	308	318	328
	Начальная скорость, мкм/ч	1,31	2,29	3,89	6,39

Таблица 3.12

Данные для 12-го варианта задачи

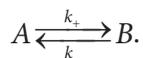
Серия	Параметры	Значения			
		1	Концентрация Cu^{2+} , $c_{1,0}$, моль/л	0,12	0,16
Начальная скорость, мкм/ч	2,34		2,79	3,09	3,46
2	Концентрация NaOH , $c_{2,0}$, моль/л	1,25	1,40	1,60	1,8
	Начальная скорость, мкм/ч	2,82	2,90	3,00	3,09
3	Концентрация CH_2O , $c_{3,0}$, моль/л	0,21	0,24	0,27	0,29
	Начальная скорость, мкм/ч	2,80	2,95	3,09	3,18
4	Концентрация Ni^{2+} , $c_{4,0}$, моль/л	0,0085	0,010	0,0115	0,0130
	Начальная скорость, мкм/ч	3,10	3,00	2,91	2,84
5	Температура раствора, К	298	308	318	328
	Начальная скорость, мкм/ч	1,44	2,37	3,77	5,85

4. КИНЕТИКА СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЙ

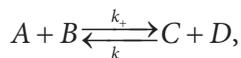
Основные теоретические положения

Сложными называются реакции, состоящие из нескольких стадий, каждая из которых является элементарной (простой) реакцией. Рассмотрим формальную кинетику для сложных гомогенных реакций в закрытых системах. Так же, как и в случае кинетики простых реакций, для краткости сформируем табл. 4.1–4.3, в которых сгруппируем все основные сведения о типовых сложных реакциях, которые понадобятся для решения задач расчетных работ. В случае, если данных будет недостаточно для понимания логики задачи, рекомендуем обратиться к лекциям или к литературе, список которой приведен в конце пособия.

Сложная реакция, состоящая из двух элементарных реакций первого порядка, одна из которых протекает в обратном направлении, называется *обратимой реакцией первого порядка*. Схематично такую реакцию можно представить как



К обратимым реакциям относятся, например, изомерные превращения в различных классах органических соединений. Обратимые реакции могут быть не только первого, но и второго порядка:



а также смешанного порядка:



В общем случае можно сказать, что все реакции обратимы. Но часто скорость прямой стадии существенно больше скорости обратной стадии, и тогда считается, что эта реакция протекает в одном направлении, необратимо.

Таблица 4.1

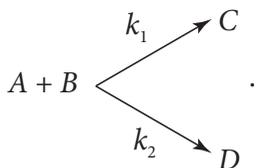
Кинетические характеристики обратимых мономолекулярных реакций

Параметры	Выражение
Тип реакции	$A \xrightleftharpoons[k_-]{k_+} B$
Дифференциальное уравнение	$\frac{dx}{d\tau} = k_+(c_{A,0} - x) - k_-(c_{B,0} + x)$
Интегральное уравнение	$\ln \frac{x_{\text{равн}}}{x_{\text{равн}} - x} = (k_+ + k_-)\tau$
Равновесная плотность глубины реакции	$x_{\text{равн}} = \frac{k_+ c_{A,0} - k_- c_{B,0}}{k_+ + k_-}$
Координаты графика, в которых подтверждается соответствие кинетики данному порядку	$\ln \frac{x_{\text{равн}}}{x_{\text{равн}} - x}; \tau$
Угловой коэффициент прямой при графическом решении	$\text{tg}\alpha = a = k_+ + k_-$
Равновесие характеризуется константой	$K_r^c = \frac{c_B^{\text{равн}}}{c_A^{\text{равн}}} = \frac{c_{B,0} + x_{\text{равн}}}{c_{A,0} - x_{\text{равн}}} = \frac{k_+}{k_-}$
Необходимая система уравнений для решения обратной задачи кинетики	$a = k_+ + k_-; K_r^c = \frac{k_+}{k_-}$
Размерность константы скорости мономолекулярной реакции	Время ⁻¹
Время полупревращения мономолекулярной реакции	$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$
Плотность глубины реакции	$x = \frac{K_r^c \cdot c_{A,0} - c_{B,0}}{K_r^c + 1} (1 - e^{-(k_+ + k_-)\tau})$
Уравнение кинетической кривой вещества А	$c_A = c_{A,0} - x$
Уравнение кинетической кривой вещества В	$c_B = c_{B,0} + x$

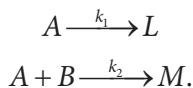
Реакции, в которых исходные вещества превращаются одновременно по нескольким направлениям с образованием различных продуктов, называются параллельными. Общая схема такого превращения для случая реакций первого порядка имеет вид



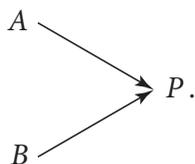
Кроме этого, параллельные реакции могут быть реакциями второго порядка. Тогда их схематическое изображение будет таким:



Возможны параллельные реакции разных порядков:



Особое место занимают параллельные реакции с одним продуктом:



Математическое описание всех этих реакций основано на общих принципах, но имеет довольно сложные решения дифференциальных кинетических уравнений, поэтому мы рассмотрим самую простую реакцию — мономолекулярную параллельную реакцию, кинетические характеристики которой приведены в табл. 4.2.

Реакции, которые состоят из последовательных элементарных стадий, называются *последовательными*. Промежуточные вещества, которые образуются в одной стадии, расходуются в последующей.

Обычно очень трудно рассчитать текущую концентрацию промежуточного вещества. Аналитические выражения и кинетические характеристики получены только для последовательных реакций с двумя односторонними мономолекулярными элементарными стадиями (табл. 4.3).

Зачастую сложные реакции представляют собой сочетание разных типов реакций. Это могут быть реакции, например, такие:



Таблица 4.2

Кинетические характеристики параллельных мономолекулярных реакций

Параметры	Выражение
Тип реакции	$A \xrightarrow{k_1} B$ $A \xrightarrow{k_2} D$
Дифференциальное уравнение	$\frac{dx}{d\tau} = (k_1 + k_2)(c_{A,0} - x)$
Интегральное уравнение	$\ln \frac{c_{A,0}}{c_{A,0} - x} = (k_1 + k_2)\tau$
Координаты графика, в которых решается вопрос о соответствии кинетики данному порядку	$\ln \frac{c_{A,0}}{c_{A,0} - x}; \tau$
Угловой коэффициент при графическом решении	$tg\alpha = a = k_1 + k_2$
Размерность константы скорости параллельной мономолекулярной реакции	Время ⁻¹
Время полупревращения параллельной реакции первого порядка	$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$
Уравнение кинетической кривой исходного вещества	$c_{A,0} - x = c_A = c_{A,0} e^{-(k_1 + k_2)\tau}$
Уравнение кинетической кривой продукта реакции В	$c_B = \frac{k_1 c_{A,0}}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1 + k_2)\tau})$
Уравнение кинетической кривой продукта реакции D	$c_D = \frac{k_2 c_{A,0}}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1 + k_2)\tau})$
Система уравнений для определения каждой константы скорости	$\frac{c_B}{c_D} = \frac{k_1}{k_2}; a = k_1 + k_2$

Таблица 4.3

Кинетические характеристики последовательных мономолекулярных реакций

Параметры	Выражение
Тип реакции	$A \xrightarrow{k_1} P \xrightarrow{k_2} B$
Дифференциальное уравнение первой стадии	$\frac{dx}{d\tau} = k_1(c_{A,0} - x)$
Интегральное уравнение первой стадии	$\ln \frac{c_{A,0}}{c_{A,0} - x} = k_1\tau$

Параметры	Выражение
Координаты графика, по которым определяется константа скорости первой стадии	$\ln \frac{c_{A,0}}{c_{A,0} - x}; \tau$
Угловой коэффициент при графическом решении	$\operatorname{tg} \alpha = a = k_1$
Уравнение кинетической кривой исходного вещества	$c_{A,0} - x = c_A = c_{A,0} e^{-k_1 \tau}$
Дифференциальное уравнение второй стадии	$\frac{dc_p}{d\tau} = k_1 c_{A,0} e^{-k_1 \tau} - k_2 c_p$
Интегральное уравнение второй стадии	$c_p = \frac{k_1}{k_2 - k_1} c_{A,0} \left[e^{-k_1 \tau} - e^{-k_2 \tau} \right]$
Координаты максимума на кинетической кривой интермедиата	$\tau_{\max} = \frac{\ln \gamma}{k_1 (\gamma - 1)}; \gamma = \frac{k_2}{k_1}; c_{p, \max} = c_{A,0} \gamma^{1-\gamma}$
Уравнение кинетической кривой продукта реакции В	$c_B = c_{A,0} \left[1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 \tau} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 \tau} \right]$
Константа скорости второй стадии, определяемая по координатам максимума	$k_2 = \frac{1}{\tau_{\max}} \ln \frac{c_{A,0}}{c_{p, \max}}$

Система кинетических уравнений для таких схем обычно бывает довольно сложной. Рассмотрим примеры решения задач с мономолекулярными сложными реакциями.

Примеры решения типовых задач

Пример 4.1

В системе протекает обратимая мономолекулярная реакция $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$. Известна константа равновесия этой реакции, она равна 8, а константа скорости прямой реакции равна $0,4 \text{ с}^{-1}$. Предполагая, что начальная концентрация вещества В равна 0, определите время, при котором текущие концентрации веществ А и В станут равными.

Решение

Константа равновесия обратимой реакции связана с константами скоростей прямой и обратной стадий следующим соотношением:

$$K_r^c = \frac{k_1}{k_{-1}}.$$

Отсюда можно найти константу скорости обратной стадии:

$$k_{-1} = \frac{k_1}{K_r^c} = \frac{0,4}{8} = 0,05 \text{ с}^{-1}.$$

Кинетическое уравнение обратимой мономолекулярной реакции в интегральной форме имеет вид:

$$k_1 + k_{-1} = \frac{1}{\tau} \ln \frac{x^{\text{равн}}}{x^{\text{равн}} - x},$$

где $x^{\text{равн}}$ — плотность глубины химической реакции, наблюдаемая при равновесии; x — текущая плотность глубины реакции.

Известно, что плотность глубины реакции при равновесии можно найти как

$$x^{\text{равн}} = \frac{k_1 c_{A,0} - k_{-1} c_{B,0}}{k_1 + k_{-1}}.$$

Подстановка значений констант скоростей приводит к следующему выражению равновесной плотности глубины реакции:

$$x^{\text{равн}} = \frac{0,4 \cdot c_{A,0}}{0,4 + 0,05}.$$

Раз в начальный момент времени продукта реакции в системе не было, то концентрации веществ A и B станут равными, когда текущая плотность

глубины реакции будет равна $x = \frac{c_{A,0}}{2}$.

Подстановка выражений плотностей реакции в кинетическое уравнение и дальнейшее преобразование позволяют найти время:

$$\tau = \frac{1}{k_1 + k_{-1}} \ln \frac{x^{\text{равн}}}{x^{\text{равн}} - x} = \frac{1}{k_1 + k_{-1}} \ln \frac{0,4c_{A,0}}{0,45(0,4c_{A,0}/0,45 - c_{A,0}/2)} = 1,84 \text{ с}.$$

Пример 4.2

Для мономолекулярной обратимой реакции $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$ в начальный момент концентрации A и B равны $0,02$ моль/л. Константа скорости прямой стадии составляет 15 с^{-1} , а обратной стадии равна 1 с^{-1} . Вычислите текущие концентрации вещества A и B через $0,08$ с после начала реакции.

Решение

Для нахождения текущих концентраций веществ A и B нужно использовать балансовые соотношения:

$$c_A = c_{A,0} - x; \quad c_B = c_{B,0} + x.$$

Интегральное кинетическое уравнение обратимой реакции имеет вид

$$k_1 + k_{-1} = \frac{1}{\tau} \ln \frac{x^{\text{равн}}}{x^{\text{равн}} - x},$$

где величина равновесной плотности глубины реакции находится как

$$x^{\text{равн}} = \frac{k_1 c_{A,0} - k_{-1} c_{B,0}}{k_1 + k_{-1}}.$$

Эта величина постоянна для кинетики данной реакции при определенной температуре и известных начальных концентрациях реагента и продукта, и она равна

$$x^{\text{равн}} = \frac{15 \cdot 0,02 - 1 \cdot 0,02}{15 + 1} = 0,0175 \text{ моль/л.}$$

Далее нужно определить текущую плотность глубины реакции x при времени 0,08 с и текущие концентрации исходного вещества и продукта:

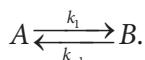
$$x = x^{\text{равн}} \left(1 - e^{-(k_1 + k_{-1})\tau} \right) = 0,0175 \left(1 - e^{(-16 \cdot 0,08)} \right) = 0,0126 \text{ моль/л.}$$

$$c_A = c_{A,0} - x = 0,02 - 0,0126 = 0,0074 \text{ моль/л.}$$

$$c_B = c_{B,0} + x = 0,02 + 0,0126 = 0,0326 \text{ моль/л.}$$

Пример 4.3

В системе протекает обратимая мономолекулярная реакция



При двух разных температурах опытов при условии, что продукт B присутствует в системе в начальный момент в количестве 2 %, получены следующие данные: при 293 К содержание продукта при времени 15 мин будет 43,3 %, а при бесконечно большом времени составит 57,8 %; при 313 К на девятой минуте

содержание B составляет 55,6 %, а при равновесии достигает 62,8 %. Найдите константы скорости прямой и обратной реакции при разных температурах и величину энергии активации каждой стадии.

Решение

Равновесная плотность глубины реакции при первой температуре

$$x_{\text{равн}} = c_B^{\text{равн}} = 0,587c_0,$$

а равновесные концентрации веществ равны

$$c_B^{\text{равн}} = 0,578c_0, \text{ а } c_A^{\text{равн}} = (1 - 0,578)c_0.$$

Константу равновесия реакции легко связать с константами скоростей прямой и обратной стадии, то есть

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = K_r^c = \frac{c_B^{\text{равн}}}{c_A^{\text{равн}}} = \frac{0,578c_0}{(1 - 0,578)c_0} = 1,37.$$

Исходя из этих данных, решаем систему уравнений:

$$\begin{cases} \frac{k_1}{k_{-1}} = 1,37; \\ k_1 + k_{-1} = \frac{1}{15} \ln \frac{0,578c_0}{0,578c_0 - 0,433c_0} = 0,092 \text{ мин}^{-1}. \end{cases}$$

Находим константы скорости прямой и обратной реакций при 293 К:

$$k_1 = 0,053 \text{ мин}^{-1}; k_{-1} = 0,039 \text{ мин}^{-1}.$$

Также рассчитываем константы скоростей при второй температуре. По таблице при 313 К $x_{\text{равн}} = 0,628c_0$, $c_B^{\text{равн}} = 0,628c_0$, а $c_A^{\text{равн}} = (1 - 0,628)c_0$.

$$\begin{cases} \frac{k'_1}{k'_{-1}} = \frac{0,628c_0}{(1 - 0,628)c_0} = 1,69; \\ k'_1 + k'_{-1} = \frac{1}{9} \ln \frac{0,628c_0}{0,628c_0 - 0,556c_0} = 0,240 \text{ мин}^{-1}. \end{cases}$$

Решая систему уравнений, получим:

$$k'_1 = 0,151 \text{ мин}^{-1}; k'_{-1} = 0,089 \text{ мин}^{-1}.$$

Теперь применим уравнение Аррениуса для определения величины энергии активации каждой стадии. Имеем для прямой стадии следующие данные:

$$\text{при } 293 \text{ К } k_1 = 0,053 \text{ мин}^{-1}; \text{ при } 313 \text{ К } k'_1 = 0,151 \text{ мин}^{-1}.$$

Следовательно, энергия активации прямой стадии

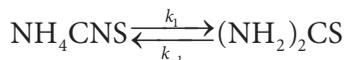
$$E_A = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k'_1}{k_1} = \frac{8,314 \cdot 293 \cdot 313}{313 - 293} \ln \frac{0,151}{0,053} = 39914 \text{ Дж/моль.}$$

Для обратной стадии обратимой реакции при 293 К известно, что $k_{-1} = 0,039 \text{ мин}^{-1}$, а при 313 К $k'_{-1} = 0,089 \text{ мин}^{-1}$. Значит, энергия активации обратной стадии

$$E_A = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k'_{-1}}{k_{-1}} = \frac{8,314 \cdot 293 \cdot 313}{313 - 293} \ln \frac{0,089}{0,039} = 31455 \text{ Дж/моль.}$$

Пример 4.4

При протекании мономолекулярной обратимой реакции



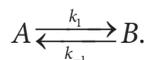
определено количество прореагировавшего роданида аммония в разные моменты времени.

Время определения, мин	Количество прореагировавшего NH_4CNS , %
0	0
19	6,9
38	10,4
48	12,3
60	13,6

При достижении состояния равновесия 21,2 % роданистого аммония превратилось в тиомочевину. Найдите константы скоростей прямой и обратной стадии реакции.

Решение

Переведем для простоты записи приведенную в условии задачу в символьный вариант:



Интегральное кинетическое уравнение двусторонней мономолекулярной реакции имеет вид:

$$(k_1 + k_{-1})\tau = \ln \frac{x_{\text{равн}}}{x_{\text{равн}} - x}$$

Нам известно количество прореагировавшего исходного вещества, то есть плотность глубины химической реакции, x . Равновесная плотность глубины химической реакции $x^{\text{равн}} = 21,2\%$. Чтобы найти сумму констант скоростей прямой и обратной стадии, нужно построить график в координатах $\ln \frac{x^{\text{равн}}}{x^{\text{равн}} - x}$; τ .

Приведем данные к формату, удобному для подстановки в интегральное кинетическое уравнение.

Время определения, мин	$\ln \frac{x^{\text{равн}}}{x^{\text{равн}} - x}$
0	0,099
19	0,393
38	0,674
48	0,868
60	1,026

Строим графическую зависимость $\ln \frac{x^{\text{равн}}}{x^{\text{равн}} - x}$ от времени (рис. 4.1):

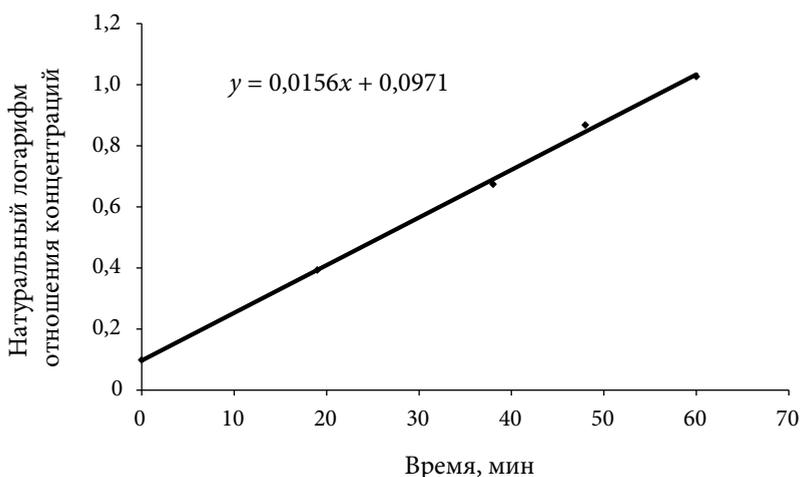


Рис. 4.1. Анаморфоза кинетической кривой обратимой реакции

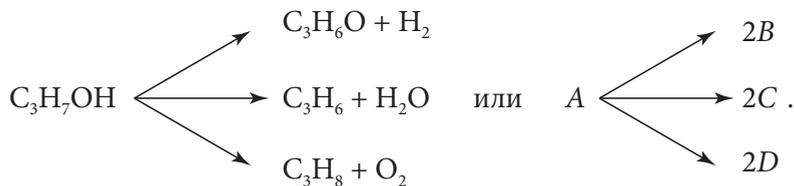
Согласно уравнению линии тренда, угловой коэффициент прямой равен $(k_1 + k_{-1}) = 0,0156 \text{ мин}^{-1}$. Константа равновесия связана с константами скоростей прямой и обратной реакции:

$$K_r^c = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{c_B^{\text{равн}}}{c_A^{\text{равн}}} = \frac{x^{\text{равн}}}{c_{A,0} - x^{\text{равн}}} = \frac{21,2}{100 - 21,2} = 0,27.$$

Решая систему $(k_1 + k_{-1}) = 0,0156 \text{ мин}^{-1}$; $k_1/k_{-1} = 0,27$, можно найти константы скоростей по отдельности. Получаем, что $k_{-1} = 0,0122 \text{ мин}^{-1}$; $k_1 = 0,0033 \text{ мин}^{-1}$.

Пример 4.5

Каталитическая реакция разложения изопропилового спирта протекает при 588 К по схеме



Через 4,3 с после начала опыта определили концентрации всех участников реакции: $c_A = 27,4 \text{ моль/л}$; $c_B = 7,5 \text{ моль/л}$; $c_C = 8,1 \text{ моль/л}$; $c_D = 1,7 \text{ моль/л}$.

Определите константу скорости каждой стадии этой параллельной реакции, если известно, что в начале опыта в системе был только изопропиловый спирт.

Решение

В условии данной задачи не дана начальная концентрация исходного вещества, но по условию материального баланса можно записать:

$$c_{A,0} = c_A + 2c_B + 2c_C + 2c_D.$$

Следовательно, начальная концентрация равна:

$$c_{A,0} = 27,4 + 2 \cdot 7,5 + 2 \cdot 8,1 + 2 \cdot 1,7 = 62 \text{ моль/л}.$$

Интегральное кинетическое уравнение мономолекулярной параллельной реакции имеет вид:

$$(k_1 + k_2 + k_3) = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_{A,0}}{c_A}.$$

Из него расчетом находим сумму констант:

$$(k_1 + k_2 + k_3) = \frac{1}{4,3} \ln \frac{62}{27,4} = 0,190 \text{ с}^{-1}.$$

Если все стадии параллельной реакции имеют одинаковый порядок (что и наблюдается в нашем случае), то отношение продуктов стадий будет связано с отношениями констант скоростей стадий:

$$\frac{c_B}{c_C} = \frac{k_1}{k_2}; \quad \frac{c_C}{c_D} = \frac{k_2}{k_3}.$$

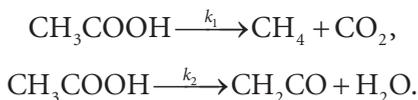
Решаем систему уравнений:

$$\begin{cases} (k_1 + k_2 + k_3) = 0,190; \\ \frac{7,5}{8,1} = \frac{k_1}{k_2}; \\ \frac{8,1}{1,7} = \frac{k_2}{k_3}. \end{cases}$$

$$k_1 = 0,082 \text{ с}^{-1}; k_2 = 0,089 \text{ с}^{-1}; k_3 = 0,019 \text{ с}^{-1}.$$

Пример 4.6

Кинетика разложения уксусной кислоты при температуре 1 100 К соответствует кинетике параллельной реакции первого порядка. Схема реакции имеет следующий вид:



Известно, что время полупревращения $\tau_{1/2}$ равно 0,08 с. Отношение числа молей образовавшегося метана к числу молей кетена $n_{\text{CH}_4} / n_{\text{CH}_2\text{CO}}$ равно 0,7. Рассчитайте значение констант скоростей каждой из стадий параллельной реакции.

Решение

Для мономолекулярной параллельной реакции время полупревращения не зависит от начальной концентрации исходного вещества и может быть найдено по формуле:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1 + k_2}.$$

Отсюда можно определить сумму констант скоростей стадий параллельной реакции:

$$k_1 + k_2 = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}} = \frac{\ln 2}{0,08} = 8,66 \text{ с}^{-1}.$$

При одинаковом порядке реакции стадий параллельной реакции справедливо соотношение

$$\frac{c_{\text{CH}_4}}{c_{\text{CH}_2\text{CO}}} = \frac{k_1}{k_2}.$$

Известно, что $\frac{c_{\text{CH}_4}}{c_{\text{CH}_2\text{CO}}} = 9$. Составляем систему уравнений:

$$\begin{cases} k_1 + k_2 = 8,66; \\ \frac{k_1}{k_2} = 9. \end{cases}$$

$$k_1 = 7,794 \text{ с}^{-1}; k_2 = 0,866 \text{ с}^{-1}.$$

Пример 4.7

Известны табличные данные по зависимости концентрации реагента и интермедиата мономолекулярной последовательной реакции $A \rightarrow B \rightarrow C$ от времени:

Время, мин	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	7,0
c_A , моль/м ³	200,0	127,5	81,3	51,8	33,1	21,1	8,6
c_B , моль/м ³	0,0	61,9	85,3	88,4	81,5	70,6	47,8

Постройте кинетические кривые всех участников реакции и определите константы скоростей стадий.

Решение

На рис. 4.2 приведены кинетические кривые реагента A и интермедиата B . Можно воспользоваться уравнением материального баланса

$$c_{A,0} = c_A + c_B + c_C$$

и, найдя текущие концентрации продукта реакции, построить кинетическую кривую вещества C (рис. 4.2, кривая 3).

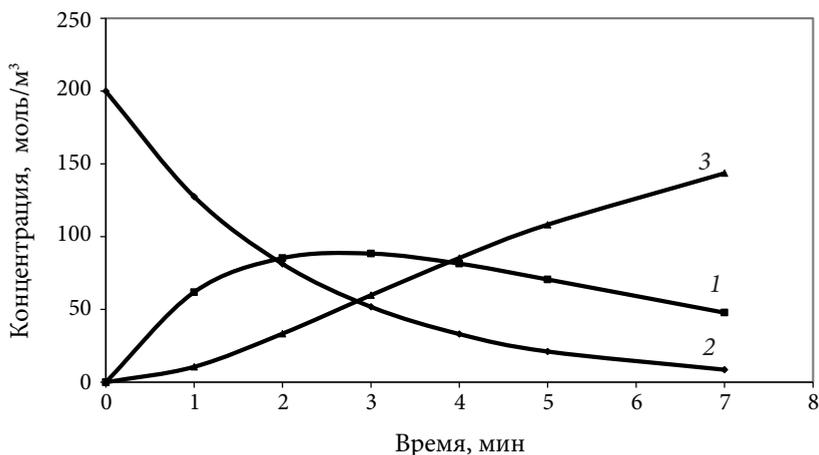


Рис. 4.2. Кинетические кривые вещества A (1), вещества B (2) и вещества C (3)

Для решения обратной задачи кинетики, то есть для определения констант скоростей стадий, построим анаморфозу кинетической кривой реагента (рис. 4.3) и по угловому коэффициенту прямой найдем константу скорости первой стадии.

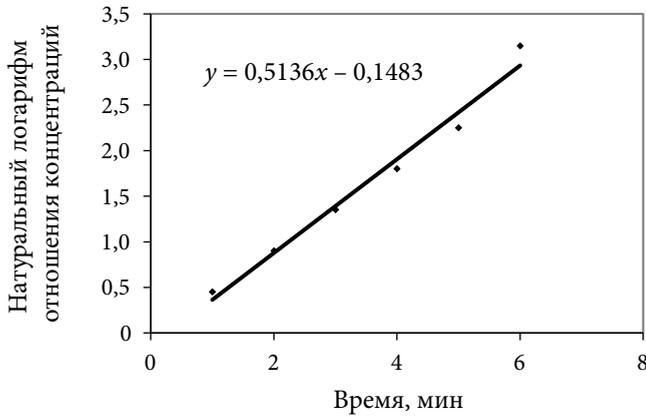


Рис. 4.3. Анаморфоза кинетической кривой реагента

Анализируя уравнение линии тренда, можно заключить, что константа скорости первой стадии равна $0,513 \text{ мин}^{-1}$.

Чтобы найти константу скорости второй стадии, нужно проанализировать кинетическую кривую интермедиата. При выполнении этого действия было получено следующее выражение, характеризующее абсциссу и ординату максимума этой кинетической кривой:

$$\tau_{\max} = \frac{\ln \gamma}{k_1(\gamma - 1)}; \quad c_{p, \max} = c_{A, 0} \gamma^{\frac{\gamma}{1-\gamma}},$$

где $\gamma = \frac{k_2}{k_1}$.

Преобразовав эти выражения и определив экспериментально по кинетической кривой высоту максимума, легко найти затем и константу скорости второй стадии k_2 :

$$\ln \gamma = k_1(\gamma - 1)\tau_{\max}; \quad \frac{\gamma}{\gamma - 1} \ln \gamma = \ln \frac{c_{A, 0}}{c_{p, \max}}. \quad k_2 = \frac{1}{\tau_{\max}} \ln \frac{c_{A, 0}}{c_{p, \max}}.$$

Подстановка в последнее уравнение данных, полученных при анализе кинетической кривой интермедиата, приводит к следующему результату:

$$k_2 = \frac{1}{3} \ln \frac{200}{88,4} = 0,272 \text{ мин}^{-1}.$$

Задачи для самостоятельного решения

Задача 4.1

Константы скорости прямой и обратной стадии мономолекулярной обратимой реакции $A \rightleftharpoons B$ равны k_1 и k_{-1} (табл. 4.4). Вычислите текущие концентрации веществ А и В через время τ , мин после начала реакции, если начальные концентрации этих веществ равны $c_{A,0}$ и $c_{B,0}$.

Таблица 4.4

Данные для задачи 4.1

Вариант	Время, мин	k_1 , мин ⁻¹	k_{-1} , мин ⁻¹	$c_{A,0}$, моль/м ³	$c_{B,0}$, моль/м ³
1	6	0,3	0,08	12	8
2	10	0,4	0,3	12	8
3	20	0,15	0,1	15	12
4	10	0,1	0,05	12	8
5	20	0,15	0,1	20	15
6	5	0,3	0,08	12	8
7	9	0,4	0,3	12	8
8	15	0,1	0,05	12	8
9	10	0,15	0,1	15	12
10	4	0,3	0,08	12	8
11	15	0,15	0,1	20	15
12	20	0,1	0,05	12	8
13	15	0,15	0,1	15	12
14	8	0,4	0,3	12	8
15	7	0,3	0,08	12	8
16	12	0,15	0,1	15	12
17	7	0,4	0,3	12	8
18	10	0,15	0,1	20	15
19	5	0,4	0,3	12	8
20	25	0,1	0,05	12	8

Критерии получения положительной оценки за решение задачи

В решении задачи обязательно должны содержаться следующие элементы:

- запись интегрального кинетического уравнения обратимой реакции первого порядка в общем виде;
- выражение, связывающее плотность глубины реакции с константами скоростей и временем протекания реакции;
- балансовые соотношения для реагента и продукта реакции;

- вычисление текущей концентрации реагента ко времени, указанному в условии;
- вычисление текущей концентрации продукта реакции.

Задача 4.2

Определите значения констант скоростей прямой и обратной стадии мономолекулярной реакции $A \rightleftharpoons B$ на основании данных о концентрации вещества A в разные моменты времени (табл. 4.5), если известно, что в начальный момент времени его концентрация составляла 95 %, а при установлении равновесия была равна 41,9 %.

Таблица 4.5

Данные для задачи 4.2

Вариант	Время, с	Концентрация А, %	Вариант	Время, с	Концентрация А, %
1	400	86,0	11	900	80,5
2	1400	76,7	12	1800	75,0
3	200	90,0	13	400	86,0
4	1200	78,0	14	1400	76,7
5	1000	79,5	15	200	90,0
6	500	84,6	16	1200	78,0
7	1500	76,2	17	1000	79,5
8	600	83,0	18	500	84,6
9	1600	76,0	19	1500	76,2
10	700	82,0	20	600	83,0

Критерии получения положительной оценки за решение задачи

В решении задачи обязательно должны содержаться следующие элементы:

- запись интегрального кинетического уравнения обратимой реакции первого порядка в общем виде;
- выводы о значениях концентрации реагирующих веществ в начальный момент времени и в момент равновесия;
- выражение для константы равновесия и вычисление величины константы равновесия;
- составление системы уравнений для вычисления констант скорости стадий.

Задача 4.3

В табл. 4.6 согласно номеру варианта студента указаны данные о концентрации вещества A (или B) при протекании обратимой реакции первого порядка

типа $A \rightleftharpoons B$. Постройте кинетическую кривую, ее анаморфозу и определите константы скоростей прямой и обратной стадии.

Таблица 4.6

Данные для задачи 4.3

Вариант	Показатели	Значения						
1	τ , мин	0	2	4	6	8,5	10,5	∞
	c_A , %	100	74,0	57,0	44,5	35,5	30,0	18,0
2	τ , мин	0	30	60	90	130	150	∞
	c_A , %	100	89,0	79,0	71,0	61,6	56,8	17,1
3	τ , мин	0	1,0	2,5	4,5	7,5	10,0	∞
	c_A , %	100	86,0	70,0	53,0	38,5	31,0	18,0
4	τ , мин	0	40	70	100	140	170	∞
	c_A , %	100	85,6	76,0	68,4	59,0	53,8	17,1
5	τ , мин	0	1,5	3,5	6,0	8,5	11,0	∞
	c_A , %	100	80,0	61,0	44,5	35,5	29,0	18,0
6	τ , мин	0	50	80	110	150	170	∞
	c_A , %	100	82,3	73,6	66,0	56,8	53,8	17,1
7	τ , мин	0	2,5	5,0	7,0	9,0	10,5	∞
	c_A , %	100	70	50	40	34	30	18
8	τ , мин	0	2,5	6,0	7,5	9,5	11,0	∞
	c_A , %	100	70,0	44,5	38,5	32,5	29,0	18,0
9	τ , мин	0	3	6	8	11	15	∞
	c_B , %	2,0	14,0	24,2	30,0	36,5	43,3	57,8
10	τ , мин	0	2	4	6	8	9	∞
	c_B , %	2,0	24,0	39,0	47,0	53,0	55,6	62,8
11	τ , мин	0	2	5	7	10	14	∞
	c_B , %	2,0	10,0	22,0	27,3	34,0	41,6	57,8
12	τ , мин	0	1	3	5	7	9	∞
	c_B , %	2,0	14,0	33,0	43,0	50,0	55,6	62,8
13	τ , мин	0	1	4	8	12	15	∞
	c_B , %	2,0	6,0	18,0	30,0	38,0	43,3	57,8
14	τ , мин	0	2	5	7	8	9	∞
	c_B , %	2,0	24,0	43,0	50,0	53,0	55,6	62,8
15	τ , мин	0	2	5	9	13	15	∞
	c_B , %	2,0	10,0	22,0	32,0	40,0	43,3	57,8

Критерии получения положительной оценки за решение задачи

В решении задачи обязательно должны содержаться следующие элементы:

- запись интегрального кинетического уравнения обратимой реакции первого порядка в общем виде;
- обоснование координат, в которых нужно построить анаморфозу кинетической кривой;
- построение кинетической кривой;
- построение анаморфозы кинетической кривой;
- определение углового коэффициента анаморфозы кинетической кривой;
- определение величины константы равновесия;
- составление системы уравнений и вычисление констант скоростей стадий обратимой реакции.

Задача 4.4

При изучении кинетики в реакционной системе $\text{Ni}(\text{NCS})^+ \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{NCS})_2$ получены значения констант скорости прямой k_1 и обратной k_{-1} реакции при температуре T_1 и значения констант скорости прямой k'_1 и обратной стадии k'_{-1} реакции при температуре T_2 (табл. 4.7). Определите по этим данным энергии активации каждой стадии.

Таблица 4.7

Данные для задачи 4.4

Вариант	T_1, K	$k_1 \cdot 10^{-5},$ л/(моль · с)	k_{-1}, c^{-1}	T_2, K	$k'_1 \cdot 10^{-5},$ л/(моль · с)	k'_{-1}, c^{-1}
1	294	0,8	35	306	3,15	320
2	295	0,94	44	305	2,8	264
3	296	1,06	50	302	2,0	145
4	297	1,2	60	303	2,2	175
5	298	1,35	72	304	2,5	210
6	300	1,66	106	306	3,15	320
7	301	1,84	125	306	3,15	320
8	302	2,0	145	305	2,8	264
9	303	2,2	175	295	0,94	44
10	304	2,5	210	296	1,06	50
11	306	3,15	320	300	1,66	106
12	305	2,8	264	299	1,5	89
13	303	2,2	175	298	1,35	72
14	304	2,5	210	297	1,2	60
15	302	2,0	145	296	1,06	50

Вариант	T_1, K	$k_1 \cdot 10^{-5},$ л/(моль · с)	$k_{-1}, \text{с}^{-1}$	T_2, K	$k'_1 \cdot 10^{-5},$ л/(моль · с)	$k'_{-1}, \text{с}^{-1}$
16	301	1,84	125	294	0,8	35
17	300	1,66	106	294	0,8	35
18	306	3,15	320	298	1,35	72
19	305	2,8	264	295	0,94	44
20	304	2,5	210	293	0,66	27

Критерии получения положительной оценки за решение задачи

В решении задачи обязательно должны содержаться следующие элементы:

- запись уравнения Аррениуса в дифференциальной форме;
- запись уравнения Аррениуса в интегральной форме;
- запись выражения, позволяющего определить величину энергии активации по двум значениям констант скоростей при разных температурах;
- вычисление энергии активации прямой и обратной стадий реакции.

Задача 4.5

В системе протекает обратимая реакция первого порядка $A \rightleftharpoons B$. Известны значения константы равновесия этой реакции K и константы скорости обратной стадии k_- (табл. 4.8), а также то, что начальная концентрация вещества B была равна нулю. Определите время, при котором концентрации веществ A и B в системе сравняются.

Таблица 4.8

Данные для задачи 4.5

Вариант	K	$k_-, \text{с}^{-1}$	Вариант	K	$k_-, \text{с}^{-1}$
1	9,0	0,05	11	7,8	0,04
2	7,5	0,05	12	8,0	0,04
3	7,8	0,05	13	10,0	0,03
4	8,0	0,05	14	9,0	0,03
5	9,0	0,03	15	8,0	0,03
6	7,5	0,03	16	7,0	0,03
7	7,8	0,03	17	10,0	0,04
8	8,0	0,03	18	9,0	0,04
9	9,0	0,04	19	8,0	0,04
10	7,5	0,04	20	7,0	0,04

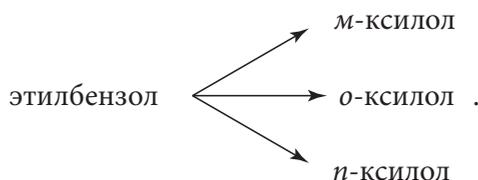
Критерии получения положительной оценки за решение задачи

В решении задачи обязательно должны содержаться следующие элементы:

- запись интегрального кинетического уравнения обратимой реакции первого порядка;
- запись выражения, показывающего, как можно вычислить равновесную плотность глубины реакции;
- условие, при котором наблюдается равенство концентраций всех веществ в системе;
- запись выражения, позволяющего рассчитать время, при котором концентрации веществ А и В сравниваются.

Задача 4.6

Реакция изомеризации этилбензола протекает при 600 К и 1 атм по схеме:



Через время, указанное в табл. 4.9 от начала опыта, определены концентрации всех присутствующих в системе веществ, моль/л. Найдите величины констант скоростей каждой из стадий этой параллельной реакции.

Таблица 4.9

Данные для задачи 4.6

Вариант	Время, с	Текущие концентрации, моль/м ³			
		этилбензол	м-ксилол	о-ксилол	п-ксилол
1	3	29,0	4,0	8,0	3,0
2	4	25,0	4,5	10,0	4,0
3	5	22,0	5,5	12,0	4,5
4	6	19,0	6,0	13,5	5,0
5	7	16,5	7,0	15,0	5,5
6	8	14,5	7,5	16,0	6,0
7	9	12,5	8,0	17,0	6,5
8	10	11,0	8,0	18,0	7,0
9	11	9,5	8,7	18,5	7,3
10	12	8,5	9,0	19,0	7,5
11	3	23,0	3,0	6,5	2,5
12	4	20,0	3,6	8,0	3,4

Вариант	Время, с	Текущие концентрации, моль/м ³			
		этилбензол	м-ксилол	о-ксилол	п-ксилол
13	5	17,5	4,5	9,2	3,8
14	6	15,2	4,8	10,8	4,2
15	7	13,0	5,6	12,0	4,4
16	8	11,6	6,0	12,6	4,8
17	9	10,0	6,4	13,6	5,0
18	10	8,8	6,4	14,4	5,4
19	11	7,6	7,0	14,8	5,6
20	12	6,6	7,2	15,2	6,0

Критерии получения положительной оценки за решение задачи

В решении задачи обязательно должны содержаться следующие элементы:

- запись интегрального кинетического уравнения параллельной реакции первого порядка в общем виде;
- вывод из этого уравнения выражения для зависимости доли израсходованного реагента от времени;
- вычисление текущей концентрации реагента ко времени, указанному в условии;
- запись соотношения между концентрациями продуктов параллельной реакции;
- выражение одной концентрации через другую;
- выражение, связывающее концентрацию продукта с количеством израсходованного реагента;
- вычисление текущих концентраций окиси и двуокиси углерода.

Задача 4.7

Для параллельной реакции первого порядка $A \rightarrow B$; $A \rightarrow C$ известны время превращения вещества A на долю α и выход продукта C в это время (табл. 4.10). Вычислите константы скорости первой и второй стадий этой реакции. Количество превращенного вещества A равно $\alpha c_{A,0}$.

Таблица 4.10

Данные для задачи 4.7

Вариант	Время, мин	Доля α	Выход продукта C , %	Вариант	Время, мин	Доля α	Выход продукта C , %
1	2	1/6	33	11	3	1/7	25
2	4	1/4	33	12	4	1/8	25

Вариант	Время, мин	Доля α	Выход продукта С, %	Вариант	Время, мин	Доля α	Выход продукта С, %
3	3	1/5	33	13	2	1/6	40
4	5	1/3	33	14	4	1/4	40
5	3	1/7	33	15	3	1/5	40
6	4	1/8	33	16	5	1/3	40
7	2	1/6	25	17	3	1/7	40
8	4	1/4	25	18	4	1/8	40
9	3	1/5	25	19	2	1/6	20
10	5	1/3	25	20	4	1/4	20

Критерии получения положительной оценки за решение задачи

В решении задачи обязательно должны содержаться следующие элементы:

— запись интегрального кинетического уравнения параллельной реакции первого порядка в общем виде;

— вывод из этого уравнения выражения для зависимости доли израсходованного реагента от времени;

— вычисление текущей концентрации реагента ко времени, указанному в условии;

— запись соотношения между концентрациями продуктов параллельной реакции;

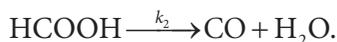
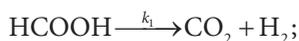
— выражение одной концентрации через другую;

— выражение, связывающее концентрацию продукта с количеством израсходованного реагента;

— вычисление текущих концентраций окиси и двуокиси углерода.

Задача 4.8

Муравьиная кислота каталитически при высокой температуре разлагается по двум параллельным стадиям:



Начальная концентрация кислоты — 5 моль/дм³. Константы скоростей стадий дегидрирования (k_1) и дегидратации (k_2) приведены в табл. 4.11. Рассчитайте концентрации муравьиной кислоты, окиси и двуокиси углерода во время t .

Данные для задачи 4.8

Вариант	Время, с	$k_1, \text{с}^{-1}$	$k_2, \text{с}^{-1}$	Вариант	Время, с	$k_1, \text{с}^{-1}$	$k_2, \text{с}^{-1}$
1	6	0,10	0,003	11	10	0,09	0,003
2	6	0,15	0,005	12	10	0,12	0,004
3	6	0,09	0,003	13	12	0,10	0,003
4	6	0,12	0,004	14	12	0,15	0,005
5	8	0,10	0,003	15	12	0,09	0,003
6	8	0,15	0,005	16	12	0,12	0,004
7	8	0,09	0,003	17	14	0,10	0,003
8	8	0,12	0,004	18	14	0,15	0,005
9	10	0,10	0,003	19	14	0,09	0,003
10	10	0,15	0,005	20	14	0,12	0,004

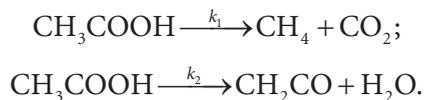
Критерии получения положительной оценки за решение задачи

В решении задачи обязательно должны содержаться следующие элементы:

- запись интегрального кинетического уравнения параллельной реакции первого порядка в общем виде;
- вывод из этого уравнения выражения для зависимости доли израсходованного реагента от времени;
- вычисление текущей концентрации реагента ко времени, указанному в условии;
- запись соотношения между концентрациями продуктов параллельной реакции;
- выражение одной концентрации через другую;
- выражение, связывающее концентрацию продукта с количеством израсходованного реагента;
- вычисление текущих концентраций окиси и двуокиси углерода.

Задача 4.9

Кинетика высокотемпературного разложения уксусной кислоты соответствует кинетике параллельной реакции первого порядка. Схема реакции имеет следующий вид:



Период полураспада кислоты $\tau_{1/2}$ и отношение числа молей образовавшегося метана к числу молей кетена в один и тот же момент времени $n_{\text{CH}_4}/n_{\text{CH}_2\text{CO}}$, но при разных температурах приведены в табл. 4.12. Рассчитайте значение кон-

стант скоростей каждой из стадий реакции и суммарную константу скорости процесса.

Таблица 4.12

Данные для задачи 4.9

Вариант	$\tau_{1/2}, \text{с}$	$n_{\text{CH}_4} / n_{\text{CH}_2\text{CO}}$	Вариант	$\tau_{1/2}, \text{с}$	$n_{\text{CH}_4} / n_{\text{CH}_2\text{CO}}$
1	0,09	0,78	11	0,07	0,67
2	0,09	0,76	12	0,05	0,54
3	0,08	0,75	13	0,11	0,56
4	0,08	0,89	14	0,10	0,63
5	0,09	0,83	15	0,14	0,61
6	0,04	0,78	16	0,10	0,68
7	0,08	0,80	17	0,11	0,71
8	0,06	0,58	18	0,11	0,63
9	0,05	0,84	19	0,10	0,59
10	0,15	0,36	20	0,09	0,70

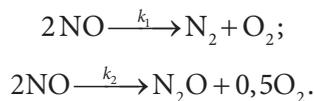
Критерии получения положительной оценки за решение задачи

В решении задачи обязательно должны содержаться следующие элементы:

- запись интегрального кинетического уравнения параллельной реакции первого порядка в общем виде;
- запись выражения времени полупревращения параллельной реакции первого порядка и вычисление суммы констант скоростей стадий;
- запись соотношения между концентрациями продуктов параллельной реакции;
- выражение одной концентрации через другую;
- составление системы уравнений и вычисление констант скоростей стадий.

Задача 4.10

При высокой температуре разложение оксида азота (II) протекает по схеме, соответствующей параллельным реакциям второго порядка:



Начальная концентрация оксида азота и константы скорости отдельных стадий имеют значения, приведенные в табл. 4.13. Вычислите, сколько останется в системе окиси азота и сколько азота и закиси азота образуется в системе ко времени τ .

Данные для задачи 4.10

Вариант	$c_{\text{NO}, 0}$, моль/м ³	k_1 , дм ³ /(моль · с)	k_2 , дм ³ /(моль · с)	τ , с
1	6	24	17	0,01
2	6	20	14	0,01
3	4	22	16	0,01
4	4	28	20	0,01
5	5	26	18	0,01
6	6	24	17	0,02
7	6	20	14	0,02
8	4	22	16	0,02
9	4	28	20	0,02
10	5	26	18	0,02
11	6	24	17	0,04
12	6	20	14	0,04
13	4	22	16	0,04
14	4	28	20	0,04
15	5	26	18	0,04
16	6	24	17	0,03
17	6	20	14	0,03
18	4	22	16	0,03
19	4	28	20	0,03
20	5	26	18	0,03

Критерии получения положительной оценки за решение задачи

В решении задачи обязательно должны содержаться следующие элементы:

- запись интегрального кинетического уравнения параллельной реакции второго порядка в случае одного реагента;
- вывод из этого уравнения выражения для зависимости плотности глубины реакции от времени;
- вычисление текущей концентрации реагента во время, указанное в условии;
- запись соотношения между концентрациями продуктов параллельной реакции;
- выражение одной концентрации через другую;
- выражение, связывающее концентрацию продукта с начальной концентрацией реагента, константами скоростей стадий и временем;
- вычисление текущих концентраций азота и закиси азота.

Задача 4.11

В системе протекает последовательная реакция первого порядка, схема которой $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$. Начальная концентрация реагента равна A , константы скоростей первой и второй стадии приведены в табл. 4.14. Определите графически и расчетным способом координаты максимума на кинетической кривой промежуточного вещества.

Таблица 4.14

Данные для задачи 4.11

Вариант	c_0 , моль/м ³	k_1 , мин ⁻¹	k_2 , мин ⁻¹	Вариант	c_0 , моль/м ³	k_1 , мин ⁻¹	k_2 , мин ⁻¹
1	100	0,20	0,7	11	130	0,30	0,80
2	120	0,20	0,7	12	150	0,30	0,80
3	130	0,20	0,7	13	100	0,25	0,90
4	150	0,20	0,7	14	120	0,25	0,90
5	100	0,25	0,7	15	130	0,25	0,90
6	120	0,25	0,7	16	150	0,25	0,90
7	130	0,25	0,7	17	100	0,25	0,95
8	150	0,25	0,7	18	120	0,25	0,95
9	100	0,30	0,8	19	130	0,25	0,95
10	120	0,30	0,8	20	150	0,25	0,95

Критерии получения положительной оценки за решение задачи

В решении задачи обязательно должны содержаться следующие элементы:

- запись уравнения кинетической кривой для промежуточного вещества;
- вычисление значений текущей концентрации вещества B при нескольких значениях времени;
- построение кинетической кривой интермедиата и определение по ней координат максимума;
- запись выражений, характеризующих положение максимума на кривой интермедиата, и вычисление координат максимума теоретически.

Задача 4.12

В табл. 4.15 приведены данные для построения кинетических кривых реагента и интермедиата последовательной мономолекулярной реакции $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$. Определите константы скоростей стадий и постройте кинетическую кривую продукта реакции.

Данные для задачи 4.12

Вариант	Показатели	Значения						
		0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	7,0
1	Время	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	7,0
	c_A , моль/м ³	250,0	204,7	167,6	137,2	112,3	92,0	61,65
	c_B , моль/м ³	0,0	35,4	50,4	54,3	52,3	47,6	36,07
2	Время	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	7
	c_A , моль/м ³	250,0	167,6	112,3	75,3	50,5	33,8	15,20
	c_B , моль/м ³	0,0	60,8	74,1	67,9	55,6	42,8	22,91
3	Время	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	7,0
	c_A , моль/м ³	250,0	167,6	112,3	75,3	50,5	33,8	15,2
	c_B , моль/м ³	0,0	57,9	67,6	59,6	47,0	35,0	17,79
4	Время	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	7,0
	c_A , моль/м ³	250,0	185,2	137,2	101,6	75,3	55,8	30,6
	c_B , моль/м ³	0,0	45,8	56,7	53,3	45,1	36,2	21,6
5	Время	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	7,0
	c_A , моль/м ³	250,0	185,2	137,2	101,6	75,3	55,8	30,6
	c_B , моль/м ³	0,0	43,7	52,0	47,4	39,1	30,7	17,8
6	Время	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	7,0
	c_A , моль/м ³	200,0	148,2	109,8	81,3	60,2	44,6	24,5
	c_B , моль/м ³	0,0	35,0	41,6	37,9	31,3	24,6	14,3
7	Время	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	7,0
	c_A , моль/м ³	200,0	163,7	134,1	109,8	89,9	73,6	49,3
	c_B , моль/м ³	0,0	24,6	31,2	30,5	27,2	23,3	16,2
8	Время	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	7,0
	c_A , моль/м ³	200,0	99,3	49,3	24,5	12,2	6,0	1,5
	c_B , моль/м ³	0,0	90,2	118,6	119,4	108,8	94,6	67,0
9	Время	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	7,0
	c_A , моль/м ³	200,0	99,3	49,3	24,5	12,2	6,0	1,5
	c_B , моль/м ³	0,0	81,1	94,6	83,4	65,8	49,1	24,9
10	Время	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	7,0
	c_A , моль/м ³	200,0	109,8	60,2	33,1	18,1	10,0	3,0
	c_B , моль/м ³	0,0	72,9	88,9	81,5	66,7	51,3	27,5
11	Время	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	7,0
	c_A , моль/м ³	200,0	109,8	60,2	33,1	18,1	10,0	3,0
	c_B , моль/м ³	0,0	69,3	80,0	69,4	53,5	38,8	18,2

Вариант	Показатели	Значения						
12	Время	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	7,0
	c_A , моль/м ³	200,0	134,1	89,9	60,2	40,4	27,1	12,2
	c_B , моль/м ³	0,0	51,0	65,2	62,5	53,2	42,6	24,5
13	Время	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	7,0
	c_A , моль/м ³	200,0	134,1	89,9	60,2	40,4	27,1	12,2
	c_B , моль/м ³	0,0	62,5	98,5	117,2	124,9	125,7	116,2
14	Время	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	7,0
	c_A , моль/м ³	200,0	134,1	89,9	60,2	40,4	27,1	12,2
	c_B , моль/м ³	0,0	59,4	88,4	99,0	99,0	93,0	74,3
15	Время	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	7,0
	c_A , моль/м ³	200,0	134,1	89,9	60,2	40,4	27,1	12,2
	c_B , моль/м ³	0,0	57,9	83,8	91,3	88,5	80,6	60,2
16	Время	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	7,0
	c_A , моль/м ³	200,0	127,5	81,3	51,8	33,1	21,1	8,6
	c_B , моль/м ³	0,0	66,9	100,3	113,5	115,1	110,1	92,1
17	Время	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	7,0
	c_A , моль/м ³	200,0	140,9	99,3	70,0	49,3	34,8	17,3
	c_B , моль/м ³	0,0	56,0	90,2	109,4	118,6	121,2	114,9
18	Время	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	7,0
	c_A , моль/м ³	200,0	127,5	81,3	51,8	33,1	21,1	8,6
	c_B , моль/м ³	0,0	68,7	106,0	123,8	129,9	128,9	116,7
19	Время	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	7,0
	c_A , моль/м ³	200,0	127,5	81,3	51,8	33,1	21,1	8,6
	c_B , моль/м ³	0,0	63,5	90,0	95,9	91,2	81,5	58,9
20	Время	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	7,0
	c_A , моль/м ³	200,0	127,5	81,3	51,8	33,1	21,1	8,6
	c_B , моль/м ³	0,0	61,9	85,3	88,4	81,5	70,6	47,8

Критерии получения положительной оценки за решение задачи

В решении задачи обязательно должны содержаться следующие элементы:

- график, на котором нанесены кинетические кривые исходного вещества и интермедиата;
- уравнение материального баланса;
- вычисление концентрации продукта и построение кинетической кривой продукта реакции;

- обоснование координат графика для нахождения константы скорости первой стадии;
- построение графика и вычисление константы скорости первой стадии;
- определение по кинетической кривой интермедиата координат максимума: концентрации интермедиата и времени достижения максимума;
- математические выражения, позволяющие вычислить константу скорости второй стадии, и вычисление ее.

Задача 4.13

В системе протекает мономолекулярная последовательная реакция $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$. В табл. 4.16 приведено значение максимальной концентрации интермедиата c_B^{\max} , а также время достижения этой концентрации τ^{\max} . Известно, что начальная концентрация реагента равна $c_{A,0}$, а константа скорости первой стадии равна $k_1, \text{мин}^{-1}$. Рассчитайте концентрацию продукта при времени τ , мин.

Таблица 4.16

Данные для задачи 4.13

Вариант	$c_{A,0}$, моль/м ³	c_B^{\max} , моль/м ³	τ^{\max} , мин	k_1 , мин ⁻¹	τ , мин
1	100	17,5	2,5	0,2	3
2	120	21,0	2,5	0,2	4
3	130	22,5	2,5	0,2	5
4	150	26,0	2,5	0,2	6
5	100	20,0	2,25	0,25	3
6	120	24,0	2,25	0,25	4
7	130	26,0	2,25	0,25	5
8	150	30,0	2,25	0,25	6
9	100	21,0	2,0	0,3	3
10	120	25,0	2,0	0,3	4
11	130	27,0	2,0	0,3	5
12	150	31,0	2,0	0,3	6
13	100	17,0	2,0	0,25	3
14	120	20,0	2,0	0,25	4
15	130	22,0	2,0	0,25	5
16	150	25,0	2,0	0,25	6
17	100	16,5	2,0	0,25	3
18	120	19,5	2,0	0,25	4
19	130	21,0	2,0	0,25	5
20	150	24,5	2,0	0,25	6

Критерии получения положительной оценки за решение задачи

В решении задачи обязательно должны содержаться следующие элементы:

- уравнения кинетических кривых всех участников реакции;
- выражения, позволяющие по координатам максимума на кривой интермедиата определить константу скорости второй стадии;
- вычисления константы скорости второй стадии;
- подстановка значений в уравнение кинетической кривой продукта реакции и вычисление значения продукта реакции при времени, указанному в условии задачи.

Задача 4.14

В системе протекает мономолекулярная последовательная реакция $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$. Известно, что начальная концентрация реагента равна $c_{A,0}$, константа скорости первой стадии — $k_1, \text{мин}^{-1}$, а константа скорости второй стадии — $k_2, \text{мин}^{-1}$. Рассчитайте концентрацию продукта при времени, когда концентрация интермедиата в системе будет максимальной.

Таблица 4.17

Данные для задачи 4.14

Вариант	$c_0, \text{моль/м}^3$	$k_1, \text{мин}^{-1}$	$k_2, \text{мин}^{-1}$	Вариант	$c_0, \text{моль/м}^3$	$k_1, \text{мин}^{-1}$	$k_2, \text{мин}^{-1}$
1	100	0,25	0,95	11	100	0,2	0,7
2	120	0,25	0,95	12	120	0,2	0,7
3	130	0,25	0,95	13	130	0,2	0,7
4	150	0,25	0,95	14	150	0,2	0,7
5	100	0,25	0,9	15	100	0,25	0,7
6	120	0,25	0,9	16	120	0,25	0,7
7	130	0,25	0,9	17	130	0,25	0,7
8	150	0,25	0,9	18	150	0,25	0,7
9	130	0,3	0,8	19	100	0,3	0,8
10	150	0,3	0,8	20	120	0,3	0,8

Критерии получения положительной оценки за решение задачи

В решении задачи обязательно должны содержаться следующие элементы:

- уравнения кинетических кривых всех участников реакции;
- соотношения, позволяющие определить время достижения максимума на кривой промежуточного вещества;
- вычисление времени максимума на кривой интермедиата;
- подстановка значений в уравнение кинетической кривой продукта реакции и вычисление концентрации продукта при времени максимума на кинетической кривой интермедиата.

Задача 4.15

Для протекающей в системе мономолекулярной последовательной реакции $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ известны концентрации всех участников реакции c_A , c_B , c_C во время τ , когда концентрация интермедиата максимальна. Решите обратную задачу кинетики.

Таблица 4.18

Данные для задачи 4.15

Вариант	c_A , моль/м ³	c_B , моль/м ³	τ , мин	c_C , моль/м ³
1	62,5	17,5	2,5	20,0
2	73,0	21,0	2,5	26,0
3	79,5	22,5	2,5	28,0
4	90,0	26,0	2,5	34,0
5	57,0	20,0	2,25	23,0
6	67,5	24,0	2,25	28,5
7	74,0	26,0	2,25	30,0
8	85,0	30,0	2,25	35,0
9	55,0	21,0	2,0	24,0
10	66,0	25,0	2,0	29,0
11	71,0	27,0	2,0	32,0
12	83,0	31,0	2,0	36,0
13	60,5	17,0	2,0	22,5
14	73,0	20,0	2,0	27,0
15	79,0	22,0	2,0	29,0
16	91,0	25,0	2,0	34,0
17	60,5	16,5	2,0	23,0
18	72,5	19,5	2,0	28,0
19	79,0	21,0	2,0	30,0
20	90,5	24,5	2,0	35,0

Критерии получения положительной оценки за решение задачи

В решении задачи обязательно должны содержаться следующие элементы:

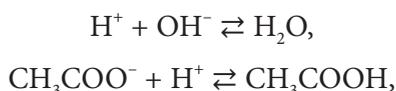
- выражение для определения константы скорости второй стадии по координатам промежуточного вещества;
- запись интегрального кинетического уравнения первой стадии;
- запись уравнения материального баланса для нахождения начальной концентрации вещества А;
- определение константы скорости первой стадии по интегральному кинетическому уравнению.

5. ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ БЫСТРЫХ РЕАКЦИЙ

Основные теоретические положения

Можно измерить скорости многих реакций, смешав два раствора и проследив изменение концентрации во времени. Современные методы позволяют следить за динамикой процесса с временным разрешением до 10^{-10} с, однако некоторые реакции идут слишком быстро, у них время полупревращения 10^{-12} с, это так называемые пикосекундные элементарные реакции. К ним относятся в первую очередь ионные реакции в растворах, которые в обоих направлениях протекают настолько быстро, что равновесие устанавливается практически мгновенно.

Например, кинетику таких простых и важных реакций, как



нельзя изучить обычными методами, так как равновесие в них устанавливается до того, как раствор будет тщательно перемешан.

Рассмотрим быструю обратимую реакцию первого порядка $A \rightleftharpoons B$. Константа прямой стадии — k_1 , константа скорости обратной стадии — k_{-1} . В системе мгновенно установилось равновесие, характеризующееся равновесными концентрациями веществ A и B . Состояние равновесия характеризуется константой равновесия, которая равна

$$K_r^c = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{\bar{c}_B}{\bar{c}_A},$$

где \bar{c}_A, \bar{c}_B — равновесные концентрации исходного вещества A и продукта B .

Однако константы скорости по отдельности найти из этого выражения нельзя, только их отношение. Если изменить какой-либо параметр состояния, например, температуру в системе, то система перейдет в новое состояние рав-

новесия, и это состояние будет иметь другое значение константы равновесия. Но и тут сами константы скорости найти невозможно, только их отношение. Для решения обратной задачи кинетики в этом случае используют релаксационные методы.

Релаксационные методы были разработаны в середине прошлого века М. Эйгеном (Нобелевская премия по химии совместно с Р. Норришем и Дж. Портером, 1967 г.). В чем суть методов релаксации? Если на систему, находящуюся в равновесии, оказывать какое-либо резкое воздействие (например, путем изменения температуры или давления), то она перейдет в новое равновесное состояние. Время этого перехода зависит от скоростей прямой и обратной реакции.

Обычно используют кратковременное воздействие, а, следовательно, спустя какое-то время система возвращается (релаксирует) к прежнему состоянию равновесия. Скорости релаксации определяются константами скоростей стадий и механизмом процесса.

Часто в качестве кратковременного воздействия используют температурный скачок (за счет разрядки электрического конденсатора) или лазерный импульс, или погружают образец в горячую воду для внезапного повышения температуры.

Самопроизвольный возврат системы в первоначальное равновесное состояние после импульсного воздействия на нее внешней среды называется *релаксацией*. Установлено, что кинетика релаксации, несмотря на порядки рассматриваемых реакций, описывается простыми линейными уравнениями первого порядка.

Рассмотрим подробнее пример быстрой мономолекулярной обратимой реакции $A \rightleftharpoons B$. Пусть в результате воздействия изменились концентрации: концентрация А стала больше на Δc_A , а концентрация В уменьшилась на Δc_B . Из стехиометрии ясно, что $\Delta c_A = \Delta c_B$. Обозначим это изменение x_0 . Это максимальное изменение концентраций реактантов за счет внешнего резкого воздействия на систему.

Плотность глубины химической реакции при релаксации системы к первоначальному равновесию x связана с текущими концентрациями веществ А и В (c_A, c_B), которые наблюдаются при релаксации следующими формулами:

$$c_A = \tilde{c}_A - x; \quad c_B = \tilde{c}_B + x,$$

где \tilde{c}_A и \tilde{c}_B — концентрации веществ А и В после воздействия на систему и установления нового равновесия.

По мере возврата к первоначальному равновесному состоянию плотность глубины реакции x будет изменяться от x_0 до 0.

Установлено, что если вызвать резкие, но малые отклонения системы от состояния равновесия, то скорость установления нового равновесия будет линейной функцией этих отклонений. Пусть x — малое изменение концентрации. Скорость возвращения к состоянию равновесия в некоторый произвольный момент времени τ равна

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = \frac{dx}{d\tau} = k_1c_A - k_{-1}c_B.$$

Подстановка балансовых соотношений в это уравнение приводит к следующему выражению:

$$\frac{dx}{d\tau} = k_1\tilde{c}_A - k_1x - k_{-1}\tilde{c}_B - k_{-1}x.$$

При равновесии скорости прямой и обратной реакции равны, то есть

$$k_1\tilde{c}_A = k_{-1}\tilde{c}_B.$$

Учитывая этот факт, получаем дифференциальное кинетическое уравнение

$$\frac{dx}{d\tau} = -(k_1 + k_{-1})x,$$

$$-\frac{dx}{x} = kd\tau,$$

где $k = k_1 + k_{-1}$.

При $\tau = 0$, то есть сразу после возмущения $x = x_0$, это отклонение от равновесных концентраций непосредственно сразу после изменения условий. Время τ — это время на стадии релаксации.

После интегрирования получим:

$$-\ln \frac{x}{x_0} = k\tau, \text{ или в таком виде: } x = x_0 e^{-k\tau}.$$

Это уравнение описывает процесс релаксации системы к состоянию равновесия после кратковременного вывода ее из этого состояния. Сколько времени система будет релаксировать к тому состоянию равновесия, которое было до воздействия? Это зависит от типа реакции, но при математическом описании этого процесса оказалось удобным ввести понятие *время релаксации* — это время, за которое величина возмущения системы уменьшится в e раз. Для каждого типа реакций выражение времени релаксации будет свое.

Получим выражение времени релаксации для мономолекулярной обратной быстрой реакции. Интегральное кинетическое уравнение этой реакции имеет вид:

$$x = x_0 e^{-k\tau}.$$

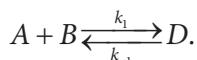
Если $k\tau = 1$, то $\frac{x}{x_0} = \frac{1}{e}$, или, что нагляднее, $\frac{x_0}{x} = e$.

То есть во время $\tau_{\text{рел}}$ максимально наблюдаемое отклонение концентрации x_0 больше текущей концентрации x в e раз.

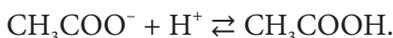
Для рассматриваемой мономолекулярной реакции

$$\tau_{\text{рел}} = \frac{1}{k} = \frac{1}{k_1 + k_{-1}}.$$

Рассмотрим более сложную быструю обратимую реакцию смешанного порядка



Подобные реакции очень часто встречаются в практике. Это могут быть, например, такие:



Запишем реакцию и сведения о концентрациях веществ в ее ходе, как это обычно делается при записи химического равновесия.

Концентрация	A	+	B	$\xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1}$	D.
В момент первого равновесия	\bar{c}_A		\bar{c}_B		\bar{c}_D
Сразу после возмущения	$\tilde{c}_A = \bar{c}_A + x_0$		$\tilde{c}_B = \bar{c}_B + x_0$		$\tilde{c}_D = \bar{c}_D - x_0$
Во время τ после возмущения	$\tilde{c}_A - x$		$\tilde{c}_B - x$		$\tilde{c}_D + x$

$\tilde{c}_A, \tilde{c}_B, \tilde{c}_D$ — равновесные концентрации исходных веществ A, B и продукта реакции D при новом равновесии, вызванном изменением условий после воздействия на систему.

Скорость возвращения системы в состояние первоначального равновесия

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = -\frac{d(\tilde{c}_A - x)}{d\tau} = \frac{dx}{d\tau} = k_1 c_A c_B - k_{-1} c_D,$$

где c_A, c_B, c_D — текущие концентрации в какой-либо момент времени после возмущения:

$$\frac{dx}{d\tau} = k_1(\tilde{c}_A - x)(\tilde{c}_B - x) - k_{-1}(\tilde{c}_D + x).$$

Учитывая, что $x^2 \ll x$, после раскрытия скобок уравнения получим:

$$\frac{dx}{d\tau} = -k_1\tilde{c}_A\tilde{c}_B - k_1x(\tilde{c}_A + \tilde{c}_B) + k_{-1}\tilde{c}_D - k_{-1}x.$$

Но в момент равновесия скорости прямой и обратной стадий равны, то есть $k_1\tilde{c}_A\tilde{c}_B = k_{-1}\tilde{c}_D$, поэтому получаем следующее дифференциальное кинетическое уравнение:

$$\frac{dx}{d\tau} = -[k_1(\tilde{c}_A + \tilde{c}_B) + k_{-1}]x.$$

Это простое уравнение первого порядка, потому что выражение в скобке не зависит от времени. Интегрируем его:

$$\frac{dx}{d\tau} = -k'x,$$

где $k' = k_1(\tilde{c}_A + \tilde{c}_B) + k_{-1}$.

$$\ln \frac{x}{x_0} = -k'\tau.$$

Время релаксации равно обратной величине k' , то есть

$$\tau_{\text{рел}} = \frac{1}{k_1(\tilde{c}_A + \tilde{c}_B) + k_{-1}}.$$

Теперь интегральное кинетическое уравнение имеет вид:

$$\ln \frac{x}{x_0} = -\frac{\tau}{\tau_{\text{рел}}}.$$

Решение обратной задачи кинетики, то есть определение констант скоростей стадий, в этом случае удобно проводить графически. Так, для рассматриваемого последнего примера

$$\frac{1}{\tau_{\text{рел}}} = k_{-1} + k_1(\tilde{c}_A + \tilde{c}_B).$$

Это означает, что, располагая данными о величине суммарной концентрации веществ А и В после возмущения и значением времени релаксации в серии опытов, можно построить графическую зависимость в координатах $1/\tau_{\text{рел}}; (\tilde{c}_A + \tilde{c}_B)$ (рис. 5.1).

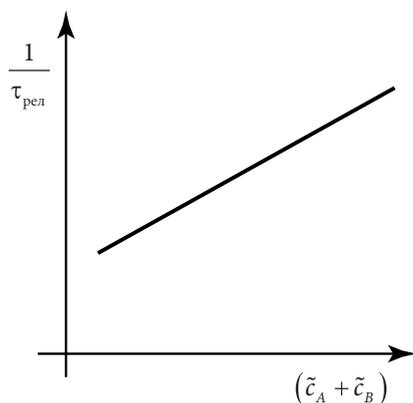


Рис. 5.1. Зависимость обратного времени релаксации от суммы равновесных концентраций

Угловой коэффициент полученной прямой позволит определить константу скорости прямой стадии, а отрезок, отсекаемый этой прямой на оси ординат, даст возможность вычислить константу скорости обратной стадии.

Уже из рассмотренных примеров видно, что зависимость времени релаксации от соотношения констант будет разной для разных типов реакций. В приведенной ниже табл. 5.1 показаны выражения этой зависимости для некоторых типов реакций.

Таблица 5.1

Выражение времени релаксации для разных типов быстрых реакций

Механизм	Время релаксации
$A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} R$	$\tau_{\text{рел}} = \frac{1}{k_1 + k_{-1}}$
$A + B \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} R$	$\tau_{\text{рел}} = \frac{1}{k_1(\tilde{c}_A + \tilde{c}_B) + k_{-1}}$
$A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B + R$	$\tau_{\text{рел}} = \frac{1}{k_{-1}(\tilde{c}_A + \tilde{c}_B) + k_1}$
$A + B \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} R + S$	$\tau_{\text{рел}} = \frac{1}{k_1(\tilde{c}_A + \tilde{c}_B) + k_{-1}(\tilde{c}_R + \tilde{c}_S)}$

Из выражений времени релаксации виден способ решения обратной задачи кинетики для быстрых реакций. Нужно провести серию опытов, в которых система будет выведена из состояния равновесия каким-либо резким возмущением (воздействием). В каждом опыте нужно определить время релаксации и сумму равновесных концентраций веществ, затем построить график в соответствующих табл. 5.1 координатах. Далее по графику можно найти и константу скоро-

сти прямой стадии, и константу скорости обратной стадии рассматриваемой быстрой реакции.

Примеры решения типовых задач

Пример 5.1

В системе протекает быстрая обратимая реакция, описываемая следующим стехиометрическим уравнением: $\text{HIn}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{In}^{2-}$. При исследовании ее кинетики методом релаксации в серии опытов измерены время релаксации $\tau_{\text{рел}}$ и суммы равновесных концентраций продуктов реакции $[\text{H}^+] + [\text{In}^{2-}]$:

$\tau_{\text{рел}}$, нс	990	180	130	89	58
$([\text{H}^+] + [\text{In}^{2-}])$, мкМ	4,3	85,7	129,1	176,0	286,5

Определите значения констант прямой k_1 и обратной k_{-1} стадий обратимой быстрой реакции, а также константу ионизации K иона HIn^- .

Решение

Находим по табл. 5.1. выражение, связывающее время релаксации с константами скоростей отдельных стадий:

$$\tau_{\text{рел}} = \frac{1}{k_{-1}(\tilde{c}_A + \tilde{c}_B) + k_1}.$$

В условии задачи даны не вещества А и В, а конкретные вещества, причем их равновесные концентрации обозначены по-другому, через символ равновесных концентраций, используемый в аналитической химии,— квадратные скобки. Следовательно, в терминах условия задачи можно записать:

$$\tau_{\text{рел}} = \frac{1}{k_{-1}([\text{H}^+] + [\text{In}^{2-}]) + k_1}.$$

После преобразования этого уравнения к виду, необходимому для графического решения задачи, получим:

$$1/\tau_{\text{рел}} = k_{-1}([\text{H}^+] + [\text{In}^{2-}]) + k_1.$$

Переводим данные условия задачи в требуемый для графического решения формат:

$\tau_{\text{рел}}$, нс	990	180	127	89	58
$([\text{H}^+] + [\text{In}^{2-}])$, мкМ	4,3	85,7	129,1	176,0	286,5
$(1/\tau_{\text{рел}})$, мкс ⁻¹	1,01	5,56	7,87	11,2	17,2

Изображаем зависимость графически (рис. 5.2).

По линии тренда на рисунке определяем угловой коэффициент прямой 0,0579 и отрезок, отсекаемый на оси ординат, 0,6833. Эти величины связаны с константами скоростей стадий, но прежде чем записать значения констант, нужно уточнить размерность получаемых величин.

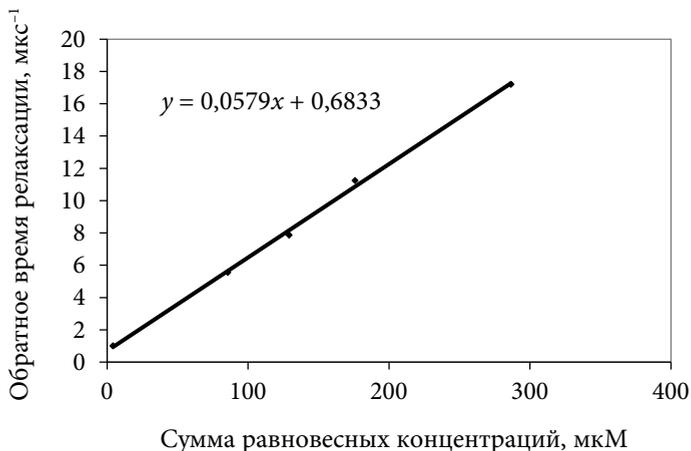


Рис. 5.2. Зависимость обратного времени релаксации от суммы равновесных концентраций продуктов

Очевидно, что угловой коэффициент имеет размерность

$$\left[\frac{1/\tau_{\text{рел}}}{[\text{H}^+] + [\text{In}^{2-}]} \right] = \left[\frac{1}{\text{мкс} \cdot \text{мкМ}} \right] = \frac{10^{12} \text{ л}}{\text{с} \cdot \text{моль}}.$$

Следовательно, константа скорости обратной стадии равна $k_{-1} = 5,79 \cdot 10^{10} \text{ л/с} \cdot \text{моль}$.

Отрезок, отсекаемый на оси ординат, соответствует константе скорости прямой стадии, он равен $0,6833 \text{ мкс}^{-1} = 6,833 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$.

Константа ионизации иона HIn^- равна константе равновесия этой реакции, то есть отношению констант скоростей прямой и обратной стадии:

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{6,833 \cdot 10^5}{5,79 \cdot 10^{10}} = 1,18 \cdot 10^{-5}.$$

Задачи для самостоятельного решения

Задача 5.1

Для обратимой реакции $\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{F}^-$, протекающей в водном растворе и исследуемой релаксационным методом, выведите соотношение между временем релаксации $\tau_{\text{рел}}$ и константами скорости k_1 и k_{-1} . При исследовании ее кинетики методом релаксации в серии опытов измерены время релаксации $\tau_{\text{рел}}$ и суммы равновесных концентраций продуктов реакции $[\text{H}^+] + [\text{F}^-]$. Определите значения констант скорости и константы ионизации плавиковой кислоты по следующим данным:

$\tau_{\text{рел}}$, нс	6,69	2,91	2,03	0,89	0,62
$([\text{H}^+] + [\text{F}^-])$, мМ	1,094	3,035	4,523	10,856	15,613

Задача 5.2

Для обратимой реакции $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$, протекающей в водном растворе и исследуемой релаксационным методом, выведите соотношение между временем релаксации $\tau_{\text{рел}}$ и константами скорости k_1 и k_{-1} . При исследовании ее кинетики методом релаксации в серии опытов измерены время релаксации $\tau_{\text{рел}}$ и суммы равновесных концентраций продуктов реакции $[\text{H}^+] + [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]$. Определите значения констант скорости и константы ионизации бензойной кислоты по следующим данным:

$\tau_{\text{рел}}$, нс	59,41	25,66	17,98	7,94	5,60
$([\text{H}^+] + [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-])$, мМ	0,452	1,085	1,560	3,568	5,073

Задача 5.3

Для обратимой реакции $\text{C}_2\text{H}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{C}_2\text{H}_3\text{COO}^-$, протекающей в водном растворе и исследуемой релаксационным методом, выведите соотношение между временем релаксации $\tau_{\text{рел}}$ и константами скорости k_1 и k_{-1} . При исследовании ее кинетики методом релаксации в серии опытов измерены время релаксации $\tau_{\text{рел}}$ и суммы равновесных концентраций продуктов реакции $[\text{H}^+] + [\text{C}_2\text{H}_3\text{COO}^-]$. Определите значения констант скорости и константы ионизации акриловой кислоты по следующим данным:

$\tau_{\text{рел}}$, нс	105,58	47,48	33,60	15,03	10,63
$([\text{H}^+] + [\text{C}_2\text{H}_3\text{COO}^-])$, мМ	0,418	0,998	1,433	3,271	4,648

Задача 5.4

Для обратимой реакции $\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{F}^-$, протекающей в водном растворе и исследуемой релаксационным методом, выведите соотношение между временем релаксации $\tau_{\text{рел}}$ и константами скорости k_1 и k_{-1} . При исследовании ее кинетики методом релаксации в серии опытов измерены время релаксации $\tau_{\text{рел}}$ и суммы равновесных концентраций продуктов реакции $[\text{H}^+] + [\text{F}^-]$. Определите значения констант скорости и константы ионизации кислоты по следующим данным:

$\tau_{\text{рел}}$, нс	4,69	2,44	1,27	0,89	0,72
$([\text{H}^+] + [\text{F}^-])$, мМ	1,732	3,692	7,496	10,856	13,436

Задача 5.5

Для обратимой реакции $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$, протекающей в водном растворе и исследуемой релаксационным методом, выведите соотношение между временем релаксации $\tau_{\text{рел}}$ и константами скорости k_1 и k_{-1} . При исследовании ее кинетики методом релаксации в серии опытов измерены время релаксации $\tau_{\text{рел}}$ и суммы равновесных концентраций продуктов реакции $[\text{H}^+] + [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]$. Определите значения констант скорости и константы ионизации бензойной кислоты по следующим данным:

$\tau_{\text{рел}}$, нс	41,26	21,58	11,28	7,94	6,47
$([\text{H}^+] + [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-])$, мМ	0,664	1,295	2,504	3,568	4,384

Задача 5.6

Для обратимой реакции $\text{C}_2\text{H}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{C}_2\text{H}_3\text{COO}^-$, протекающей в водном растворе и исследуемой релаксационным методом, выведите соотношение между временем релаксации $\tau_{\text{рел}}$ и константами скорости k_1 и k_{-1} . При исследовании ее кинетики методом релаксации в серии опытов измерены время релаксации $\tau_{\text{рел}}$ и суммы равновесных концентраций продуктов реакции $[\text{H}^+] + [\text{C}_2\text{H}_3\text{COO}^-]$. Определите значения констант скорости и константы ионизации акриловой кислоты по следующим данным:

$\tau_{\text{рел}}$, нс	74,91	40,14	21,26	15,03	12,27
$([\text{H}^+] + [\text{C}_2\text{H}_3\text{COO}^-])$, мМ	0,612	1,19	2,297	3,271	4,018

Задача 5.7

В системе протекает быстрая обратимая реакция, описываемая следующим стехиометрическим уравнением: $\text{HIn}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{In}^{2-}$. При исследовании ее кинетики методом релаксации в серии опытов измерены время релаксации $\tau_{\text{рел}}$ и суммы равновесных концентраций продуктов реакции $[\text{H}^+] + [\text{In}^{2-}]$:

$\tau_{\text{рел}}, \text{нс}$	860	180	150	89	58
$([\text{H}^+] + [\text{In}^{2-}]), \text{мкМ}$	6,91	85,7	100,5	176	286,5

Определите значения констант прямой k_1 и обратной k_{-1} стадии обратимой быстрой реакции, а также константу ионизации K иона HIn^- .

Задача 5.8

В системе протекает быстрая обратимая реакция, описываемая следующим стехиометрическим уравнением: $\text{HIn}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{In}^{2-}$. При исследовании ее кинетики методом релаксации в серии опытов измерены время релаксации $\tau_{\text{рел}}$ и суммы равновесных концентраций продуктов реакции $[\text{H}^+] + [\text{In}^{2-}]$:

$\tau_{\text{рел}}, \text{нс}$	860	320	180	150	89
$([\text{H}^+] + [\text{In}^{2-}]), \text{мкМ}$	6,91	50,94	85,7	100,5	176

Определите значения констант прямой k_1 и обратной k_{-1} стадии обратимой быстрой реакции, а также константу ионизации K иона HIn^- .

6. ПРИБЛИЖЕННЫЕ МЕТОДЫ КИНЕТИКИ

Основные теоретические положения

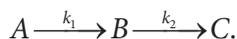
Как было показано ранее, для кинетического описания даже простейшей двустадийной односторонней реакции, протекающей в закрытой системе, приходится решать систему дифференциальных уравнений. Если число стадий превышает две, некоторые из них являются двусторонними, би- и тримолекулярными, то математические выражения усложняются настолько, что решение нельзя получить в аналитическом виде. Однако для определенных типов реакций и в определенных условиях кинетические расчеты можно существенно упростить.

Известно, что при протекании химической реакции в открытой системе наступает такое состояние, которое принято называть *стационарным режимом*. При этом концентрации промежуточных веществ в реакторе остаются постоянными, то есть скорости образования промежуточных веществ и их расходования становятся равными. Поэтому общая скорость накопления промежуточного вещества в системе равна нулю, а сама его концентрация постоянна:

$$c_k = \text{const}; \quad \frac{dc_k}{d\tau} = 0.$$

Для реакций, протекающих в закрытых системах, стационарного состояния не наблюдается, но в некоторых случаях при определенном сочетании констант скоростей стадий можно ввести понятие *квазистационарного режима*.

Рассмотрим двустадийную мономолекулярную последовательную реакцию



Как следует из условий, приведенных в табл. 4.3, текущая концентрация промежуточного вещества может быть найдена по уравнению

$$c_B = \frac{k_1}{k_2 - k_1} c_{A,0} [e^{-k_1\tau} - e^{-k_2\tau}].$$

Проанализировав это уравнение для случая, когда $k_1 \ll k_2$, получим:

$$c_B = \frac{k_1}{k_2 - k_1} c_{A,0} (e^{-k_1\tau} - e^{-k_2\tau}) \cong \frac{k_1}{k_2} c_{A,0} e^{-k_1\tau}.$$

В этом случае, когда скорость превращения промежуточного вещества значительно выше скорости его возникновения, можно говорить, что формально реакция протекает в одну стадию с константой скорости k_1 , причем концентрация промежуточного вещества в любой момент протекания реакции практически равна нулю:

$$c_B \cong 0.$$

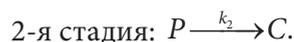
Поэтому и для закрытых систем можно ввести понятие *квазистационарного режима*. Этот режим характеризуется тем, что с течением времени отношение концентрации промежуточного вещества и исходного не изменяется. Действительно, для рассмотренного случая текущие концентрации исходного вещества и интермедиата находятся по уравнениям:

$$c_A = c_{A,0} e^{-k_1\tau}; \quad c_B = \frac{k_1}{k_2} c_{A,0} e^{-k_1\tau},$$

то есть отношение $\frac{c_B}{c_A} = \frac{k_1}{k_2} = \text{const.}$

Можно выразить концентрацию промежуточного вещества через концентрацию исходного реагента и исключить ее из системы дифференциальных уравнений. Это весьма полезно, так как концентрацию промежуточного вещества обычно трудно определить, а теперь в системе уравнений остаются лишь аналитически определяемые концентрации. Это существенно облегчает анализ кинетической кривой и является сутью *метода квазистационарных концентраций Боденштейна*.

Рассмотрим систему с протекающей в ней сложной реакцией, которую можно представить следующей схемой:



Известно, что $k_1 \ll k_2$.

Запишем дифференциальное уравнение для скорости образования промежуточного вещества. Промежуточное вещество накапливается по прямой реакции первой стадии и расходуется по второй стадии и обратной реакции первой стадии. Применим условие стационарности:

$$\frac{dc_P}{d\tau} = k_1 c_A c_B - k_{-1} c^{CT} - k_2 c^{CT} = 0.$$

Отсюда легко выразить концентрацию промежуточного вещества:

$$c^{CT} = \frac{k_1 c_A c_B}{k_{-1} + k_2},$$

а затем привлечь ее в выражение для скорости накопления продукта реакции:

$$w = \frac{dc_C}{d\tau} = k_2 c^{CT} = \frac{k_1 k_2 c_A c_B}{k_{-1} + k_2}.$$

Сложное соотношение констант скоростей можно представить как эффективную константу скорости:

$$k_{\text{эфф}} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2}.$$

Тогда закон скорости будет иметь вид

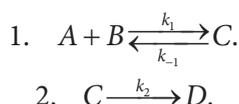
$$w = k_{\text{эфф}} c_A c_B.$$

Формально реакция в квазистационарном режиме описывается уравнением второго порядка, причем константа скорости представляет собой сложный комплекс констант скоростей стадий, и определить их при таком допущении по экспериментальным данным по отдельности невозможно.

Примеры решения типовых задач

Пример 6.1

В газовой системе протекает сложная химическая реакция, которую можно представить в виде схемы:



Экспериментально установлено, что скорость накопления продукта D прямо пропорциональна произведению концентрации исходных веществ, а константа скорости второй стадии гораздо больше, чем константы скорости обратимой реакции на первой стадии. Подтвердите теоретически правильность опытных данных.

Решение

Анализируя предполагаемую схему процесса, составим кинетические уравнения первой и второй стадий:

$$w_1 = k_1 c_A c_B - k_{-1} c_C,$$

$$w_2 = k_2 c_C.$$

Вещество C является в этой реакции интермедиатом и, исходя из условия задачи, к этому веществу можно применить принцип квазистационарности, то есть

$$\frac{dc_C}{d\tau} = 0.$$

С другой стороны, скорость накопления интермедиата математически выражается уравнением:

$$\text{Отсюда } c_C = \frac{k_1 c_A c_B}{k_{-1} + k_2}.$$

$$\frac{dc_C}{d\tau} = k_1 c_A c_B - k_{-1} c_C - k_2 c_C.$$

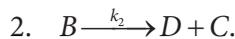
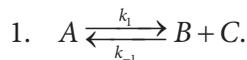
Подстановка концентрации интермедиата в уравнение скорости накопления продукта приводит к следующему уравнению:

$$\text{где } k^{\text{эф}} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2}.$$

$$\frac{dc_D}{d\tau} = k^{\text{эф}} c_A c_B,$$

Пример 6.2

Химическое превращение протекает по следующей схеме:



Экспериментально установлено, что продукт C снижает скорость реакции. Примените к интермедиату B принцип квазистационарности и подтвердите теоретически экспериментально полученные данные.

Решение

Согласно схеме о механизме данного химического превращения,

$$\frac{dc_A}{d\tau} = -k_1c_A + k_{-1}c_Bc_C;$$

$$\frac{dc_B}{d\tau} = k_1c_A - k_{-1}c_Bc_C - k_2c_B.$$

Предположение о квазистационарном режиме течения химического превращения по В означает, что $\frac{dc_B}{d\tau} = 0$ и, следовательно,

$$c_B = \frac{k_1c_A}{k_{-1}c_C + k_2}.$$

Подстановка этого соотношения в уравнение скорости приводит к новому виду

$$\frac{dc_A}{d\tau} = -\frac{k_1k_2c_A}{k_{-1}c_C + k_2},$$

который отчетливо свидетельствует о замедляющем действии вещества С.

Пример 6.3

Рассмотрите кинетику реакции получения бромистого водорода из молекул водорода и брома $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$, используя принципы кинетики цепных неразветвленных реакций.

Выясните, соответствует ли цепной механизм реакции экспериментальному кинетическому уравнению

$$\frac{dc_{HBr}}{d\tau} = \frac{k_a c_{H_2} c_{Br_2}^{0,5}}{1 + k_b \frac{c_{HBr}}{c_{Br_2}}}.$$

Это соответствие проверьте двумя способами:

а) исходя из совпадения вида опытного кинетического уравнения и теоретического, полученного из предложенного механизма;

б) исходя из соответствия опытной энергии активации суммарной реакции (170 кДж/моль) и рассчитанной суммарной энергии активации по величинам энергий активаций отдельных стадий.

Решение

В табл. 6.1. приведены стадии рассматриваемого механизма и характеристики каждой стадии.

Таблица 6.1

Характеристики предполагаемого цепного механизма*

Стадии	Энергия активации стадии, кДж/моль	Название стадии в цепном механизме
$\text{Br}_2 + \text{M} \rightarrow 2\text{Br}^* + \text{M}$	$E_{a,1} = 192,9$	Зарождение цепи
$\text{Br}^* + \text{H}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{H}^*$	$E_{a,2} = 73,6$	Развитие цепи
$\text{H}^* + \text{Br}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{Br}^*$	$E_{a,3} = 3,8$	
$\text{H}^* + \text{HBr} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br}^*$	$E_{a,4} = 3,8$	Ингибирование
$\text{Br}^* + \text{Br}^* \rightarrow \text{Br}_2$	$E_{a,5} = 0$	Обрыв цепи

*М — любая молекула в газовой фазе.

Скорость накопление продукта реакции (по механизму) равна

$$\frac{dc_{\text{HBr}}}{d\tau} = k_2 c_{\text{Br}^*} c_{\text{H}_2} + k_3 c_{\text{H}^*} c_{\text{Br}_2} - k_4 c_{\text{H}^*} c_{\text{HBr}}.$$

Чтобы исключить из уравнения трудно определяемые на опыте концентрации активных частиц, воспользуемся методом стационарных концентраций относительно концентрации водорода и брома. Математически это будет означать, что

$$\frac{dc_{\text{H}^*}}{d\tau} = 0 \text{ и } \frac{dc_{\text{Br}^*}}{d\tau} = 0,$$

$$\frac{dc_{\text{H}^*}}{d\tau} = k_2 c_{\text{Br}^*} c_{\text{H}_2} - k_3 c_{\text{H}^*} c_{\text{Br}_2} - k_4 c_{\text{H}^*} c_{\text{HBr}} = 0,$$

$$\frac{dc_{\text{Br}^*}}{d\tau} = 2k_1 c_{\text{Br}_2} - k_2 c_{\text{Br}^*} c_{\text{H}_2} + k_3 c_{\text{H}^*} c_{\text{Br}_2} + k_4 c_{\text{H}^*} c_{\text{HBr}} - 2k_5 c_{\text{Br}^*}^2 = 0.$$

При сложении двух последних уравнений получим:

$$2k_1 c_{\text{Br}_2} - 2k_5 c_{\text{Br}^*}^2 = 0.$$

Отсюда можно выразить концентрацию активного брома:

$$c_{\text{Br}^*} = \sqrt{\frac{k_1}{k_5} c_{\text{Br}_2}},$$

а, подставив полученное выражение затем в уравнение квазистационарного приближения для активного водорода, получить и эту концентрацию:

$$c_{H^*} = \frac{k_2 c_{H_2}}{k_3 c_{Br_2} + k_4 c_{HBr}} \sqrt{\frac{k_1}{k_5} c_{Br_2}}.$$

Анализ показывает, что концентрации инициаторов цепного процесса зависят от констант скорости элементарных стадий, концентрации исходных веществ и концентрации продуктов реакции (для H^*). Подставляя в кинетическое уравнение выражения концентраций интермедиатов, получим уравнение для скорости образования HBr :

$$\frac{dc_{HBr}}{d\tau} = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_5} c_{Br_2}} c_{H_2} + k_3 \frac{k_2 c_{H_2}}{k_3 c_{Br_2} + k_4 c_{HBr}} \sqrt{\frac{k_1}{k_5} c_{Br_2}} c_{Br_2} - k_4 \frac{k_2 c_{H_2}}{k_3 c_{Br_2} + k_4 c_{HBr}} \sqrt{\frac{k_1}{k_5} c_{Br_2}} c_{HBr}.$$

После преобразования этого выражения имеем:

$$\frac{dc_{HBr}}{d\tau} = \frac{2k_2 c_{H_2}}{1 + \frac{k_4 c_{HBr}}{k_3 c_{Br_2}}} \sqrt{\frac{k_1}{k_5} c_{Br_2}}.$$

Если принять, что $k_a = 2k_2 \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2}$, а $k_b = \frac{k_4}{k_3}$, то получаем уравнение, иден-

тичное экспериментальному:

$$\frac{dc_{HBr}}{d\tau} = \frac{k_a c_{H_2} c_{Br_2}^{0,5}}{1 + k_b \frac{c_{HBr}}{c_{Br_2}}}.$$

Для расчета энергии активации суммарной реакции по энергиям активации элементарных стадий воспользуемся уравнением Аррениуса:

$$k_i = k_{o,i} \exp\left(-\frac{E_{a,i}}{RT}\right).$$

В этом уравнении k_i — константа скорости элементарной стадии i ; $k_{o,i}$ — предэкспоненциальный множитель этой стадии; $E_{a,i}$ — энергия активации элементарной стадии i .

Уравнение Аррениуса удобно использовать в дифференциальной форме:

$$\frac{d \ln k_i}{dT} = \frac{E_{a,i}}{RT^2}.$$

Справедливо также и уравнение, записанное для всей реакции:

$$k^{\text{эф}} = k_o \exp\left(-\frac{E_A^{\text{оп}}}{RT}\right).$$

Или в дифференциальной форме:

$$\frac{d \ln k^{\text{эф}}}{dT} = \frac{E_A^{\text{оп}}}{RT^2}.$$

С другой стороны, эффективная константа скорости — это сочетание констант скоростей элементарных стадий.

Рассмотрим сначала $k_b = k_4/k_3$. Прологарифмируем это выражение:

$$\ln k_b = \ln k_4 - \ln k_3.$$

Продифференцируем полученное выражение по температуре:

$$\frac{d \ln k_b}{dT} = \frac{d \ln k_4}{dT} - \frac{d \ln k_3}{dT},$$

и получим следующее соотношение: $E_b = E_4 - E_3$.

Подставляя полученные значения энергий активации элементарных стадий, приходим к выводу, что константа скорости k_b практически не зависит от температуры. Следовательно, при расчете энергии активации всей реакции можно рассматривать только константу k_a .

Согласно ранее выведенному, $k_a = 2k_2 \left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2}$.

Если последовательно провести ранее упомянутые процедуры (логарифмирование, дифференцирование по температуре, сравнение с уравнением Аррениуса), то получим:

$$E_a = E_2 + \frac{1}{2}E_1 - \frac{1}{2}E_5 = 73,6 + 0,5 \cdot 192,9 = 170,05 \text{ кДж/моль}.$$

Рассчитанное значение активации изучаемого процесса хорошо совпадает с указанной в условии величиной.

На основании совпадения вида кинетического уравнения и величины энергии активации реакции, рассчитанной по предложенному цепному механизму, можно сделать вывод о том, что кинетика реакции ему соответствует.

Пример 6.4

Механизмы сложного радикально-цепного процесса пиролиза этана принято описывать схемами Райса — Герцфельда, отличающимися стадиями обрыва цепи. Скорость пиролиза этана по этим механизмам обычно характеризуется скоростью накопления этилена в системе. В табл. 6.2 приведены реакции выше-названной схемы и значения энергий активации различных стадий этой схемы.

Таблица 6.2

Энергии активации стадий пиролиза этана

Схема Райса — Герцфельда	Энергия активации, кДж/моль
1. $C_2H_6 \xrightarrow{k_1} 2\dot{C}H_3$	351,1
2. $\dot{C}H_3 + C_2H_6 \xrightarrow{k_2} CH_4 + \dot{C}_2H_5$	38,0
3. $\dot{C}_2H_5 \xrightarrow{k_3} C_2H_4 + \dot{H}$	167,2
4. $\dot{H} + C_2H_6 \xrightarrow{k_4} H_2 + \dot{C}_2H_5$	49,6
5. Одна из реакций $\dot{C}_2H_5 + \dot{C}_2H_5 \xrightarrow{k_5} C_4H_{10}$ $\dot{H} + \dot{H} + M \xrightarrow{k_5} H_2 + M$ $\dot{H} + \dot{C}_2H_5 \xrightarrow{k_5} C_2H_6$ $\dot{C}H_3 + \dot{C}_2H_5 \xrightarrow{k_5} C_3H_8$	Любая реакция стадии обрыва цепи имеет нулевую энергию активации

Для термического разложения этана предложен следующий механизм:

1. $C_2H_6 \xrightarrow{k_1} 2\dot{C}H_3$.
2. $\dot{C}H_3 + C_2H_6 \xrightarrow{k_2} CH_4 + \dot{C}_2H_5$.
3. $\dot{C}_2H_5 \xrightarrow{k_3} C_2H_4 + \dot{H}$.
4. $\dot{H} + C_2H_6 \xrightarrow{k_4} H_2 + \dot{C}_2H_5$.
5. $\dot{C}_2H_5 + \dot{C}_2H_5 \xrightarrow{k_5} C_4H_{10}$.

Применяя принцип квазистационарных концентраций, получите теоретически кинетическое уравнение скорости накопления этилена. Укажите, какой порядок по этану имеет это уравнение, чему равна эффективная константа скорости реакции. Как изменятся кинетическое уравнение и выражение эффективной константы скорости, если в условиях опыта стадия обрыва будет иной: $H\cdot + H\cdot \xrightarrow{k_5} H_2$?

Решение

Анализ предложенного механизма показывает, что активными частицами в данной системе являются частицы $\dot{C}H_3$, \dot{C}_2H_5 и \dot{H} .

Используя принцип квазистационарных концентраций, выражаем последовательно концентрации этих активных частиц через концентрации веществ, присутствующих в системе:

$$\frac{dc_{\dot{C}H_3}}{d\tau} = 0, \text{ но } \frac{dc_{\dot{C}H_3}}{d\tau} = 2k_1c_{C_2H_6} - k_2c_{\dot{C}H_3}c_{C_2H_6}.$$

$$\text{Значит, } c_{\dot{C}H_3} = 2 \frac{k_1}{k_2}.$$

$$\frac{dc_{\dot{H}}}{d\tau} = 0, \text{ но } \frac{dc_{\dot{H}}}{d\tau} = k_3c_{C_2H_5} - k_4c_{\dot{H}}c_{C_2H_6},$$

$$c_{\dot{H}} = \frac{k_3c_{C_2H_5}}{k_4c_{C_2H_6}}.$$

$$\frac{dc_{C_2H_5}}{d\tau} = 0,$$

$$\text{но } \frac{dc_{C_2H_5}}{d\tau} = k_2c_{\dot{C}H_3}c_{C_2H_6} - k_3c_{C_2H_5} + k_4c_{\dot{H}}c_{C_2H_6} - 2k_5c_{C_2H_5}^2.$$

Это уравнение можно преобразовать, подставив в него выраженную ранее концентрацию активного водорода:

$$\frac{dc_{C_2H_5}}{d\tau} = k_2c_{\dot{C}H_3}c_{C_2H_6} - 2k_5c_{C_2H_5}^2.$$

$$\text{Следовательно, } c_{C_2H_5} = \left(\frac{k_2c_{\dot{C}H_3}c_{C_2H_6}}{2k_5} \right)^{1/2}.$$

$$c_{C_2H_5} = \left(\frac{k_1c_{C_2H_6}}{k_5} \right)^{1/2}.$$

$$c_{\dot{H}} = \frac{k_3 \left(\frac{k_1c_{C_2H_6}}{k_5} \right)^{1/2}}{k_4c_{C_2H_6}} = \frac{k_3}{k_4} \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} c_{C_2H_6}^{-1/2}.$$

Скорость процесса можно выразить через скорость накопления водорода или через скорость накопления этилена. Кинетическое уравнение скорости накопления водорода будет иметь вид:

$$\frac{dc_{\text{H}_2}}{d\tau} = k_4 c_{\text{H}^\bullet} c_{\text{C}_2\text{H}_6}.$$

$$\frac{dc_{\text{H}_2}}{d\tau} = k_4 \frac{k_3}{k_4} \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} c_{\text{C}_2\text{H}_6}^{-1/2} c_{\text{C}_2\text{H}_6} = k_3 \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} c_{\text{C}_2\text{H}_6}^{1/2}.$$

Частный порядок реакции по этану равен 0,5. Эффективная константа скорости будет равна $k_3 \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} = k^{\text{эф}}$.

Кинетическое уравнение скорости накопления этилена:

$$\frac{dc_{\text{C}_2\text{H}_4}}{d\tau} = k_3 c_{\text{C}_2\text{H}_5^\bullet};$$

$$\frac{dc_{\text{C}_2\text{H}_4}}{d\tau} = k_3 \left(\frac{k_1 c_{\text{C}_2\text{H}_6}}{k_5} \right)^{1/2}.$$

Частный порядок реакции по этану равен 0,5. Эффективная константа скорости будет равна $k_3 \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} = k^{\text{эф}}$.

Если рассмотреть другую стадию обрыва цепи, то, несмотря на то, что изменится всего лишь одна стадия в механизме, существенно изменятся все соотношения.

1. $\text{C}_2\text{H}_6 \xrightarrow{k_1} 2\dot{\text{C}}\text{H}_3.$
2. $\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_6 \xrightarrow{k_2} \dot{\text{C}}\text{H}_4 + \dot{\text{C}}_2\text{H}_5.$
3. $\dot{\text{C}}_2\text{H}_5 \xrightarrow{k_3} \text{C}_2\text{H}_4 + \dot{\text{H}}.$
4. $\dot{\text{H}} + \text{C}_2\text{H}_6 \xrightarrow{k_4} \text{H}_2 + \dot{\text{C}}_2\text{H}_5.$
5. $\dot{\text{H}} + \dot{\text{H}} \xrightarrow{k_5} \text{H}_2.$

Так изменится выражение для кинетического уравнения скорости накопления водорода:

$$\frac{dc_{\text{H}_2}}{d\tau} = k_4 c_{\text{H}^\bullet} c_{\text{C}_2\text{H}_6} + k_5 c_{\text{H}^\bullet}^2.$$

Кроме того, изменится уравнение квазистационарного приближения для

активного водорода $\frac{dc_{H\cdot}}{d\tau}$:

$$\frac{dc_{H\cdot}}{d\tau} = k_3 c_{C_2H_5} - k_4 c_{H\cdot} c_{C_2H_6} - 2k_5 c_{H\cdot}^2 = 0.$$

А значит, изменится и выражение концентрации активного водорода:

$$c_{H\cdot} = \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} c_{C_2H_6}^{1/2}.$$

Подстановка выражения концентрации активного водорода в кинетическое уравнение даст иное выражение уравнения скорости накопления водорода:

$$\frac{dc_{H_2}}{d\tau} = k_4 \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} c_{C_2H_6}^{3/2}.$$

Значит, частный порядок реакции по этану будет равен 3/2, а эффективная константа скорости реакции —

$$k_4 \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} = k^{\text{эф}}.$$

Если рассмотреть кинетическое уравнение как скорость накопления этилена

$$\frac{dc_{C_2H_4}}{d\tau} = k_3 c_{C_2H_5},$$

то при смене стадии обрыва цепи получим такие выражения:

$$\frac{dc_{C_2H_5}}{d\tau} = k_2 c_{CH_3} c_{C_2H_6} - k_3 c_{C_2H_5} + k_4 c_{H\cdot} c_{C_2H_6} = 0;$$

$$c_{CH_3} = 2 \frac{k_1}{k_2}; \quad c_{H\cdot} = \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} c_{C_2H_6}^{1/2};$$

$$c_{C_2H_5} = \frac{k_2 c_{CH_3} c_{C_2H_6} + k_4 c_{H\cdot} c_{C_2H_6}}{k_3};$$

$$c_{\text{C}_2\text{H}_5} = \frac{2k_1 c_{\text{C}_2\text{H}_6} + k_4 c_{\text{C}_2\text{H}_6} \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} c_{\text{C}_2\text{H}_6}^{1/2}}{k_3}.$$

Формально можно подставить последнее выражение в кинетическое уравнение и получить следующее соотношение:

$$\frac{dc_{\text{C}_2\text{H}_4}}{d\tau} = 2k_1 c_{\text{C}_2\text{H}_6} + k_4 c_{\text{C}_2\text{H}_6} \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} c_{\text{C}_2\text{H}_6}^{1/2}.$$

Но, проанализировав значения величин энергии активации, которые приведены ранее для каждой стадии, можно сделать такой вывод: стадия 1 будет вносить незначительный вклад в скорость процесса, так как на ней наблюдается самая большая величина энергии активации. Поэтому кинетическое уравнение можно представить в виде:

$$\frac{dc_{\text{C}_2\text{H}_4}}{d\tau} = k_4 \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} c_{\text{C}_2\text{H}_6}^{3/2}.$$

Видно, что при изменении механизма меняется не только порядок реакции по этану, но и выражение эффективной константы скорости. Это, кстати, может косвенно помочь подтвердить какой-либо из предполагаемых механизмов, если известны, например, величины констант скоростей или энергии активации каждой из стадий.

Задачи для самостоятельного решения

Задача 6.1

Для объяснения суммарной реакции $A_2 + B_2 \rightarrow 2AB$ предложено два механизма. Выведите по каждому из них выражение для скорости накопления АВ. Известно, что первая стадия в каждом механизме самая медленная. Проанализируйте полученное уравнение и ответьте, какой из этих механизмов соответствует экспериментальному уравнению скорости образования АВ, если известны дополнительные данные (табл. 6.3).

Данные для задачи 6.1

Вариант	Механизм 1	Механизм 2	Дополнительные данные
1	$A_2 \xrightarrow{k_1} 2A$ $A + B_2 \xrightarrow{k_2} AB + B$ $A + B \xrightarrow{k_3} AB$	$A_2 \xrightarrow{k_1} 2A$ $2A \xrightarrow{k_{-1}} A_2$ $B_2 \xrightarrow{k_2} 2B$ $A + B \xrightarrow{k_3} AB$	Найдено, что порядок по A_2 равен нулю
2	$A_2 \xrightarrow{k_1} 2A$ $2A \xrightarrow{k_{-1}} A_2$ $B_2 \xrightarrow{k_2} 2B$ $A + B \xrightarrow{k_3} AB$	$A_2 \xrightarrow{k_1} 2A$ $A + B_2 \xrightarrow{k_2} AB + B$ $A + B \xrightarrow{k_3} AB$	Найдено, что порядок по B_2 равен нулю
3	$A_2 \xrightarrow{k_1} 2A$ $A + B_2 \xrightarrow{k_2} AB + B$ $A + B \xrightarrow{k_3} AB$	$A_2 \xrightarrow{k_1} 2A$ $2A \xrightarrow{k_{-1}} A_2$ $B_2 \xrightarrow{k_2} 2B$ $A + B \xrightarrow{k_3} AB$	Найдено, что порядок по A_2 равен единице
4	$A_2 \xrightarrow{k_1} 2A$ $2A \xrightarrow{k_{-1}} A_2$ $B_2 \xrightarrow{k_2} 2B$ $A + B \xrightarrow{k_3} AB$	$A_2 \xrightarrow{k_1} 2A$ $A + B_2 \xrightarrow{k_2} AB + B$ $A + B \xrightarrow{k_3} AB$	Найдено, что порядок по B_2 равен единице
5	$A_2 \xrightarrow{k_1} 2A$ $A + B_2 \xrightarrow{k_2} AB + B$ $A + B \xrightarrow{k_3} AB$	$A_2 + B_2 \xrightarrow{k_1} A_2B_2$ $A_2B_2 \xrightarrow{k_2} 2AB$	Найдено, что порядок по B_2 равен нулю
6	$A_2 + B_2 \xrightarrow{k_1} A_2B_2$ $A_2B_2 \xrightarrow{k_2} 2AB$	$A_2 \xrightarrow{k_1} 2A$ $A + B_2 \xrightarrow{k_2} AB + B$ $A + B \xrightarrow{k_3} AB$	Найдено, что порядок по B_2 равен единице
7	$A_2 \xrightarrow{k_1} 2A$ $A + B_2 \xrightarrow{k_2} AB + B$ $A + B \xrightarrow{k_3} AB$	$A_2 + B_2 \xrightarrow{k_1} A_2B_2$ $A_2B_2 \xrightarrow{k_2} 2AB$	Найдено, что общий порядок реакции равен единице
8	$A_2 + B_2 \xrightarrow{k_1} A_2B_2$ $A_2B_2 \xrightarrow{k_2} 2AB$	$A_2 \xrightarrow{k_1} 2A$ $A + B_2 \xrightarrow{k_2} AB + B$ $A + B \xrightarrow{k_3} AB$	Найдено, что общий порядок реакции равен двум

Вариант	Механизм 1	Механизм 2	Дополнительные данные
9	$A_2 \xrightarrow{k_1} 2A$ $2A \xrightarrow{k_{-1}} A_2$ $B_2 \xrightarrow{k_2} 2B$ $A + B \xrightarrow{k_3} AB$	$A_2 + B_2 \xrightarrow{k_1} A_2B_2$ $A_2B_2 \xrightarrow{k_2} 2AB$	Найдено, что порядок по A_2 равен нулю
10	$A_2 + B_2 \xrightarrow{k_1} A_2B_2$ $A_2B_2 \xrightarrow{k_2} 2AB$	$A_2 \xrightarrow{k_1} 2A$ $2A \xrightarrow{k_{-1}} A_2$ $B_2 \xrightarrow{k_2} 2B$ $A + B \xrightarrow{k_3} AB$	Найдено, что порядок по A_2 равен единице
11	$A_2 \xrightarrow{k_1} 2A$ $2A \xrightarrow{k_{-1}} A_2$ $B_2 \xrightarrow{k_2} 2B$ $A + B \xrightarrow{k_3} AB$	$A_2 + B_2 \xrightarrow{k_1} A_2B_2$ $A_2B_2 \xrightarrow{k_2} 2AB$	Найдено, что общий порядок реакции равен единице
12	$A_2 + B_2 \xrightarrow{k_1} A_2B_2$ $A_2B_2 \xrightarrow{k_2} 2AB$	$A_2 \xrightarrow{k_1} 2A$ $2A \xrightarrow{k_{-1}} A_2$ $B_2 \xrightarrow{k_2} 2B$ $A + B \xrightarrow{k_3} AB$	Найдено, что общий порядок реакции равен двум

Задача 6.2

Для описания пиролиза этана предложены несколько механизмов. Они отличаются друг от друга природой последней стадии. Выберите, какой из двух предложенных механизмов (табл. 6.4) наблюдается при условиях опыта в исследуемой реакции. К интермедиатам можно применить принцип квазистационарных концентраций. Выбор нужно сделать по совпадению эмпирически полученной энергии активации процесса с энергией активации суммарного процесса, рассчитанной исходя из механизма по энергиям активации отдельных стадий. Значения энергии активации отдельных стадий взять из табл. 6.2. В механизме, где в последней стадии при обрыве цепи снова образуется этан, рекомендуется пренебречь скоростью первой стадии (в уравнениях, где эта скорость находится в алгебраической сумме).

Данные для задачи 6.2

Вариант	Опытная энергия активации, кДж/моль	Механизм 1	Механизм 2
1	205,2	<ol style="list-style-type: none"> $C_2H_6 \xrightarrow{k_1} 2\dot{C}H_3$ $\dot{C}H_3 + C_2H_6 \xrightarrow{k_2} CH_4 + \dot{C}_2H_5$ $\dot{C}_2H_5 \xrightarrow{k_3} C_2H_4 + \dot{H}$ $\dot{H} + C_2H_6 \xrightarrow{k_4} H_2 + \dot{C}_2H_5$ $\dot{C}H_3 + \dot{C}_2H_5 \xrightarrow{k_5} C_3H_8$ 	<ol style="list-style-type: none"> $C_2H_6 \xrightarrow{k_1} 2\dot{C}H_3$ $\dot{C}H_3 + C_2H_6 \xrightarrow{k_2} CH_4 + \dot{C}_2H_5$ $\dot{C}_2H_5 \xrightarrow{k_3} C_2H_4 + \dot{H}$ $\dot{H} + C_2H_6 \xrightarrow{k_4} H_2 + \dot{C}_2H_5$ $\dot{C}_2H_5 + \dot{C}_2H_5 \xrightarrow{k_5} C_4H_{10}$
2	283,9	<ol style="list-style-type: none"> $C_2H_6 \xrightarrow{k_1} 2\dot{C}H_3$ $\dot{C}H_3 + C_2H_6 \xrightarrow{k_2} CH_4 + \dot{C}_2H_5$ $\dot{C}_2H_5 \xrightarrow{k_3} C_2H_4 + \dot{H}$ $\dot{H} + C_2H_6 \xrightarrow{k_4} H_2 + \dot{C}_2H_5$ $\dot{H} + \dot{C}_2H_5 \xrightarrow{k_5} C_2H_6$ 	<ol style="list-style-type: none"> $C_2H_6 \xrightarrow{k_1} 2\dot{C}H_3$ $\dot{C}H_3 + C_2H_6 \xrightarrow{k_2} CH_4 + \dot{C}_2H_5$ $\dot{C}_2H_5 \xrightarrow{k_3} C_2H_4 + \dot{H}$ $\dot{H} + C_2H_6 \xrightarrow{k_4} H_2 + \dot{C}_2H_5$ $\dot{H} + \dot{H} + M \xrightarrow{k_5} H_2 + M$
3	342,8	<ol style="list-style-type: none"> $C_2H_6 \xrightarrow{k_1} 2\dot{C}H_3$ $\dot{C}H_3 + C_2H_6 \xrightarrow{k_2} CH_4 + \dot{C}_2H_5$ $\dot{C}_2H_5 \xrightarrow{k_3} C_2H_4 + \dot{H}$ $\dot{H} + C_2H_6 \xrightarrow{k_4} H_2 + \dot{C}_2H_5$ $\dot{H} + \dot{H} + M \xrightarrow{k_5} H_2 + M$ 	<ol style="list-style-type: none"> $C_2H_6 \xrightarrow{k_1} 2\dot{C}H_3$ $\dot{C}H_3 + C_2H_6 \xrightarrow{k_2} CH_4 + \dot{C}_2H_5$ $\dot{C}_2H_5 \xrightarrow{k_3} C_2H_4 + \dot{H}$ $\dot{H} + C_2H_6 \xrightarrow{k_4} H_2 + \dot{C}_2H_5$ $\dot{C}_2H_5 + \dot{C}_2H_5 \xrightarrow{k_5} C_4H_{10}$

Вариант	Опытная энергия активации, кДж/моль	Механизм 1	Механизм 2
4	225,15	<ol style="list-style-type: none"> 1. $C_2H_6 \xrightarrow{k_1} 2\dot{C}H_3$ 2. $\dot{C}H_3 + C_2H_6 \xrightarrow{k_2} CH_4 + \dot{C}_2H_5$ 3. $\dot{C}_2H_5 \xrightarrow{k_3} C_2H_4 + \dot{H}$ 4. $\dot{H} + C_2H_6 \xrightarrow{k_4} H_2 + \dot{C}_2H_5$ 5. $\dot{H} + \dot{H} + M \xrightarrow{k_5} H_2 + M$ 	<ol style="list-style-type: none"> 1. $C_2H_6 \xrightarrow{k_1} 2\dot{C}H_3$ 2. $\dot{C}H_3 + C_2H_6 \xrightarrow{k_2} CH_4 + \dot{C}_2H_5$ 3. $\dot{C}_2H_5 \xrightarrow{k_3} C_2H_4 + \dot{H}$ 4. $\dot{H} + C_2H_6 \xrightarrow{k_4} H_2 + \dot{C}_2H_5$ 5. $\dot{C}H_3 + \dot{C}_2H_5 \xrightarrow{k_5} C_3H_8$
5	342,8	<ol style="list-style-type: none"> 1. $C_2H_6 \xrightarrow{k_1} 2\dot{C}H_3$ 2. $\dot{C}H_3 + C_2H_6 \xrightarrow{k_2} CH_4 + \dot{C}_2H_5$ 3. $\dot{C}_2H_5 \xrightarrow{k_3} C_2H_4 + \dot{H}$ 4. $\dot{H} + C_2H_6 \xrightarrow{k_4} H_2 + \dot{C}_2H_5$ 5. $\dot{C}_2H_5 + \dot{C}_2H_5 \xrightarrow{k_5} C_4H_{10}$ 	<ol style="list-style-type: none"> 1. $C_2H_6 \xrightarrow{k_1} 2\dot{C}H_3$ 2. $\dot{C}H_3 + C_2H_6 \xrightarrow{k_2} CH_4 + \dot{C}_2H_5$ 3. $\dot{C}_2H_5 \xrightarrow{k_3} C_2H_4 + \dot{H}$ 4. $\dot{H} + C_2H_6 \xrightarrow{k_4} H_2 + \dot{C}_2H_5$ 5. $\dot{H} + \dot{H} + M \xrightarrow{k_5} H_2 + M$
6	283,95	<ol style="list-style-type: none"> 1. $C_2H_6 \xrightarrow{k_1} 2\dot{C}H_3$ 2. $\dot{C}H_3 + C_2H_6 \xrightarrow{k_2} CH_4 + \dot{C}_2H_5$ 3. $\dot{C}_2H_5 \xrightarrow{k_3} C_2H_4 + \dot{H}$ 4. $\dot{H} + C_2H_6 \xrightarrow{k_4} H_2 + \dot{C}_2H_5$ 5. $\dot{H} + \dot{C}_2H_5 \xrightarrow{k_5} C_2H_6$ 	<ol style="list-style-type: none"> 1. $C_2H_6 \xrightarrow{k_1} 2\dot{C}H_3$ 2. $\dot{C}H_3 + C_2H_6 \xrightarrow{k_2} CH_4 + \dot{C}_2H_5$ 3. $\dot{C}_2H_5 \xrightarrow{k_3} C_2H_4 + \dot{H}$ 4. $\dot{H} + C_2H_6 \xrightarrow{k_4} H_2 + \dot{C}_2H_5$ 5. $\dot{C}H_3 + \dot{C}_2H_5 \xrightarrow{k_5} C_3H_8$

Вариант	Опытная энергия активации, кДж/моль	Механизм 1	Механизм 2
7	284	<ol style="list-style-type: none"> 1. $C_2H_6 \xrightarrow{k_1} 2\dot{C}H_3$ 2. $\dot{C}H_3 + C_2H_6 \xrightarrow{k_2} CH_4 + \dot{C}_2H_5$ 3. $\dot{C}_2H_5 \xrightarrow{k_3} C_2H_4 + \dot{H}$ 4. $\dot{H} + C_2H_6 \xrightarrow{k_4} H_2 + \dot{C}_2H_5$ 5. $\dot{H} + M \xrightarrow{k_5} H_2 + M$ 	<ol style="list-style-type: none"> 1. $C_2H_6 \xrightarrow{k_1} 2\dot{C}H_3$ 2. $\dot{C}H_3 + C_2H_6 \xrightarrow{k_2} CH_4 + \dot{C}_2H_5$ 3. $\dot{C}_2H_5 \xrightarrow{k_3} C_2H_4 + \dot{H}$ 4. $\dot{H} + C_2H_6 \xrightarrow{k_4} H_2 + \dot{C}_2H_5$ 5. $\dot{H} + \dot{C}_2H_5 \xrightarrow{k_5} C_2H_6$
8	205,2	<ol style="list-style-type: none"> 1. $C_2H_6 \xrightarrow{k_1} 2\dot{C}H_3$ 2. $\dot{C}H_3 + C_2H_6 \xrightarrow{k_2} CH_4 + \dot{C}_2H_5$ 3. $\dot{C}_2H_5 \xrightarrow{k_3} C_2H_4 + \dot{H}$ 4. $\dot{H} + C_2H_6 \xrightarrow{k_4} H_2 + \dot{C}_2H_5$ 5. $\dot{C}_2H_5 + \dot{C}_2H_5 \xrightarrow{k_5} C_4H_{10}$ 	<ol style="list-style-type: none"> 1. $C_2H_6 \xrightarrow{k_1} 2\dot{C}H_3$ 2. $\dot{C}H_3 + C_2H_6 \xrightarrow{k_2} CH_4 + \dot{C}_2H_5$ 3. $\dot{C}_2H_5 \xrightarrow{k_3} C_2H_4 + \dot{H}$ 4. $\dot{H} + C_2H_6 \xrightarrow{k_4} H_2 + \dot{C}_2H_5$ 5. $\dot{C}H_3 + \dot{C}_2H_5 \xrightarrow{k_5} C_3H_8$
9	342,8	<ol style="list-style-type: none"> 1. $C_2H_6 \xrightarrow{k_1} 2\dot{C}H_3$ 2. $\dot{C}H_3 + C_2H_6 \xrightarrow{k_2} CH_4 + \dot{C}_2H_5$ 3. $\dot{C}_2H_5 \xrightarrow{k_3} C_2H_4 + \dot{H}$ 4. $\dot{H} + C_2H_6 \xrightarrow{k_4} H_2 + \dot{C}_2H_5$ 5. $\dot{C}_2H_5 + \dot{C}_2H_5 \xrightarrow{k_5} C_4H_{10}$ 	<ol style="list-style-type: none"> 1. $C_2H_6 \xrightarrow{k_1} 2\dot{C}H_3$ 2. $\dot{C}H_3 + C_2H_6 \xrightarrow{k_2} CH_4 + \dot{C}_2H_5$ 3. $\dot{C}_2H_5 \xrightarrow{k_3} C_2H_4 + \dot{H}$ 4. $\dot{H} + C_2H_6 \xrightarrow{k_4} H_2 + \dot{C}_2H_5$ 5. $\dot{H} + \dot{C}_2H_5 \xrightarrow{k_5} C_2H_6$

Вариант	Опытная энергия активации, кДж/моль	Механизм 1	Механизм 2
10	284	<ol style="list-style-type: none"> 1. $C_2H_6 \xrightarrow{k_1} 2\dot{C}H_3$ 2. $\dot{C}H_3 + C_2H_6 \xrightarrow{k_2} CH_4 + \dot{C}_2H_5$ 3. $\dot{C}_2H_5 \xrightarrow{k_3} C_2H_4 + \dot{H}$ 4. $\dot{H} + C_2H_6 \xrightarrow{k_4} H_2 + \dot{C}_2H_5$ 5. $\dot{H} + \dot{C}_2H_5 \xrightarrow{k_5} C_2H_6$ 	<ol style="list-style-type: none"> 1. $C_2H_6 \xrightarrow{k_1} 2\dot{C}H_3$ 2. $\dot{C}H_3 + C_2H_6 \xrightarrow{k_2} CH_4 + \dot{C}_2H_5$ 3. $\dot{C}_2H_5 \xrightarrow{k_3} C_2H_4 + \dot{H}$ 4. $\dot{H} + C_2H_6 \xrightarrow{k_4} H_2 + \dot{C}_2H_5$ 5. $\dot{C}_2H_5 + \dot{C}_2H_5 \xrightarrow{k_5} C_4H_{10}$
11	225,15	<ol style="list-style-type: none"> 1. $C_2H_6 \xrightarrow{k_1} 2\dot{C}H_3$ 2. $\dot{C}H_3 + C_2H_6 \xrightarrow{k_2} CH_4 + \dot{C}_2H_5$ 3. $\dot{C}_2H_5 \xrightarrow{k_3} C_2H_4 + \dot{H}$ 4. $\dot{H} + C_2H_6 \xrightarrow{k_4} H_2 + \dot{C}_2H_5$ 5. $\dot{H} + \dot{H} + M \xrightarrow{k_5} H_2 + M$ 	<ol style="list-style-type: none"> 1. $C_2H_6 \xrightarrow{k_1} 2\dot{C}H_3$ 2. $\dot{C}H_3 + C_2H_6 \xrightarrow{k_2} CH_4 + \dot{C}_2H_5$ 3. $\dot{C}_2H_5 \xrightarrow{k_3} C_2H_4 + \dot{H}$ 4. $\dot{H} + C_2H_6 \xrightarrow{k_4} H_2 + \dot{C}_2H_5$ 5. $\dot{H} + \dot{C}_2H_5 \xrightarrow{k_5} C_2H_6$
12	205,2	<ol style="list-style-type: none"> 1. $C_2H_6 \xrightarrow{k_1} 2\dot{C}H_3$ 2. $\dot{C}H_3 + C_2H_6 \xrightarrow{k_2} CH_4 + \dot{C}_2H_5$ 3. $\dot{C}_2H_5 \xrightarrow{k_3} C_2H_4 + \dot{H}$ 4. $\dot{H} + C_2H_6 \xrightarrow{k_4} H_2 + \dot{C}_2H_5$ 5. $\dot{C}H_3 + \dot{C}_2H_5 \xrightarrow{k_5} C_3H_8$ 	<ol style="list-style-type: none"> 1. $C_2H_6 \xrightarrow{k_1} 2\dot{C}H_3$ 2. $\dot{C}H_3 + C_2H_6 \xrightarrow{k_2} CH_4 + \dot{C}_2H_5$ 3. $\dot{C}_2H_5 \xrightarrow{k_3} C_2H_4 + \dot{H}$ 4. $\dot{H} + C_2H_6 \xrightarrow{k_4} H_2 + \dot{C}_2H_5$ 5. $\dot{C}_2H_5 + \dot{C}_2H_5 \xrightarrow{k_5} C_4H_{10}$

7. КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ В РАСТВОРАХ

Основные теоретические положения

Особенности кинетики реакций в растворах

При протекании химической реакции в жидком растворе следует отметить, что на скорость реакции влияют не только концентрация реагентов и температура (как это в основном было в газовых реакциях), но и природа растворителя. Если какая-либо реакция может протекать и в растворе, и в газовой фазе, то удобно сравнивать энергии активации этих реакций. Иногда зависимость натурального логарифма константы скорости от обратной температуры для газовой среды и жидкофазной среды укладываются на одну прямую линию, как это наблюдается в случае реакции распада дийодэтана в газовой фазе и в растворе (рис. 7.1). Но в большинстве случаев у реакций, протекающих и в газовой фазе, и в растворе, величины энергии активации различны.

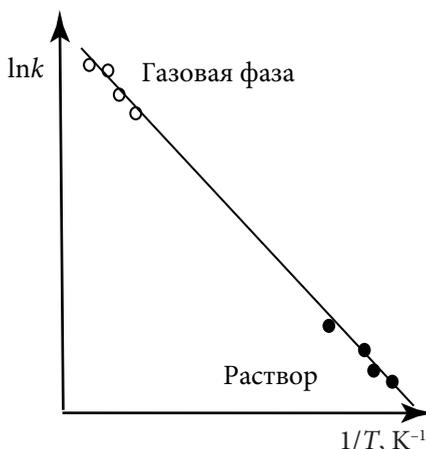


Рис. 7.1. Зависимость натурального логарифма константы скорости реакции от обратной температуры

Для того, чтобы сравнить константы скоростей реакции в различных средах, нужно знать коэффициенты активности участников реакции в этих средах. Известно, что коэффициент активности иона в жидком растворе можно найти по уравнению:

$$\gamma_i^N = \frac{a_i}{N_i^{\text{ж}}},$$

где a_i — активность иона вида i ; $N_i^{\text{ж}}$ — мольная доля иона в жидкой фазе.

Уравнение теории активированного комплекса можно применить и к реакциям, протекающим в конденсированной фазе — в растворе. Входящая в это уравнение константа равновесия является концентрационной, и связь ее с термодинамической константой равновесия определяется уравнением:

$$K^{\text{z},a} = K^{\text{z},c} \frac{\gamma^{\ddagger}}{\gamma_A \gamma_B}.$$

Кинетика реакций в растворах имеет свои особенности. Молекулы реагента, например, в конденсированной жидкой фазе не могут непосредственно сталкиваться, так как они разделены молекулами растворителя. Поэтому элементарный акт химического взаимодействия в растворах происходит более сложным путем, и обычно для построения какой-либо модели прибегают к квантово-механическим представлениям о взаимодействии молекул. Энтропия активации будет равна сумме внешнего (за счет сольватации) и внутреннего (за счет реакции) вкладов:

$$\Delta S^{\ddagger} = \Delta S_{\text{реак}}^{\ddagger} + \Delta S_{\text{сольв}}^{\ddagger}.$$

Чем сильнее связаны молекулы растворителя, тем больше они ориентированы и тем больше ограничена их свобода. Если активированный комплекс более сильно сольватирован по сравнению с исходными веществами, то энтропия активации будет уменьшаться, и наоборот. Изменение энтропии за счет различия в степени сольватации может компенсировать энтропию активации самой реакции.

Главным фактором, который меняет скорость реакции при смене растворителя, считают влияние сольватации на кинетику процесса. Обычно это объясняется следующими причинами. Свободная энергия иона сильно уменьшается при переходе от газообразного состояния к раствору, а сам переход способствует некоторой стабилизации иона. Перенос ионов в растворителях также сопровождается изменением свободной энергии, которая возрастает при увеличении заряда иона. Чем меньше размер и больше заряд иона, тем сильнее он сольватирован.

При переносе в растворителе незаряженных (но полярных) частиц тоже происходит, пусть в меньшей степени, изменение свободной энергии. Чем выше полярность молекулы, тем чувствительнее она к сольватации.

Но это обычно, а вообще говоря, ион необязательно будет больше подвержен сольватации, чем любая нейтральная молекула. Иногда поверхностный заряд иона может быть меньше, чем поверхностный заряд электронообогащенного или электронодефицитного центра диполя.

Несмотря на многообразие случаев, в которых каждый фактор влияет на скорость реакции по-разному, можно все-таки сделать следующие выводы. Скорость реакции может увеличиваться при переходе в среду с большей сольватирующей способностью: если нейтральные молекулы образуют высокополярный активированный комплекс; если два иона с зарядами одного знака движутся вместе. Тут увеличение скорости происходит за счет концентрации заряда.

Чтобы иметь возможность математически рассмотреть влияние разных факторов на скорость ионных реакций, нужно найти такое свойство растворителя, которое можно связать со скоростью реакции. Обычно в качестве такого свойства используют диэлектрическую проницаемость ϵ . Установлено, что скорость реакции удобно рассматривать как зависимость от функции $1/\epsilon$ или

как зависимость от так называемой функции Кирквуда: $\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1}$.

Уравнение, связывающее константу скорости элементарной реакции между ионами и диэлектрическую проницаемость растворителя, имеет вид:

$$\ln \frac{k}{k_0} = \text{const} \left(\frac{1}{\epsilon} \right),$$

где k и k_0 — константы скорости реакции, соответственно, в среде с диэлектрической проницаемостью ϵ и с бесконечно большой диэлектрической проницаемостью (то есть в отсутствие электростатических сил). Графическое изображение этой зависимости будет представлять собой прямую линию. Считается, что положительный тангенс угла наклона этой кривой указывает на то, что активированный комплекс менее сольватирован, чем реагенты, и наоборот.

Похожее уравнение получается и в теории Кирквуда. Графическое изображение зависимости натурального логарифма константы скорости реакции нитробензола с пиперидином от диэлектрических данных приведено на рис. 7.2:

$$\ln \frac{k}{k_0} = \text{const} \left(\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \right),$$

где k_0 снова характеризует константу скорости реакции в среде с бесконечно большой диэлектрической проницаемостью (то есть в отсутствие электростатических сил).

Кроме диэлектрической проницаемости среды, важными свойствами растворителя являются донорная и акцепторная способности, которые позволяют рассматривать взаимодействия типа «растворенное вещество — растворитель» как кислотно-основные реакции.

Взаимодействие между молекулами растворителя и растворенных веществ может существенно изменить кинетические параметры процесса. На рис. 7.3 приведены кривые потенциальной энергии для реакции, в которой активированный комплекс не сольватирован, а исходные вещества сольватированы (II) или не сольватированы (I).

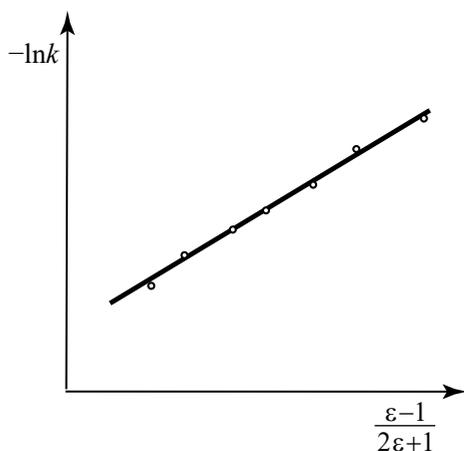


Рис. 7.2. Зависимость натурального логарифма константы скорости реакции нитробензола с пиперидином от диэлектрических данных

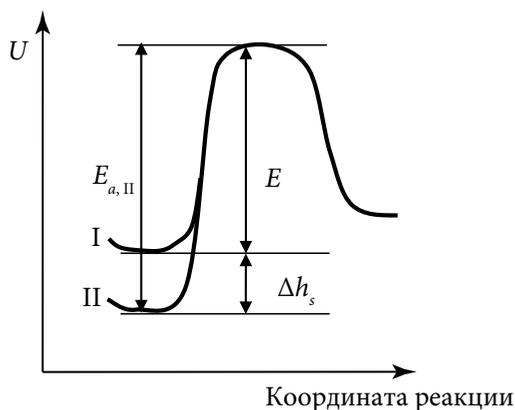


Рис. 7.3. Кривые потенциальной энергии для реакции

Из приведенных данных видно, что сольватация растворителем одного или нескольких реагентов приводит к увеличению энергии активации и замедлению реакции. Ведь если реагирующие вещества окружены оболочкой из молекул растворителя, они не могут сблизиться, чтобы началось образование активированного комплекса, пока хотя бы одна молекула растворителя не отделится от каждой из них. Кстати, энергия, требуемая для удаления воды от ионов, достаточно большая, например, для иона гидроксила она равна 88 кДж/моль.

А на рис. 7.4 приведены кривые потенциальной энергии для реакции, в которой исходные вещества не сольватированы, а активированный комплекс сольватирован (II) или не сольватирован (I).

При сольватации активированного комплекса энергия активации уменьшается (рис. 7.4), и скорость реакции увеличивается. Этим можно объяснить сильную зависимость скорости некоторых реакций от природы растворителя (например, так называемые медленные реакции Меншуткина).

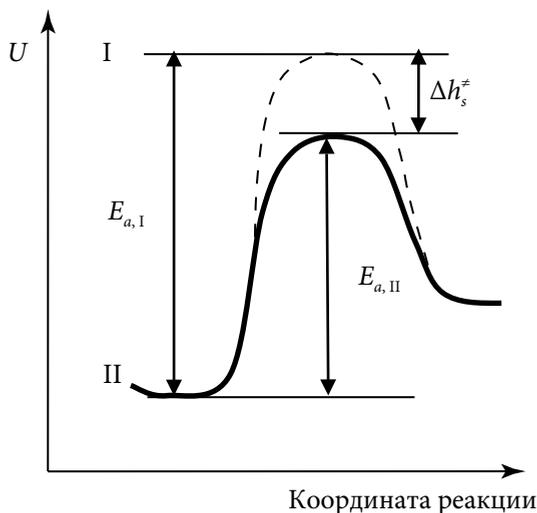


Рис. 7.4. Кривые потенциальной энергии для реакции

Часто считают, что растворитель влияет и на предэкспоненциальный множитель, и на величину энергии активации, но в основном влияние растворителя на скорость реакции происходит через изменение энергии активации.

В настоящее время все реакции подразделяются на гомолитические и гетеролитические. Гомолитические — это такие реакции, в которых исходные вещества, интермедиаты и продукты — незаряженные частицы. Для реакций такого типа характерны низкие значения энергии активации. Раз в гомолитических реакциях участвуют незаряженные частицы, то взаимодействие между молекулами растворителя и молекулами реагирующих веществ слабое, и константа скорости почти не зависит от среды, в которой протекает данная реакция.

Например, реакция димеризации циклопентадиена, протекающая при 50 °С, имеет похожие константы скорости в разных средах (табл. 7.1).

Таблица 7.1

Зависимость константы скорости реакции от среды

Среда	Константа скорости, л/(моль · с)
Газовая фаза	$0,6 \cdot 10^{-5}$
C_2H_5OH	$2 \cdot 10^{-5}$
CH_3COOH	10^{-5}
C_6H_6	10^{-5}

Гетеролитические реакции всегда идут с участием ионов. В большинстве случаев эти реакции осуществляются в полярных растворителях. Можно полагать, что в ходе гетеролитической реакции сольватные оболочки будут претерпевать существенную перестройку, поэтому можно ожидать в таких реакциях сильного влияния среды на скорость реакции.

При изучении кинетики реакции замещения $CH_3I + Cl^- = CH_3Cl + I^-$ опыты проводили в нескольких растворителях при одной и той же температуре. Затем нашли отношение констант скоростей реакции в разных средах к константе скорости реакции в метаноле k/k_{CH_3OH} и получили следующие результаты (табл. 7.2). Анализируя полученные данные, можно отметить, что в случае одной и той же реакции, рассматриваемой при одной и той же температуре, изменение природы растворителя от метанола к $CH_3CON(CH_3)_2$ приводит к изменению скорости реакции практически на семь порядков.

Таблица 7.2

Зависимость отношения констант скоростей от природы среды

Растворитель	k/k_{CH_3OH}
CH_3OH	1
$HCONH_2$	12,5
$HCON(CH_3)_2$	10^6
$CH_3CON(CH_3)_2$	$7,4 \cdot 10^6$

Электролитические эффекты

При исследовании гетеролитических реакций было опытным путем установлено, что скорость реакции зависит от заряда реагирующих ионов и от ионной силы раствора. Ионная сила раствора учитывает все типы ионов, то есть на скорость реакции влияют и такие вещества, которые сами по себе не участвуют в химической реакции. Причем скорость реакции от добавления таких посторонних веществ может и увеличиваться, и уменьшаться. Необходимо было предложить такой механизм гетеролитической реакции, в котором математи-

чески было бы описано влияние всех этих факторов. При этом были сделаны следующие допущения:

1. Считается, что гетеролитическая реакция протекает по сложному механизму с образованием промежуточного соединения:



где z_A, z_B — заряды частиц A и B ; $AB^{(z_A+z_B)}$ — промежуточное соединение, которое в некоторых учебных пособиях рассматривают как активированный комплекс. На первой равновесной стадии константу скорости прямой реакции обозначим k_1 , константу скорости обратной реакции обозначим k_2 .

2. Предполагается, что константы скоростей, характеризующих равновесие, существенно больше по значению, чем константа скорости третьей стадии, то есть $k_1, k_2 \gg k_3$. Последнее допущение, во-первых, характеризует равновесие на первой стадии как подвижное, а во-вторых, указывает на лимитирующую стадию всей реакции.

Охарактеризуем равновесие термодинамической константой химического равновесия, опустив для простоты все заряды ионов:

$$K^a = \frac{a_{AB}[a]}{a_A a_B} = \frac{c_{AB}[c]}{c_A c_B} \cdot \frac{\gamma_{AB}}{\gamma_A \gamma_B},$$

где a_{AB}, a_A, a_B — активности участников равновесия; c_{AB}, c_A, c_B — концентрации реактантов; $\gamma_{AB}, \gamma_A, \gamma_B$ — коэффициенты активности реактантов.

Выразим из этого уравнения концентрацию промежуточного соединения:

$$c_{AB} = K^a c_A c_B \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB}}.$$

Учтя, что лимитирующей стадией является третья, запишем общее уравнение скорости:

$$\frac{dc_D}{d\tau} = k_3 c_{AB} = k_3 K^a \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB}} c_A c_B = k c_A c_B.$$

Получаем, что это реакция второго порядка, причем та эффективная константа скорости, которая записана в конечном выражении, равна

$$k = k_3 K^a \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB}}.$$

Из полученного уравнения следует, что константа скорости реакции зависит от коэффициентов активности всех ионов. Известно, что, в свою очередь, коэффициенты активности зависят от ионной силы раствора.

Если концентрация в растворе очень мала, то есть раствор бесконечно разбавлен, то коэффициенты активности практически равны единице, тогда последнее уравнение трансформируется в

$$k_o = k_3 K^a,$$

где k_o — константа скорости рассматриваемой реакции в случае бесконечно разбавленного раствора.

Преобразуем выражение эффективной константы скорости. Подставим вместо произведения константы третьей стадии на термодинамическую константу равновесия только что введенную величину k_o и прологарифмируем полученное выражение:

$$\lg \frac{k}{k_o} = \lg \gamma_A + \lg \gamma_B - \lg \gamma_{AB}.$$

Если рассматриваемый раствор достаточно разбавлен, то, воспользовавшись предельным законом теории Дебая — Хюккеля, запишем выражения для коэффициентов активности ионов:

$$\lg \gamma_A = -hz_A^2 \sqrt{I}; \quad \lg \gamma_B = -hz_B^2 \sqrt{I}; \quad \lg \gamma_{AB} = -h(z_A + z_B)^2 \sqrt{I}.$$

Теперь получим

$$\lg \frac{k}{k_o} = h\sqrt{I} \left[-z_A^2 - z_B^2 + (z_A + z_B)^2 \right].$$

Дальнейшее преобразование приводит к соотношению

$$\lg \frac{k}{k_o} = 2z_A z_B h \sqrt{I}.$$

Это уравнение называется уравнением Бренстеда. Оно описывает *первичный солевой эффект* и показывает, как скорость химической реакции зависит от заряда частиц и ионной силы раствора. Последняя в том числе зависит от добавок посторонних электролитов.

Проанализируем уравнение Бренстеда для водных растворов при 298 К, в которых коэффициент $h = 0,5$.

Если хотя бы одна из реагирующих частиц не заряжена (то есть ее заряд равен 0), то из уравнения Бренстеда следует, что ионная сила не влияет на величину константы скорости реакции. Ведь тогда получаем, что $z_A z_B = 0$, а это означает, что под логарифмом стоит единица, то есть $k = k_o$.

Произведение $z_A z_B > 0$, а это возможно, если заряды реагирующих ионов одинаковы: или оба положительные, или оба отрицательные. Тогда при добавке соли ионная сила увеличивается, и значит, подлогарифмическое выражение

тоже увеличивается, следовательно, скорость реакции возрастает. Если произведение зарядов реагирующих ионов отрицательное, то с увеличением ионной силы скорость реакции уменьшается. Чем больше заряд частиц, тем круче зависимость логарифма отношения констант скоростей от корня квадратного ионной силы (рис. 7.5).

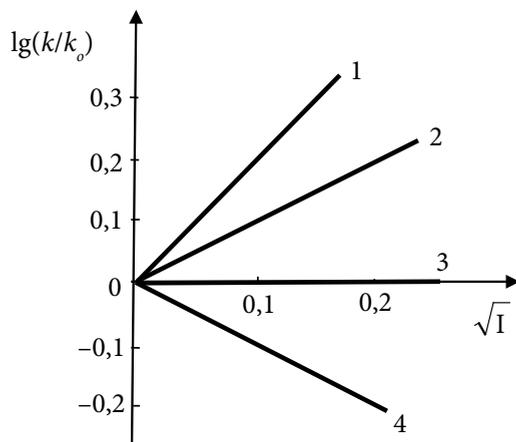


Рис. 7.5. Влияние ионной силы раствора на скорость гетероциклических реакций при различных значениях параметра:

$z_A z_B, z_A z_B = 2$ (линия 1); $z_A z_B = 1$ (линия 2); $z_A z_B = 0$ (линия 3); $z_A z_B = -1$ (линия 4)

Поскольку предельный закон теории Дебая — Хюккеля справедлив только для разбавленных растворов, то и уравнение Бренстеда справедливо до величины $\sqrt{I} = 0,2$.

Интересно также явление, которое получило название *вторичный солевой эффект*: это влияние ионной силы раствора, обусловленное изменением концентрации ионов в растворе при добавлении посторонней соли. Известно, что скорость многих органических реакций зависит от концентрации ионов водорода, которые в этих реакциях играют роль катализатора. Ионы водорода могут образовываться в растворе за счет диссоциации слабого электролита.

Например, рассмотрим такую реакцию, в которой возможна ионизация уксусной кислоты:



Термодинамическая константа равновесия этой реакции имеет вид:

$$K^a = \frac{c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot c_{\text{H}^+}}{c_{\text{CH}_3\text{COOH}} [c]} \cdot \frac{\gamma_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot \gamma_{\text{H}^+}}{\gamma_{\text{CH}_3\text{COOH}}}.$$

Она не зависит от концентрации частиц в растворе. Поскольку молекулы кислоты не заряжены, то можно считать, что $\gamma_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1$.

Если к раствору добавить соль, то изменится ионная сила раствора, а значит, и коэффициент активности иона водорода. Причем с ростом ионной силы коэффициент активности будет уменьшаться. Но при этом константа равновесия останется такой же, и поэтому можно ожидать, что изменится концентрация ионов водорода, а раз ионы водорода катализируют процесс, то увеличится и скорость реакции. Это и есть вторичный солевой эффект.

Примеры решения типовых задач

Пример 7.1

Проведена серия опытов по иодированию ацетона в жидкой среде. В качестве катализаторов использованы кислоты. Тип кислоты, ее константа ионизации K_a и эффективная константа скорости реакции $k^{\text{эф}}$ приведены в таблице. Проверьте справедливость корреляционного соотношения Бренстеда между эффективной константой скорости этой реакции и константой ионизации кислоты-катализатора: $k^{\text{эф}} = \beta K_a^n$, где β и n — коэффициенты корреляционного соотношения. Найдите графически коэффициенты корреляционного соотношения.

Кислота-катализатор	K_a	$k^{\text{эф}}$, дм ³ /(моль · с)
Триметилуксусная	$9,1 \cdot 10^{-6}$	1,7
Гликолевая	$1,54 \cdot 10^{-4}$	8,4
Монохлоруксусная	$1,38 \cdot 10^{-3}$	29
Трихлоруксусная	$2,2 \cdot 10^{-2}$	120

Решение

Прологарифмировав корреляционное соотношение Бренстеда, получим:

$$\lg k^{\text{эф}} = \lg \beta + n \lg K_a.$$

Проверка справедливости корреляционного соотношения Бренстеда может быть осуществлена при графическом построении в координатах $\lg k^{\text{эф}}$, $\lg K_a$. Если все экспериментальные точки расположатся вдоль прямой линии, значит, соотношение справедливо. Далее по угловому коэффициенту легко определить величину n , а через отрезок, отсекаемый на оси координат, величину β .

Переводим данные условия задачи в логарифмический формат и строим графическую зависимость (рис. 7.6).

Кислота-катализатор	K_a	$\lg K_a$	$k^{\text{эф}}$, $\text{дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$	$\lg k^{\text{эф}}$
Триметилуксусная	$9,1 \cdot 10^{-6}$	-5,04	1,7	0,23
Гликолевая	$1,54 \cdot 10^{-4}$	-3,81	8,4	0,92
Монохлоруксусная	$1,38 \cdot 10^{-3}$	-2,86	29	1,46
Трихлоруксусная	$2,2 \cdot 10^{-2}$	-1,66	120	2,08

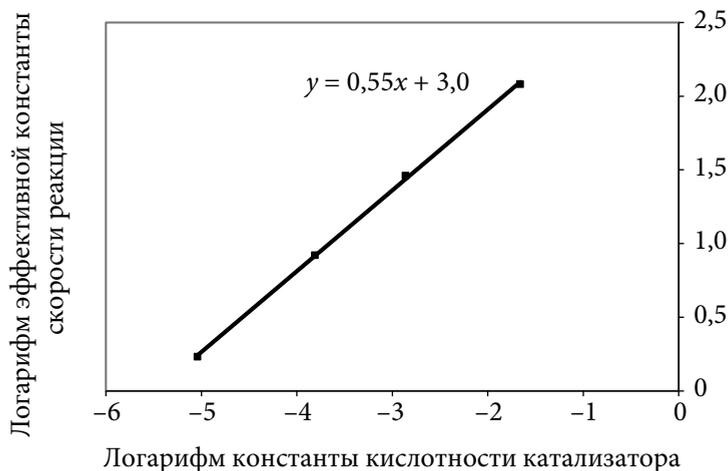


Рис. 7.6. Зависимость логарифма эффективной константы скорости от логарифма константы кислотности катализатора

Поскольку экспериментальные точки расположились по прямой линии, можно сделать вывод о справедливости соотношения Бренстеда для данной каталитической реакции.

Из анализа уравнения линии тренда, приведенного на координатной плоскости рис. 7.6, следует, что $n = 0,55$, а $\beta = 3,0$.

Задачи для самостоятельного решения

Задача 7.1

Реакция иодирования ацетона протекает в жидкой среде. Подтвердите, что между эффективной константой скорости этой реакции $k_{\text{эф}}$ и константой ионизации кислоты-катализатора K_a существует корреляционное соотношение Бренстеда $k_{\text{эф}} = \beta K_a^n$, где β и n — коэффициенты корреляционного соотношения. Определите графически коэффициенты корреляционного соотношения по данным, приведенным в табл. 7.3.

Данные для задачи 7.1

Вариант	Кислота-катализатор	Константа ионизации	Эффективная константа скорости, $\text{дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$
1	Триметилуксусная	$9,1 \cdot 10^{-6}$	1,7
	Гликолевая	$1,54 \cdot 10^{-4}$	8,4
	Монохлоруксусная	$1,38 \cdot 10^{-3}$	29
	Дихлоруксусная	$5,6 \cdot 10^{-2}$	220
2	Пропионовая	$1,34 \cdot 10^{-5}$	1,9
	Гликолевая	$1,54 \cdot 10^{-4}$	8,4
	Нитроуксусная	$5,5 \cdot 10^{-3}$	54
	Дихлоруксусная	$5,6 \cdot 10^{-2}$	220
3	Уксусная	$1,75 \cdot 10^{-5}$	2,4
	Хлорпропионовая	$1,01 \cdot 10^{-4}$	5,9
	Монохлоруксусная	$1,38 \cdot 10^{-3}$	29
	Трихлоруксусная	$2,2 \cdot 10^{-2}$	120
4	Фенилуксусная	$4,88 \cdot 10^{-5}$	3,6
	Гликолевая	$1,54 \cdot 10^{-4}$	8,4
	Монохлоруксусная	$1,38 \cdot 10^{-3}$	29
	Трихлоруксусная	$2,2 \cdot 10^{-2}$	120
5	Хлорпропионовая	$1,01 \cdot 10^{-4}$	5,9
	Монохлоруксусная	$1,38 \cdot 10^{-3}$	29
	Нитроуксусная	$5,5 \cdot 10^{-3}$	54
	Трихлоруксусная	$2,2 \cdot 10^{-2}$	120
6	Гликолевая	$1,54 \cdot 10^{-4}$	8,4
	Нитроуксусная	$5,5 \cdot 10^{-3}$	54
	Трихлоруксусная	$2,2 \cdot 10^{-2}$	120
	Дихлоруксусная	$5,6 \cdot 10^{-2}$	220
7	Монохлоруксусная	$1,38 \cdot 10^{-3}$	29
	Дибромпропионовая	$6,7 \cdot 10^{-3}$	63
	Трихлоруксусная	$2,2 \cdot 10^{-2}$	120
	Дихлоруксусная	$5,6 \cdot 10^{-2}$	220
8	Триметилуксусная	$9,1 \cdot 10^{-6}$	1,7
	Фенилуксусная	$4,88 \cdot 10^{-5}$	3,6
	Гликолевая	$1,54 \cdot 10^{-4}$	8,4
	Монохлоруксусная	$1,38 \cdot 10^{-3}$	29

Продолжение табл. 7.3

Вариант	Кислота-катализатор	Константа ионизации	Эффективная константа скорости, $\text{дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$
9	Пропионовая	$1,34 \cdot 10^{-5}$	1,9
	Хлорпропионовая	$1,01 \cdot 10^{-4}$	5,9
	Монохлоруксусная	$1,38 \cdot 10^{-3}$	29
	Дибромпропионовая	$6,7 \cdot 10^{-3}$	63
10	Пропионовая	$1,34 \cdot 10^{-5}$	1,9
	Фенилуксусная	$4,88 \cdot 10^{-5}$	3,6
	Монохлоруксусная	$1,38 \cdot 10^{-3}$	29
	Трихлоруксусная	$2,2 \cdot 10^{-2}$	120
11	Уксусная	$1,75 \cdot 10^{-5}$	2,4
	Хлорпропионовая	$1,01 \cdot 10^{-4}$	5,9
	Монохлоруксусная	$1,38 \cdot 10^{-3}$	29
	Дибромпропионовая	$6,7 \cdot 10^{-3}$	63
12	Уксусная	$1,75 \cdot 10^{-5}$	2,4
	Гликолевая	$1,54 \cdot 10^{-4}$	8,4
	Монохлоруксусная	$1,38 \cdot 10^{-3}$	29
	Трихлоруксусная	$2,2 \cdot 10^{-2}$	120
13	Фенилуксусная	$4,88 \cdot 10^{-5}$	3,6
	Гликолевая	$1,54 \cdot 10^{-4}$	8,4
	Дибромпропионовая	$6,7 \cdot 10^{-3}$	63
	Дихлоруксусная	$5,6 \cdot 10^{-2}$	220
14	Хлорпропионовая	$1,01 \cdot 10^{-4}$	5,9
	Нитроуксусная	$5,5 \cdot 10^{-3}$	54
	Трихлоруксусная	$2,2 \cdot 10^{-2}$	120
	Дихлоруксусная	$5,6 \cdot 10^{-2}$	220
15	Фенилуксусная	$4,88 \cdot 10^{-5}$	3,6
	Монохлоруксусная	$1,38 \cdot 10^{-3}$	29
	Дибромпропионовая	$6,7 \cdot 10^{-3}$	63
	Дихлоруксусная	$5,6 \cdot 10^{-2}$	220
16	Пропионовая	$1,34 \cdot 10^{-5}$	1,9
	Хлорпропионовая	$1,01 \cdot 10^{-4}$	5,9
	Монохлоруксусная	$1,38 \cdot 10^{-3}$	29
	Дибромпропионовая	$6,7 \cdot 10^{-3}$	63

Окончание табл. 7.3

Вариант	Кислота-катализатор	Константа ионизации	Эффективная константа скорости, $\text{дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$
17	Уксусная	$1,75 \cdot 10^{-5}$	2,4
	Гликолевая	$1,54 \cdot 10^{-4}$	8,4
	Нитроуксусная	$5,5 \cdot 10^{-3}$	54
	Дихлоруксусная	$5,6 \cdot 10^{-2}$	220
18	Фенилуксусная	$4,88 \cdot 10^{-5}$	3,6
	Гликолевая	$1,54 \cdot 10^{-4}$	8,4
	Монохлоруксусная	$1,38 \cdot 10^{-3}$	29
	Дихлоруксусная	$5,6 \cdot 10^{-2}$	220
19	Хлорпропионовая	$1,01 \cdot 10^{-4}$	5,9
	Дибромпропионовая	$6,7 \cdot 10^{-3}$	63
	Трихлоруксусная	$2,2 \cdot 10^{-2}$	120
	Дихлоруксусная	$5,6 \cdot 10^{-2}$	220
20	Триметилуксусная	$9,1 \cdot 10^{-6}$	1,7
	Гликолевая	$1,54 \cdot 10^{-4}$	8,4
	Монохлоруксусная	$1,38 \cdot 10^{-3}$	29
	Трихлоруксусная	$2,2 \cdot 10^{-2}$	120

Критерии получения положительной оценки за решение задачи

В решении задачи обязательно должны содержаться следующие элементы:

- уравнение корреляционного соотношения Бренстеда;
- преобразование этого уравнения к линейному виду;
- обоснование координат графика;
- построение графической зависимости;
- анализ зависимости;
- вычисление коэффициентов соотношения Бренстеда.

8. КИНЕТИКА КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Основные теоретические положения

Влияние водородного показателя рН на скорость реакции можно объяснить, используя предположение о сложном характере химической реакции, протекающей в водном растворе, в которой могут принимать участие ионы гидроксония и гидроксил-ионы. Эти ионы образуют промежуточные соединения с реагентами реакции. Такие промежуточные соединения могут быть в большей или меньшей степени реакционноспособны.

Известно, что активность ферментов — биологических катализаторов часто зависит от величины рН раствора, в котором протекает ферментативная реакция. Установлено, что для каждого фермента существует такое значение рН, при котором его активность в ферментативной реакции максимальна. Сдвиг рН в ту или другую сторону от оптимума рН приводит к снижению активности фермента.

При этом происходит изменение ионизации функциональных групп молекулы белка. Так, в кислой области рН может осуществляться протонирование свободных аминогрупп с образованием NH_3^+ , а в щелочной области шкалы рН возможно отщепление протона от карбоксильных групп и образование COO^- . Это приводит к конформации активного центра. А это, в свою очередь, нарушает характер присоединения субстрата к активному центру, то есть влияет непосредственно на каталитический процесс.

Нельзя также исключить, что кроме влияния на активный центр фермента, величина рН среды может влиять и на сам субстрат, что тоже может изменить сродство субстрата к активному центру и скорость каталитической реакции. При значительном отклонении от оптимального значения рН может происходить денатурация белковой молекулы с полной потерей ферментативной активности. Оптимум значения рН у разных ферментов различный (табл. 8.1).

Оптимальные значения pH для некоторых ферментов

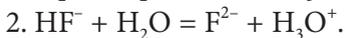
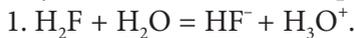
Фермент	pH	Фермент	pH
Пепсин	1,5–2,0	Уреаза	6,8–7,2
Сахараза	4,5	Карбоксипептидаза	7,5
Пируват-карбоксилаза	4,8	Трипсин	6,5–7,5
Энтерокиназа	5,5	Катализа	7,6
Каталаза	6,8–7,0	Химотрипсин	7–8
Фумараза	6,5	Аргиназа	9,5–9,9

Примеры решения типовых задач

Пример 8.1

Ферментативная реакция в водном растворе имеет первый порядок по ферменту, в качестве которого выступает фосфатаза. Сложную формулу фосфатазы можно условно представить в виде H_2F . Известно, что каталитической активностью обладает форма HF^- . Найдите (в диапазоне pH от 4 до 8 с шагом по pH, равным 0,5) оптимум pH для фосфатазы, при котором скорость ферментативной реакции будет максимальной.

Ступенчатая ионизация фермента протекает по реакциям:



Константы ионизации равны $K_1 = 9 \cdot 10^{-6}$; $K_2 = 4 \cdot 10^{-7}$.

Решение

Вывод о влиянии pH на скорость ферментативной реакции можно сделать по начальным скоростям процесса. Формально кинетическое уравнение реакции в этом случае можно записать как

$$w = kc_{H_2F}c_{A,0}^{\beta_A}$$

где $k^{\text{эф}}$ — эффективная константа скорости ферментативной реакции; c_{H_2F} — концентрация фермента; $c_{A,0}$ — начальная концентрация реагента; β_A — частный порядок реакции по реагенту.

Чтобы найти оптимум по pH, нужно найти диапазон pH, в котором концентрация реакционно-способной формы фермента максимальна.

Как указано в условии задачи, реакционно-способной формой фермента является его частично ионизированная форма, то есть если приближенно представить фермент со всеми его остатками аминокислот в форме слабой двухосновной кислоты H_2F , то реакционно-способной будет только форма HF^- .

Концентрация реакционно-способной формы может быть найдена как

$$c_{\text{HF}^-} = \alpha_{\text{HF}^-} c_{\text{H}_2\text{F},0},$$

где α_{HF^-} — долевая концентрация реакционно-способной формы фермента; $c_{\text{H}_2\text{F},0}$ — начальная концентрация фермента.

Суммируя сказанное, можно получить, что для решения задачи нам необходимо построить зависимость:

$$\alpha_{\text{HF}^-} = f(\text{pH}).$$

Долевая концентрация реакционно-способной формы фермента может быть определена по формуле:

$$\alpha_{\text{HF}^-} = \frac{K_1[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + [\text{H}_3\text{O}^+]K_1 + K_1K_2}.$$

Проводим расчеты и строим графическую зависимость.

Вывод: максимальная скорость ферментативной реакции, катализируемой фосфотазой, будет наблюдаться при pH 5,5–6,5.

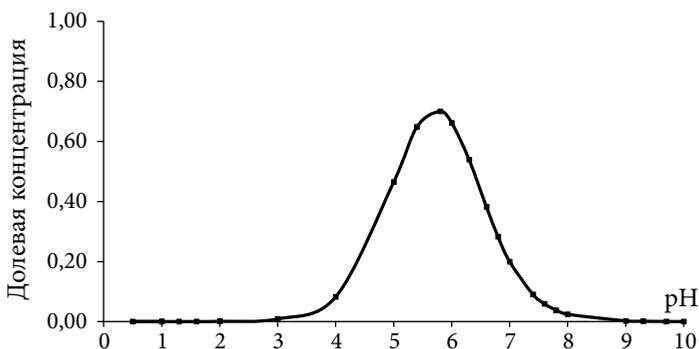


Рис. 8.1. Зависимость долевой концентрации реакционно-способной формы фермента от pH

Задачи для самостоятельного решения

Задача 8.3

Ферментативная реакция в водном растворе имеет первый порядок по ферменту, тип которого указан в табл. 8.2. Приняв условно сложную структуру фермента в виде слабой двухосновной кислоты H_2F и учитывая, что каталити-

ческой активностью обладает форма HF^- , найдите (в диапазоне рН, указанном в табл. 8.2 с шагом по рН, равным 0,5) оптимум рН для фермента, при котором скорость реакции будет максимальной. Константы ступенчатой ионизации фермента приведены в табл. 8.2.

Таблица 8.2

Данные для решения задачи 8.1

Вариант	Фермент	Диапазон рН	K_1	K_2
1	Пепсин	0–4	$8,6 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$
2	Сахараза	2–6	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$
3	Уреаза	5–9	$4 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-8}$
4	Трипсин	8–12	$8 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-9}$
5	Каталаза	6–10	$8 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-8}$
6	Аргиназа	8–12	$1,8 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-11}$
7	Энтерокиназа	4–8	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-7}$

Критерии получения положительной оценки за решение задачи

В решении задачи обязательно должны содержаться следующие элементы:

- кинетическое уравнение реакции;
- уравнение, связывающее эффективную константу скорости с концентрацией фермента;
- уравнение для расчета долевой концентрации реакционно-способной формы фермента;
- построение графической зависимости;
- анализ зависимости;
- вывод об оптимальном значении рН для данного фермента.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Байрамов В. М. Основы химической кинетики и катализа / В. М. Байрамов ; под ред. В. В. Лунина. М. : Академия, 2003. 256 с.

Горшков В. И. Основы физической химии / В. И. Горшков, И. А. Кузнецов. М. : Бинوم. Лаборатория знаний, 2006. 407 с.

Ерёмин В. В. Основы физической химии : Теория и задачи : учеб. пособие для вузов / В. В. Еремин [и др.]. М. : Экзамен, 2005. 480 с.

Краснов К. С. Физическая химия : учеб. для вузов : в 2 кн. / К. С. Краснов [и др.] ; под общ. ред. К. С. Краснова. 2-е изд., перераб. и доп. М. : Высш. шк., 2000. Кн. 1. 512 с.

Макурин Ю. Н. Кинетика сложных реакций : учеб. пособие / Ю. Н. Макурин, Е. И. Степановских, Л. А. Брусницына. Екатеринбург : УГТУ–УПИ, 2008. 50 с.

Романовский Б. В. Основы химической кинетики : учебник / Б. В. Романовский. М. : Экзамен, 2006. 415 с.

Стромберг А. Г. Физическая химия / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко ; под ред. А. Г. Стромберга ; 2-е изд., перераб. и доп. М. : Высш. шк., 2001. 496 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	3
1. Кинетика простых реакций.....	5
Основные теоретические положения.....	5
Скорость реакции.....	5
Кинетические уравнения простых реакций.....	8
Методы определения частных порядков простых и сложных реакций.....	12
Примеры решения типовых задач.....	18
Задачи для самостоятельного решения.....	33
2. Зависимость скорости реакции от температуры.....	65
Основные теоретические положения.....	65
Энергия активации и методы ее определения.....	65
Энергия активации в теории переходного состояния.....	68
Примеры решения типовых задач.....	69
Задачи для самостоятельного решения.....	76
3. Определение параметров кинетического уравнения процесса химического меднения.....	86
Основные теоретические положения.....	86
Типы задач и способы их решения.....	86
О растворах химического меднения.....	87
Задачи для самостоятельного решения.....	88
4. Кинетика сложных реакций.....	94
Основные теоретические положения.....	94
Примеры решения типовых задач.....	98
Задачи для самостоятельного решения.....	108

5. Особенности кинетики быстрых реакций	125
Основные теоретические положения.....	125
Примеры решения типовых задач.....	131
Задачи для самостоятельного решения.....	133
6. Приближенные методы кинетики	136
Основные теоретические положения.....	136
Примеры решения типовых задач.....	138
Задачи для самостоятельного решения.....	148
7. Кинетика реакций в растворах	155
Основные теоретические положения.....	155
Особенности кинетики реакций в растворах.....	155
Электролитические эффекты.....	160
Примеры решения типовых задач.....	164
Задачи для самостоятельного решения.....	165
8. Кинетика каталитических реакций	169
Основные теоретические положения.....	169
Примеры решения типовых задач.....	170
Задачи для самостоятельного решения.....	172
Список рекомендуемой литературы	173

Учебное издание

Степановских Елена Ивановна
Виноградова Татьяна Владимировна
Брусницына Людмила Александровна

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА: РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ

Учебно-методическое пособие

Заведующий редакцией *М. А. Овечкина*
Редактор *Е. В. Березина*
Корректор *Е. В. Березина*
Компьютерная верстка *В. К. Матвеев*

Подписано в печать 25.01.2019 г. Формат 70×10¹/₁₆.
Бумага офсетная. Цифровая печать. Усл. печ. л. 14,19.
Уч.-изд. л. 8,0. Тираж 40 экз. Заказ 2.

Издательство Уральского университета
Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4
Тел.: +7 (343) 389-94-79, 350-43-28
E-mail: rio.marina.ovechkina@mail.ru

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4
Тел.: +7 (343) 358-93-06, 350-58-20, 350-90-13
Факс: +7 (343) 358-93-06
<http://print.urfu.ru>

